

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE

**TRANSFORMACIÓN DE DERIVADOS DE LA
BIOMASA EN COMBUSTIBLES LÍQUIDOS
MEDIANTE PROCESOS DE ALDOLIZACIÓN-
HIDROGENACIÓN CATALÍTICA**

TESIS DOCTORAL

POR

Laura Faba Peón

ENERO 2013



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: TRANSFORMACIÓN DE DERIVADOS DE LA BIOMASA EN COMBUSTIBLES LÍQUIDOS MEDIANTE PROCESOS DE ALDOLIZACIÓN-HIDROGENACIÓN CATALÍTICA	Inglés: TRANSFORMATION OF BIOMASS FEEDSTOCKS INTO LIQUID FUELS BY CATALYTIC ALDOLIZATION-HYDROGENATION PROCESSES
2.- Autor	
Nombre: LAURA FABÁ PEÓN	
Programa de Doctorado: INGENIERÍA DE PROCESOS Y AMBIENTAL (mención de calidad)	
Órgano responsable: DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE	

RESUMEN (en español)

El agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y la concienciación acerca de problemas medioambientales como el efecto invernadero han fomentado el desarrollo de energías alternativas respetuosas con el Medio Ambiente. La obtención de combustibles líquidos destinados al transporte es sensiblemente más compleja que la obtención de electricidad o calor. La biomasa es la única fuente de energía con la capacidad de transformarse en productos competitivos con el diesel o las gasolinas minerales.

Para eliminar los problemas que genera la obtención de estos combustibles mediante las denominadas tecnologías de 1ª generación (competencia por suelo y recursos entre los cultivos energéticos y los destinados a la alimentación), es necesario desarrollar tecnologías más competitivas que utilicen de forma genérica (cualquier residuo lignocelulósico) la biomasa para su transformación en biocombustibles (2ª generación). Los procesos catalíticos son los más prometedores, aunando bajo coste energético y gran flexibilidad de materia prima. Este trabajo aborda la conversión de hemicelulosa en combustible de calidad diesel en 3 etapas catalíticas: hidrogenación-hidrolítica, condensación aldólica e hidrogenación completa.

Para la 1ª etapa se utilizó como materia prima la arabinogalactosa. La hidrogenación hidrolítica es un proceso hasta ahora estudiado para la obtención de alcoholes, produciéndose aldehídos como productos secundarios. Este trabajo, por el contrario, se orienta hacia la deshidratación como reacción principal. Se estudian las condiciones de



operación (temperaturas y tiempos de reacción) y catalizadores para maximizar la selectividad de furfural y 5-hidroximetilfurfural.

Se estudiaron catalizadores microporosos y mesoporosos. Ambos soportes se analizaron en sus formas protonadas y con metales nobles activos en hidrogenación. Los mejores resultados se obtuvieron con H- β -11 y H- β -25, (más de 40 % de selectividad a aldehídos en 4 horas a 185°C y 20 bares de H₂).

Estos compuestos tienen 5 o 6 carbonos, por lo que su hidrogenación total daría lugar a alcanos con un muy bajo índice de octano. Es necesario introducir una etapa en la que se produzcan nuevos enlaces C-C: la condensación aldólica. Se estudió la condensación aldólica entre el furfural y la acetona, obteniendo aductos de entre 8 y 13 C (condensación simple y doble). Se estudiaron diferentes materiales básicos (Mg-Zr, Mg-Al y Ca-Zr), analizando diferentes parámetros de reacción. Los mejores resultados fueron obtenidos con Mg-Zr, con más de un 75 % de selectividad. Se identificó como principal reacción secundaria la autocondensación de la acetona, reacción que se estudió de forma paralela. Los resultados obtenidos fueron relacionados con las propiedades físico-químicas de los catalizadores.

Se detectaron dos puntos críticos en esta reacción: por un lado, los análisis de TPO demostraron la existencia de fenómenos de adsorción de los productos sobre la superficie catalítica (desactivación por ensuciamiento superficial); por otro lado, se observó que un aumento en la basicidad no ofrece la mejora esperada. Para minimizar la adsorción se estudió la condensación en atmósfera reductora, con catalizadores bifuncionales (Pd/Mg-Zr, Pd/Mg-Al y Pd/Ca-Zr). Estos materiales, en presencia de H₂, producen una hidrogenación parcial de los condensados, disminuyendo la adsorción y mejorando la estabilidad. Para una mejor distribución de los centros básicos, el Mg-Zr se soportó sobre materiales carbonosos. La buena dispersión obtenida sobre los grafitos, permite una mejora de los resultados de actividad.

La última etapa es la hidrogenación de los aductos de condensación. Se determinó el metal más activo (con catalizadores de alúmina impregnados en Pd, Pt, Ru y Rh) y la temperatura y presión óptima de reacción. Los mejores resultados se obtuvieron con el Pt, trabajando a 220 °C y 55 bares de H₂. Posteriormente se optimizó el soporte catalítico, obteniéndose una mayor selectividad con Pt/CA.



RESUMEN (en Inglés)

The depletion of petroleum reserves and the growing environmental awareness have encouraged the development of alternative eco-friendly energies. There are efficient technologies for electricity and heat energy from wind, water, etc, but obtaining liquid fuels is considerably more complex. Biomass is the only renewable resource that can be efficiently transformed into liquid fuels.

First generation biofuels have some disadvantages, as socio-economic problems derived from the competition between energy and food crops. Therefore, new and more competitive technologies, using biomass wastes as raw material, must be developed (generally called second generation biofuels). Catalytic processes are considered as the most flexible and energy-efficient. The scope of this work is to transform hemicellulose into biodiesel by a three-step process: hydrolytic-hydrogenation, aldol condensation and deep hydrogenation.

For the first step arabinogalactose was used as raw material. The hydrolytic-hydrogenation was previously studied for obtaining polyalcohols and aldehydes being produced as a side product. In this work, aldehydes are considered as the main product, catalysts and reaction conditions (temperatures and reaction times) were optimized for improving their formation.

Both microporous and mesoporous materials were tested. Both supports were analyzed in their proton and metal-modified (Pt and Ru) forms, best results being obtained with H- β -11 and H- β -25 (selectivities higher than 40 % at 185°C and 20 bar in 5 h). Characterization studies allow determining the main catalyst properties involved in this process.

These resulting compounds have 5-6 carbon atoms, their deep hydrogenation results into alkanes with very low octane index. Consequently, a reaction for C-C bond formation between carbonylic compounds is needed: the aldol condensation. The aqueous-phase aldol condensation between acetone and furfural for obtaining C8 and C13 adducts was deeply studied. After developing an analytic method, the catalytic activity of different basic materials was studied: Mg-Zr, Mg-Al and Ca-Zr, determining the influence of the temperature, initial molar ratios, etc. Best results were obtaining with Mg-Zr, with 1:1 (furfural:acetone) initial ratio at 50°C (obtaining more than 75% final selectivity). Results were correlated to the physic-chemical properties of the



catalysts. Reaction network and kinetic study was also carried out. Acetone self-condensation was identified as the main side reaction and its mechanism was also studied.

Two main aspects of this reaction are critical: the catalyst fouling caused by the adsorption of condensation adducts (revealed in TPO analyses), and the sensitiveness of the reaction to the basic sites distribution. In order to tune minimize the fouling effects, aldol condensation was carried out in reducing atmosphere using bifunctional catalysts (Pd/Mg-Zr, Pd/Mg-Al and Pd/Ca-Zr). These materials, under H₂ atmosphere, produce a partial hydrogenation of condensed adducts, minimizing the adsorption and improving the catalytic stability. In order to tune the basic distribution of the catalysts, Mg-Zr was supported over different carbonaceous materials. Good dispersion obtained with graphites.

Finally, last step studied is the deep hydrogenation of the condensation adducts. First studies were focused on determining the more active metal and the optimal reaction conditions. For accomplishing this purpose, alumina-supported Pd, Pt, Ru catalysts were studied at different temperatures. Best results were obtained with Pt at 220°C and 55 bars of H₂. Next step was the analyses of different supports with acid (zeolites), basic (mixed oxides, graphites) or organic character (activated carbons). Best results were obtained with Pt/AC, with more than 50% of octane after 24 hours. As well as in the previous reactions, results were related to the physical-chemical properties of these materials.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han hecho posible el desarrollo de esta Tesis Doctoral:

A los doctores Eva Díaz y Salvador Ordóñez, directores de esta Tesis, por confiar en mí desde el principio, por su gran apoyo y ayuda.

Al Dr. Tapio Salmi, la Dra. Paivi Mäki-Arvela y todo el grupo de Química Industrial e Ingeniería de la Reacción (Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Åbo Akademi, Finlandia), especialmente a Bright T. Kusema, por su excelente acogida durante los tres meses de estancia, su gran ayuda tanto personal como laboral, gracias a la cual me sentí en casa.

A todos mis compañeros de sala, a los que se han ido y a los que aún están ahí, por crear un ambiente de trabajo excepcional, por prestarse a ayudar en todo antes incluso de pedirlo.

A los demás miembros del Grupo de Investigación y del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, por sus consejos, por los buenos momentos en las comidas y por las sonrisas al encontrarnos en los pasillos, que siempre ayudan.

A todas aquellas personas que, de alguna u otra forma han colaborado con este trabajo: técnicos y profesores de éste y otros departamentos y de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, por su infinita paciencia explicándome todas las dudas que me fueron surgiendo.

A mis amigos, por los buenos momentos pasados juntos y por interesarse una y otra vez por mi trabajo: os agradezco enormemente el esfuerzo que requiere escucharme e intentar entender algo de “este mundo”. Especialmente a Fer, aguantar el último tirón no ha debido ser fácil...

A mi familia, por estar siempre ahí, incondicionalmente. A pesar de que muchas veces parece que pongo otras cosas por delante, sois lo más importante.

A la Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología (FICYT), sin cuya ayuda económica, mediante una beca “Severo Ochoa” y una beca de estancia breve, este trabajo no hubiera sido posible.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes.....	3
1.2. Necesidades de desarrollo de fuentes energéticas alternativas.....	4
1.2.1. Agotamiento de las reservas de combustibles fósiles.....	4
1.2.2. Problemática medioambiental.....	5
1.2.3. Motivaciones socio-económicas.....	7
1.3. La biomasa.....	8
1.3.1. Fracciones de la biomasa.....	8
1.3.1.1. Celulosa.....	9
1.3.1.2. Hemicelulosa.....	9
1.3.1.3. Lignina.....	10
1.3.2. La biomasa com fuente de energía.....	10
1.3.3. Biocombustibles de primera generación.....	12
1.3.4. Biocombustibles de segunda generación.....	12
1.3.5. Métodos de síntesis de combustibles a partir de biomasa.....	14
1.3.5.1. Procesos de gasificación.....	14
1.3.5.2. Procesos de pirólisis y licuefacción.....	16
1.3.5.3. Procesos de hidrólisis.....	17
1.4. Obtención de biocombustibles a partir de biomasa hemicelulósica mediante tratamiento en fase acuosa.....	20
1.4.1. Condensación aldólica.....	22
1.4.1.1. Condensación aldólica en la transformación de biomasa.....	24
1.4.2. Transformación de los aductos de condensación en alcanos lineales.....	26
1.5. Objetivos de la tesis.....	28
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	29
2.1. Técnicas de caracterización de materiales.....	31
2.1.1. Técnicas de adsorción/desorción.....	31
2.1.1.1. Fisorción de N ₂	31
2.1.1.2. Quimisorción de H ₂	34
2.1.2. Difracción de Rayos X.....	35

2.1.3. Análisis químico elemental	37
2.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	37
2.1.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	39
2.1.6. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	39
2.1.7. Métodos a temperatura programada.....	40
2.1.7.1. Desorción a temperatura programada (TPD)	40
2.1.7.2. Oxidación a temperatura programada (TPO)	41
2.1.7.3. Reducción a temperatura programada (TPR).....	42
2.1.8. Mediada de potencial Z: Punto isoelectrico	42
2.1.9. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	43
2.2. Estudios de reacción	43
2.2.1. Equipo experimental.....	43
2.2.2. Procedimiento de operación.....	45
2.2.3. Metodología analítica: etapa hidrogenación-hidrolítica	46
2.2.3.1. Cromatografía de líquidos (HPLC).....	46
2.2.3.2. Carbono orgánico total (TOC).....	46
2.2.4. Metodología analítica: etapas de condensación e hidrogenación	47
2.2.4.1. Cromatografía de gases con detectores de ionización de llama (GC-FID) y espectrometría de masas (GC-MS).....	47
2.2.4.2. Resonancia magnética nuclear (RMN) combinada con fraccionamiento de muestras mediante colector acoplado al HPLC.....	52
3. HIDROGENACIÓN HIDROLÍTICA DE HEMICELULOSAS: OBTENCIÓN DE ALDEHÍDOS (FURFUAL Y 5-HMF).....	55
3.1. Selección y preparación de materiales.....	57
3.1.1. Reactivo.....	57
3.1.2. Catalizadores.....	58
3.2. Caracterización de la materia prima.....	62
3.2.1. Detección de monómeros libres.....	62
3.2.2. Relación hexosa/pentosa.....	63
3.3. Caracterización de los catalizadores.....	63
3.3.1. Fisisorción de nitrógeno.....	63
3.3.2. Difracción de rayos X.....	65
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).....	68
3.3.4. Composición química: EDX e ICP-MS	69

3.3.5. Dispersión metálica.....	71
3.3.5.1. Quimisorción de hidrógeno	71
3.3.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	71
3.3.6. Análisis de acidez: FTIR	73
3.4. Resultados de actividad de catalizadores mesoporosos	75
3.4.1. Estudios de reacción en ausencia de catalizador.....	76
3.4.2. Estudio de la hidrogenación hidrolítica catalizada por MCM-48.....	78
3.4.2.1. Estudios de reacción catalizada por H-MCM-48.....	79
3.4.2.2. Estudio de la reacción en presencia de un catalizador bifuncional: Ru-MCM-48 y Pt-MCM-48	81
3.4.2.3. Mecanismo de reacción	85
3.5. Resultados de reacción con catalizadores microporosos.....	88
3.5.1. Influencia de la acidez del catalizador	88
3.5.2. Catalizadores bifuncionales: influencia de los distintos metales	93
3.5.3. Influencia de la temperatura de reacción.....	98
3.6. Estudio cinético de la hidrogenación hidrolítica.....	100
3.6.1. Cinética química intrínseca	101
3.7. Conclusiones	107
4. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y ACETONA: OPTIMIZACIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y ANALÍTICO	109
4.1. Selección y preparación de materiales	111
4.1.1. Síntesis de los óxidos mixtos.....	112
4.1.1.1. Síntesis de MgO-ZrO ₂	113
4.1.1.2. Síntesis de MgO-Al ₂ O ₃	113
4.1.1.3. Síntesis de CaO-ZrO ₂	114
4.1.2. Síntesis de catalizadores bifuncionales.....	115
4.1.2.1. Síntesis por impregnación en punto isoeléctrico	115
4.1.2.2. Síntesis por impregnación de mojado incipiente	116
4.2. Caracterización de los catalizadores.....	116
4.2.1. Fisorción de nitrógeno.....	117
4.2.2. Difracción de rayos X.....	120
4.2.3. Dispersión metálica.....	123
4.2.3.1. Quimisorción de hidrógeno	123
4.2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	123

4.2.4.	Composición química global y superficial	125
4.2.4.1.	Composición química global: Análisis ICP-MS	125
4.2.4.2.	Composición química superficial: Análisis XPS	126
4.2.5.	Estudio de la acidez/basicidad de los catalizadores	127
4.2.5.1.	Estudio de la basicidad: TPD-CO ₂	127
4.2.5.2.	Estudio de la acidez: TPD-NH ₃	130
4.3.	Estudios de reacción: condensación e hidrogenación en una etapa.....	132
4.3.1.	Estudios de reacción con óxidos mixtos	133
5.	CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y ACETONA SOBRE MATERIALES	
	BÁSICOS	155
5.1.	Estudios previos de reactividad: autocondensación de acetona en fase gaseosa ...	157
5.1.1.	Metodología experimental	158
5.1.2.	Resultados de reacción	159
5.1.3.	Relación de la actividad con las propiedades físico-químicas	163
5.2.	Reactividad en fase líquida de los distintos óxidos mixtos.....	164
5.2.1.	Influencia de la relación inicial de concentración de reactivos	167
5.2.2.	Influencia de la temperatura de reacción.....	171
5.2.3.	Reacciones secundarias	173
5.3.	Estudio de la estabilidad de los catalizadores	175
5.4.	Estudio del mecanismo de reacción en fase líquida.....	177
5.4.1.	Estudio cinético de la condensación aldólica.....	183
5.5.	Modelos de cinética intrínseca considerados.....	183
5.6.	Conclusiones	189
6.	OPTIMIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE	
	FURFURAL Y ACETONA EN FASE ACUOSA: ESTUDIOS EN ATMÓSFERA REDUCTORA	191
6.1.	Catalizadores bifuncionales	193
6.2.	Efecto de la adición de paladio sobre los óxidos mixtos en la actividad catalítica bajo atmósfera inerte.....	194
6.2.1.	Optimización de la relación inicial de furfural – acetona para la condensación aldólica sobre catalizadores bifuncionales	198
6.3.	Modelo cinético	202
6.4.	Efecto de la adición de paladio sobre los óxidos en la actividad catalítica bajo atmósfera inerte	206

6.5.	Consecuencias de la adición de paladio en la estabilidad catalítica.....	208
7.	OPTIMIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE Mg-Zr: CATALIZADORES	
	SOPORTADOS.....	215
7.1.	Catalizadores soportados	217
7.2.	Preparación de materiales.....	219
7.2.1.	Preparación de materiales por impregnación seca	220
7.2.2.	Preparación de materiales por co-precipitación	220
7.3.	Caracterización de los materiales.....	221
7.3.1.	Fisorción de nitrógeno.....	221
7.3.2.	Difracción de rayos X.....	223
7.3.3.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	224
7.3.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	226
7.3.5.	Composición química global: ICP-MS.....	229
7.3.6.	Composición química superficial: XPS	230
7.3.7.	Estudios de basicidad: TPD-CO ₂	232
7.3.8.	Estudios de acidez: TPD-NH ₃	234
7.4.	Actividad catalítica del Mg-Zr soportado en la autocondensación de acetona en fase gaseosa.....	236
7.4.1.	Resultados de actividad	237
7.4.2.	Mecanismo de autocondensación de acetona en fase gas catalizada por MgZr soportado sobre grafisot de alta superficie (HSAG)	243
7.5.	Condensación aldólica de furfural y acetona	250
7.5.1.	Estudio de la dispersión y sus posibles efectos difusionales	254
7.5.2.	Estudio de la influencia de los diferentes soportes gráficos en la estabilidad del catalizador	256
7.5.3.	Mecanismo de reacción y modelo cinético	260
7.6.	Conclusiones	263
8.	HIDROGENACIÓN DE LOS ADUCTOS DE CONDENSACIÓN.....	265
8.1.	Hidrogenación-desoxigenación	267
8.2.	Metodología de reacción.....	270
8.3.	Identificación de los productos de hidrogenación del C8	271
8.4.	Preparación de materiales.....	273

8.4.1. Estudio de la influencia del precursor metálico y el método de impregnación	273
8.4.1.1. Intercambio iónico	273
8.4.1.2. Impregnación seca	274
8.4.2. Estudio de la influencia del precursor metálico y el método de impregnación .	274
8.5. Caracterización de los catalizadores.....	275
8.5.1. Fisisorción de nitrógeno.....	275
8.5.2. Dispersión metálica (XRD).....	279
8.5.3. Dispersión metálica: TEM	281
8.5.4. Carga metálica: ICP-MS.....	286
8.5.5. Estudio de acidez: TPD-NH ₃	287
8.6. Hidrogenación del c8 con catalizadores de metales nobles soportados sobre alúmina	291
8.6.1. Mecanismo de reacción	296
8.6.1.1. Cinética de la reacción catalizada por Pd/Al ₂ O ₃	298
8.6.1.2. Cinética de la reacción catalizada por Pt/Al ₂ O ₃	301
8.7. Optimización del método de preparación del catalizador en la hidrogenación del C8 comercial.....	303
8.8. Hidrogenación de C8 sobre soportes ácidos	306
8.8.1. Estudio de la reutilización del catalizador Pt/CA (II).....	308
8.9. Estudio de la hidrogenación sobre materiales básicos.....	310
8.10. Hidrogenación del C13 comercial	312
8.10.1. Metodología de reacción y análisis de los productos de reacción	313
8.10.2. Resultados de actividad	314
8.10.3. Mecanismo y cinética de hidrogenación del C13	317
8.11. Integración de los procesos de condensación e hidrogenación total en un único reactor.....	318
8.12. Conclusiones.....	320

9. CONCLUSIONS.....	321
10. BIBLIOGRAFÍA	327
ANEXOS.....	343
ANEXO I: ESTIMACIÓN DE LAS POSIBLES RESISTENCIAS DIFUSIONALES.....	345
ANEXO II: LISTA DE SÍMBOLOS.....	353
ANEXO III: PUBLICACIONES.....	354

RESUMEN

Desde la Revolución Industrial del siglo XIX, carbón, petróleo y gas natural se han afianzado como las materias primas a partir de las cuales se genera la mayor parte de la energía utilizada en el mundo desarrollado. El agotamiento de estas reservas y la creciente concienciación acerca de problemas medioambientales como el efecto invernadero, han fomentado el desarrollo de energías alternativas respetuosas con el Medio Ambiente. A partir del Protocolo de Kyoto, se ha establecido numerosa legislación a nivel europeo, nacional y local para regular y fomentar la transición hacia un modelo energético más sostenible e independiente de los combustibles fósiles. Si bien ya existen tecnologías eficientes para obtener electricidad y calor a partir de la energía eólica, hidráulica, etc., la obtención de combustibles líquidos destinados al transporte (sustitutos de gasolinas y gasóleos) es sensiblemente más compleja. La biomasa es la única fuente de energía con la capacidad de transformarse en productos de propiedades y calidad competitiva con el diesel o las gasolinas de fuentes fósiles (capacidad dada por su contenido en carbono).

Actualmente, están implantadas tecnologías de obtención de biodiesel y bioetanol a partir de fracciones muy específicas de ciertas especies de biomasa vegetal. Los combustibles así obtenidos se denominan, genéricamente, biocombustibles de primera generación. Estas tecnologías presentan numerosas desventajas, entre las que destacan la generación de nuevos conflictos socio-económicos por competencia de suelo y recursos entre los cultivos energéticos y los destinados a uso alimentario. Consecuentemente, es necesario el desarrollo de tecnologías más competitivas que utilicen una forma más genérica de la biomasa para su transformación en biocombustibles. Estas tecnologías dan lugar a los denominados biocombustibles de segunda generación, tecnologías que utilizan como materia prima cualquier residuo de biomasa lignocelulósica. Al tratarse de la valorización de un residuo, no supone problemas adicionales de competencia con otras industrias. Dentro de las distintas alternativas para conseguir esto (métodos termoquímicos, bioquímicos, catalíticos), estos últimos se presentan como más prometedores, ya que aúnan un bajo coste energético y una gran flexibilidad en cuanto a la materia prima de partida.

Dentro de este tipo de tecnologías este trabajo aborda un proceso de conversión de hemicelulosa (fracción de la biomasa de menor valor económico) en un combustible de calidad diésel en tres etapas catalíticas: hidrogenación-hidrolítica, condensación aldólica e hidrogenación completa.

Para la primera etapa (hidrogenación-hidrolítica) se utilizó como materia prima la arabinogalactosa, compuesto modelo de la hemicelulosa presente en la madera. La hidrogenación hidrolítica es un proceso hasta ahora estudiado para la obtención de alcoholes derivados de los azúcares de celulosas y hemicelulosas. En esta reacción se producen aldehídos como productos secundarios derivados de la deshidratación de los azúcares. En este trabajo, este proceso se orienta hacia la deshidratación como reacción principal, intentando minimizar la obtención de alcoholes. Se estudian las condiciones de operación (temperaturas y tiempos de reacción) y los catalizadores que permitan maximizar la selectividad de furfural y 5-hidroximetilfurfural (aldehídos de 5 y 6 carbonos derivados de la arabinosa y galactosa).

Se estudiaron catalizadores microporosos (zeolitas beta) y mesoporosos (MCM). Las zeolitas son materiales ácidos ampliamente utilizados en procesos catalíticos, cuya acidez varía en función de la relación Si/Al. Los catalizadores mesoporosos tipo MCM se utilizaron para determinar posibles efectos difusionales (dado el pequeño tamaño de poro de las zeolitas). Ambos soportes se analizaron en sus formas protonadas y con diferentes porcentajes de metales nobles activos en hidrogenación: Pt y Ru. Los mejores resultados se obtuvieron con H- β -11 y H- β -25, superándose el 40 % de selectividad a furfural y 5-HMF en 4 horas de reacción a 185°C y 20 bares de H₂. Los estudios de caracterización permiten determinar las propiedades más influyentes para esta reacción y el estudio de los perfiles de reacción facilitó el desarrollo un mecanismo de reacción y modelo cinético congruente con estos resultados.

Estos compuestos tienen cinco o seis átomos de carbono, por lo que su hidrogenación total daría lugar a alcanos con un muy bajo índice de octano. Es necesario introducir una etapa en la que se produzcan nuevos enlaces carbono-carbono: la condensación aldólica. En este trabajo se estudió en profundidad la condensación aldólica entre el furfural y la acetona, obteniendo aductos de condensación de 8 y 13 carbonos (condensación simple y doble). Tras optimizar el método analítico, se realizó un estudio pormenorizado de diferentes materiales básicos, principalmente óxidos mixtos: Mg-Zr, Mg-Al y Ca-Zr, analizando la influencia de diferentes parámetros de reacción, como la temperatura, diferentes relaciones inicial de reactivos, etc. Los mejores resultados fueron obtenidos con el Mg-Zr, en condiciones iniciales equimolares y a 50 °C, con más de un 75 % de selectividad final a los productos deseados (de la cual más del 60 % se corresponde al C13). En este estudio se identificó como principal reacción secundaria

la autocondensación de la acetona, reacción que se estudió de forma paralela. Los resultados obtenidos fueron relacionados con las propiedades físico-químicas de los catalizadores tras una completa caracterización de los mismos. Además, se realizó un estudio del mecanismo y la cinética de reacción, proponiéndose un modelo cinético basada en etapas reversibles en serie y con dependencias de primer orden respecto a las especies enolizables (acetona y aducto C8) y de orden cero respecto a las no enolizables (furfural).

En este estudio se detectaron dos puntos críticos desde el punto de vista de la implementación industrial de estas tecnologías: por un lado, los análisis de TPO demostraron la existencia de fenómenos de adsorción de los productos sobre la superficie catalítica (desactivación por ensuciamiento superficial); por otro lado, se observó que un aumento en la basicidad de los catalizadores no ofrece la mejora esperada en los resultados de reacción, dependiendo esta actividad de la concentración de centros básicos de determinada fortaleza. Para minimizar la adsorción se estudió la condensación en atmósfera reductora. Para ello, se prepararon catalizadores bifuncionales (Pd/Mg-Zr, Pd/Mg-Al y Pd/Ca-Zr). Estos materiales, en presencia de H₂, producen una hidrogenación parcial de los productos de condensación, disminuyendo considerablemente la adsorción y mejorando la estabilidad de los materiales. Para obtener distribuciones más favorables de los centros básicos, el Mg-Zr se soportó sobre diferentes materiales carbonosos (grafitos y nanofibras). La buena dispersión obtenida sobre los grafitos, especialmente sobre HSAG500, permite una mejora de los resultados de actividad: se obtienen selectividades similares con mucha menor carga de fase activa.

Finalmente, la última etapa abordada en este trabajo es la hidrogenación-deshidratación de los aductos de condensación. Para facilitar el estudio de los resultados, la mayor parte de los parámetros se han analizado sobre la hidrogenación del C8, extendiéndose posteriormente al aducto C13. En primer lugar se determinó el metal más activo (con catalizadores de alúmina impregnados en Pd, Pt, Ru y Rh) y la temperatura y presión óptima de reacción. Los mejores resultados se obtuvieron con el Pt, trabajando a 220 °C y 55 bares de H₂. El siguiente paso fue analizar el comportamiento de diferentes soportes ácidos (diferentes zeolitas), básicos (grafitos y óxido mixto) y carbones activos. Con estos últimos materiales (Pt/CA) se obtuvo más de un 50 % de octano lineal tras 24 horas. Al igual que en las etapas anteriores, los resultados obtenidos fueron relacionados con las diferentes propiedades físico-químicas de los catalizadores. La hidrogenación del C13 se llevó a cabo bajo las condiciones optimizadas en la hidrogenación del C8. El estudio de esta etapa se completó con un análisis del mecanismo y la cinética de reacción. Mecanismos basados en hidrogenaciones sucesivas de los aductos, con dependencias de primer orden, han sido los que han ofrecido los mejores ajustes.

ABSTRACT

Carbon, petroleum and natural gas have been worldwide used as the main energy sources since the Industrial Revolution. The depletion of their reserves and the growing environmental awareness (specially about global warming) have encouraged the development of alternative eco-friendly energies. Therefore, different European, national and local legislations regulate and promote the transition towards a more sustainable energetic model, where renewable energies play a key role. There are efficient technologies for electricity and heat energy from wind, water, etc. However, obtaining liquid fuels for transport is considerably more complex. Biomass is the only renewable resource that can be efficiently transformed into liquid fuels.

Nowadays, there are available technologies for biodiesel and bioethanol manufacture from very specific fractions of different plants. These fuels are generally called first generation biofuels. These processes have some disadvantages, as socio-economic problems derived from the competition between energy and food crops. Therefore, new and more competitive technologies, using biomass or biomass wastes as raw material (lignocellulosic biomass), must be developed. The resulting fuel is generally called second generation biofuels. Among the different thermochemical, biological and chemical processes proposed in the literature for this purpose, catalytic processes are considered as the most flexible and energy-efficient.

Therefore, the scope of this work is to transform hemicellulose (a low-priced fraction of the ligno-cellulosic biomass) into biodiesel by a three-step process: hydrolytic-hydrogenation, aldol condensation and deep hydrogenation.

For the first step (hydrolytic-hydrogenation) arabinogalactose was used as raw material (typical polymer of wooden biomass). The hydrolytic-hydrogenation was previously studied for obtaining polyalcohols from celluloses and hemicelluloses, aldehydes being produced as a side product of this reaction. In this work, aldehydes are considered as the main product, catalysts and reaction conditions (temperatures and reaction times) being optimized for improving the sugars dehydration (aldehydes formation). In this case, furfural and 5-HMF were obtained.

Both microporous (beta zeolites) and mesoporous materials (MCM) were tested. The acidity of this zeolite has been modified by changing the Si/Al ratio. MCM catalysts were used in order to determine the importance of diffusional effects (due to the smaller pore size of beta zeolites).

Both supports were analyzed in their proton and metal-modified (Pt and Ru) forms, best results being obtained with H- β -11 and H- β -25 zeolites. With these materials, selectivities for aldehydes higher than 40 % have been obtained at 185°C and 20 bar (5 h reaction time). Characterization studies allow determining the main catalyst properties determination catalyst performance (mainly related with the surface acidity), whereas a kinetic analysis of the temporal profiles of different products were used for establishing reaction mechanism and proposing a kinetic model.

These resulting compounds have five-six carbon atoms, their deep hydrogenation resulting into alkanes with very low octane index. Consequently, a reaction for C-C bond formation between carbonylic compounds is needed: the aldol condensation. The aqueous-phase aldol condensation between acetone and furfural for obtaining C8 and C13 condensation adducts was deeply studied. After developing an analytic method, the catalytic activity of different basic materials was studied: Mg-Zr, Mg-Al and Ca-Zr, determining the influence of different reaction parameters, as the temperature, initial molar ratios, etc. Best results were obtaining with Mg-Zr, with 1:1 (furfural:acetone) initial ratio at 50°C. At these conditions, more than 75% final selectivity for condensation products was obtained (with more than 60% of C13 selectivity). Results were correlated to the physico-chemical properties after a complete characterization of the catalysts. Reaction network and kinetic study was also carried out, proposing a reversible series reaction with first-order dependence in enolizable species and zeroth-order dependences on non-enolizable species. Acetone self-condensation was identified as the main side reaction and its mechanism was also studied.

Two main aspects of this reaction are critical for industrial implementation: the catalyst fouling caused by the adsorption of condensation adducts (revealed in TPO analyses), and the sensitiveness of the reaction to the basic sites distribution, medium-strength basic sites being the most relevant. In order to tune minimize the fouling effects, aldol condensation was carried out in reducing atmosphere using bifunctional catalysts (Pd/Mg-Zr, Pd/Mg-Al and Pd/Ca-Zr). These materials, under H₂ atmosphere, produce a partial hydrogenation of condensed adducts, minimizing the adsorption and improving the catalytic stability. In order to tune the basic distribution of the catalysts, Mg-Zr was supported over different carbonaceous materials (graphites and nanofibers). Good dispersion obtained with graphites, mainly with HSAG500, allows an improvement in the catalytic activity.

Finally, last step studied in this work is the deep hydrogenation of the condensation adducts. In order to facilitate the study, main parameters were analyzed for C8 adduct hydrogenation. First studies were focused on determining the more active metal and the optimal reaction

conditions. For accomplishing this purpose, alumina-supported Pd, Pt, Ru catalysts were studied at different temperatures. Best results were obtained with Pt at 220°C and 55 bars of H₂. Next step was the analyses of different supports with acid (zeolites), basic (mixed oxides, graphites) or organic character (activated carbons). Best results were obtained with Pt/AC, with more than 50% of octane after 24 hours reaction time. As well as in the previous reactions, results were related to the physical-chemical properties of these materials. The C13 hydrogenation was carried out at the reaction conditions optimized in the C8 hydrogenation. The study of this reaction was completed with a mechanism and kinetic study, a mechanism

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1: Parámetros de operación utilizados en el análisis de las muestras mediante GC-FID.....	49
Tabla 2.2: Programa de temperaturas utilizado en los análisis mediante GC.....	49
Tabla 2.3: Contribución de los distintos tipos de átomos al número de carbones efectivo.....	51
Tabla 2.4: Parámetros de configuración del HPLC.....	53
Tabla 2.5: Programación de la composición de fase móvil en el HPLC.....	54
Tabla 3.1: Resultados de los análisis de fisisorción	64
Tabla 3.2: Tamaños de cristalita obtenidos por XRD.....	68
Tabla 3.3: Composición química según análisis SEM-EDX	70
Tabla 3.4: Porcentaje metálico según análisis de ICP-MS.....	70
Tabla 3.5: Tamaños de cristalita (dc) y dispersión (D) obtenidos por XRD, quimisorción de H ₂ y TEM.....	73
Tabla 3.6: Centros ácidos superficiales de los catalizadores utilizados en la hidrogenación hidrolítica	74
Tabla 3.7: Efecto de la desactivación de los catalizadores en los parámetros morfológicos, el pH de la disolución y el balance al carbono.....	92
Tabla 3.8: Valores de las constantes cinéticas obtenidas en el ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético de orden 1. Valores expresados en min ⁻¹	102
Tabla 3.9: Valores de las constantes cinéticas correspondientes a un modelo cinético de orden 1 para la reacción catalizada por Ru-β-11 a distintas temperaturas. Valores expresados en min ⁻¹	106
Tabla 3.10: Resumen de los datos cinéticos obtenidos en los experimentos catalizados por Ru-β-11. R está expresado en kJ/(K·mol).....	106
Tabla 4.1: Propiedades texturales de los catalizadores.....	119
Tabla 4.2: Resultados de dispersión metálica y tamaño de cristalita obtenidos mediante XRD, quimisorción de H ₂ y TEM.....	124

Tabla 4.3: Porcentaje másico de los diferentes elementos existentes en los óxidos mixtos.....	125
Tabla 4.4: Porcentaje másico de los diferentes elementos existentes en los catalizadores con y sin paladio.....	126
Tabla 4.5: Clasificación de los centros básicos	129
Tabla 4.6: Centros básicos de los catalizadores Mg-Al, Mg-Zr y Ca-Zr y sus correspondientes catalizadores bifuncionales, expresados por unidad de masa o superficie específica.....	130
Tabla 4.7: Centros ácidos de los catalizadores Mg-Al, Mg-Zr y Ca-Zr y sus correspondientes catalizadores bifuncionales, expresados por unidad de masa o superficie específica.....	132
Tabla 4.8: Resultados obtenidos con Pd/N-CNT tras 24 horas de condensación y 24 horas de hidrogenación.....	141
Tabla 4.9: Constantes dieléctricas de los principales disolventes	142
Tabla 4.10: Resultados obtenidos tras 24 horas de condensación y extracción de muestras con acetato de etilo.....	143
Tabla 4.11: Datos obtenidos en el análisis ^1H de RMN de la muestra de C_8	145
Tabla 4.12: Distribución de productos obtenida en disoluciones de C8 y C13 sometidas a las condiciones de reacción en presencia de Pd/CA o Pd/Mg-Al como catalizadores. Resultados expresados en términos de selectividad.....	149
Tabla 5.1: Resumen de los parámetros de caracterización obtenidos por fisisorción de N_2 , TEM y XPS de N_2 para los diferentes nanotubos	158
Tabla 5.2: Comparación de los resultados obtenidos tras el primer y segundo ciclo de reacción de condensación aldólica	176
Tabla 5.3: Resumen de los parámetros de ajuste obtenidos en las distintas reacciones de condensación aldólica de furfural y acetona	187
Tabla 5.4: Resumen de los valores medios de los parámetros de ajuste obtenidos en las distintas reacciones de condensación aldólica de furfural y acetona	188
Tabla 6.1: Resumen de los parámetros de ajuste obtenidos en las distintas reacciones de condensación aldólica de furfural y acetona con los catalizadores bifuncionales.....	205

Tabla 6.2: Resumen de los valores medios de los parámetros de ajuste obtenidos en las distintas reacciones de condensación aldólica de furfural y acetona con los catalizadores bifuncionales.....	205
Tabla 6.3: Tiempos considerados en los primeros ciclos de reacción (tiempo necesario para alcanzar un 50 % de conversión de furfural).....	208
Tabla 6.4: Comparación de los valores obtenidos por BET en catalizadores frescos y usados.	213
Tabla 7.1: Propiedades texturales de los catalizadores soportados.....	222
Tabla 7.2: Composición superficial según análisis EDX. Resultados en base atómica.....	228
Tabla 7.3: Composición global de los materiales soportados. Resultados obtenidos por ICP-MS.....	229
Tabla 7.4: Composición global de los materiales soportados. Resultados obtenidos por XPS	230
Tabla 7.5 Resultados de la deconvolución de los picos obtenidos por TPD-CO ₂	233
Tabla 7.6: Resultados de la deconvolución de los picos obtenidos por TPD-CO ₂	233
Tabla 7.7: Resultados de la deconvolución de los picos obtenidos por TPD-NH ₃	235
Tabla 7.8: Resultados de la deconvolución de los picos obtenidos por TPD-NH ₃	236
Tabla 7.9: Comparación de las propiedades texturales de los catalizadores soportados usados y frescos	240
Tabla 7.10: Densidad de los centros básicos de los catalizadores usados	243
Tabla 7.11: Valores de las constantes cinéticas (min ⁻¹) para el ajuste de los resultados experimentales según el modelo cinético propuesto. Reacción 1: condensación de acetona y furfural para formar C8; Reacción 2: condensación de C8 y furfural produciendo C13. Números negativos se refieren a las reacciones negativas.....	261
Tabla 8.1: Principales resultados de fisisorción de los catalizadores comerciales	276
Tabla 8.2: Parámetros morfológicos de los catalizadores ZSM-5.....	278
Tabla 8.3: Resultados de morfología de los distintos materiales bifuncionales.....	278
Tabla 8.4: Resultados de dispersión metálica (D) y diámetro de cristalita (dc) obtenidos por análisis TEM	283

Tabla 8.5: Dispersión metálica y tamaños de cristalita obtenidos por XRD y TEM	284
Tabla 8.6: Dispersión metálica y tamaños de cristalita obtenidos por XRD y TEM	286
Tabla 8.7: Resultados de porcentaje en platino obtenidos por ICP-MS	287
Tabla 8.8: Centros ácidos de los catalizadores 0.5% M/Al ₂ O ₃ , donde M = Ru, Rh, Pd, Pt, expresados por unidad de masa o superficie específica.	288
Tabla 8.9: Concentración de centros ácidos, expresada por unidad de masa o superficie	291
Tabla 8.10: Comparación de las selectividades finales obtenidas en la hidrogenación del C8 comercial en función del metal activo utilizado como catalizador.....	294
Tabla 8.11: Valores de las constantes cinéticas (min ⁻¹) para las diferentes etapas que conforman la hidrogenación del C8 catalizada por Pd/Al ₂ O ₃ en función de la temperatura de operación según el modelo A.	298
Tabla 8.12: Valores de las constantes cinéticas (min ⁻¹) para las etapas de hidrogenación del C8 catalizada por Pd/Al ₂ O ₃ en función de la temperatura de operación según el modelo B.....	299
Tabla 8.13: Valores de las energías de activación y factores pre-exponenciales para cada etapa de la hidrogenación de C8 catalizada con Pd/Al ₂ O ₃ según ambos modelos estudiados	300
Tabla 8.14: Valores de las constantes cinéticas (min ⁻¹) para las diferentes etapas que conforman la hidrogenación del C8 catalizada por Pt/Al ₂ O ₃ en función de la temperatura de operación según el modelo A.	301
Tabla 8.15: Valores de las constantes cinéticas (min ⁻¹) para las diferentes etapas que conforman la hidrogenación del C8 catalizada por Pt/Al ₂ O ₃ en función de la temperatura de operación según el modelo B.	301
Tabla 8.16: Valores de las energías de activación y factores pre-exponenciales para cada etapa de la hidrogenación de C8 catalizada con Pt/Al ₂ O ₃ según ambos modelos estudiados	303
Tabla 8.17: Resultados de C8 final normalizados obtenidos en función de los catalizadores	305
Tabla 8.18: Resultados de hidrogenación de C8 en términos de concentración de C8 normalizada en función del catalizador utilizado	307

Tabla 8.19: Comparación de las selectividades finales obtenidas en la hidrogenación del C8 tras varios ciclos de reacción catalizada por Pt/CA (II) y Pt/Al ₂ O ₃ . Entre paréntesis se indica el ciclo.	308
Tabla 8.20: Resultados de C13 final normalizados obtenidos en función de los catalizadores	316
Tabla 8.21: Valores de las constantes cinéticas (min ⁻¹) para las diferentes etapas que conforman la hidrogenación del C13 a 220 °C en función del catalizador.	318
Tabla A.I.1: Estimación de las posibles resistencias difusionales presentes en la hidrogenación hidrolítica de hemicelulosas en un reactor autoclave.	347
Tabla A.I.2: Estimación de las posibles resistencias difusionales presentes en la condensación aldólica de furfural y acetona en un reactor autoclave.	349
Tabla A.I.3: Estimación de las posibles resistencias difusionales presentes en la hidrogenación completa de los productos de condensación aldólica en un reactor autoclave.	351

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1: Distribución del consumo mundial energético primario. Datos referidos al año 2009.....	3
Fig. 1.2: Curva de Hubert de las reservas mundiales de combustibles fósiles (gas y petróleo).....	5
Fig. 1.3: Índice de evolución del agregado de emisiones	6
Fig. 1.4: Estructuras químicas de las principales fracciones biomásicas: (a) celulosa; (b) hemicelulosa; (c) lignina.....	8
Fig. 1.5: Procesos de aprovechamiento de la biomasa.....	11
Fig. 1.6: Diagrama VanKrevelen de composición de materias primas y productos finales	13
Fig. 1.7: Distribución ideal de productos en una síntesis de Fischer-Trops según en el modelo Anderson-Schulz-Flory	15
Fig. 1.8: Diagrama esquemático de la producción de alcanos líquidos a partir de la biomasa	20
Fig. 1.9: Compuestos carbonílicos derivados de los hidratos de carbono por deshidratación.....	21
Fig. 1.10: Reacciones de conversión de polisacáridos en combustibles líquidos. Análogas para derivados del furfural tales como el 5-HMF	21
Fig. 1.11: Esquema general de la reacción de condensación aldólica	22
Fig. 1.12: Etapa 1: Formación del enolato	22
Fig. 1.13: Etapa 2: Ataque nucleófilo del enolato sobre el carbonilo	23
Fig. 1.14: Etapa 3: Protonación	23
Fig. 1.15: Etapa 4: Deshidratación del aldol.....	23
Fig. 2.1: Clasificación de las isotermas de adsorción según Brunauer.....	33
Fig. 2.2: Reactor autoclave utilizado en los estudios de reacción	44
Fig. 2.3: Esquema del reactor autoclave utilizado en los estudios de reacción.....	45
Fig. 2.4: Cromatograma típico (detector FID) obtenido en el análisis de las muestras.	50
Fig. 3.1: Esquema de la estructura típica de arabinogalactosa.....	58

Fig. 3.2: Estructura tridimensional de MCM-48.....	60
Fig. 3.3: Estructura típica de zeolita beta.....	62
Fig. 3.4: Difractograma obtenido para el catalizador Ru-SiO ₂	65
Fig. 3.5: Difractogramas obtenidos para los catalizadores derivados de MCM-48	66
Fig. 3.6: Difractogramas obtenidos para los catalizadores derivados de las zeolitas.....	67
Fig. 3.7: Micrografías obtenidas por SEM. (a) Ru-MCM-48; (b) Pt-MCM-48.	68
Fig. 3.8: Micrografías obtenidas por SEM. (c) Ru-β-11; (d) Pt-β-25; (e) Ru-SiO ₂	69
Fig. 3.9: Micrografías obtenidas por TEM. (a) Ru-MCM-48; (b) Pt-MCM-48; (c) Ru-β-11; (d) Pt-β-25; (e) Ru-SiO ₂	72
Fig. 3.10: Distribución de los distintos tipos de ácidos de Lewis (a) y Bronsted (b) según resultados de análisis FTIR	75
Fig. 3.11: Evolución de la selectividad de los diferentes compuestos involucrados en la hidrogenación hidrolítica de la arabinogalactosa (AG) a 185 °C en ausencia de catalizador: azúcares (A + G); alcoholes (AOH + GOH); aldehídos (F + 5-HMF)	77
Fig. 3.12: Selectividades de los productos obtenidos en la reacción catalizada por H- MCM-48 a 185°C y 20 bares de H ₂ . Conversión de AG (x), azúcares (♦), alcoholes (■) y aldehídos (▲).	79
Fig. 3.13: Mecanismo de reacción MPV.....	80
Fig. 3.14: Evolución de la conversión de la arabinogalactosa obtenida con la hidrogenación hidrolítica a 185°C con los distintos materiales mesoporosos.	82
Fig. 3.15: Evolución de las selectividades a azúcares (arabinosa y galactosa) obtenidas con la hidrogenación hidrolítica a 185°C con los distintos materiales mesoporosos.....	82
Fig. 3.16: Evolución de las selectividades a alcoholes (arabitol y galactitol) obtenidas con la hidrogenación hidrolítica a 185°C con los distintos materiales mesoporosos.	83
Fig. 3.17: Evolución de las selectividades a aldehídos (furfural y 5-HMF) obtenidas con la hidrogenación hidrolítica a 185°C con los distintos materiales mesoporosos.	83
Fig. 3.18: Perfiles de TPOs de los catalizadores usados tras 24 horas de reacción.	84
Fig. 3.19: Relaciones galactosa/arabinosa obtenidas con los distintos catalizadores mesoporosos.....	85

Fig. 3.20: Evolución de los perfiles de los azúcares y alcoholes obtenidos con el catalizador H-MCM-48 en la hidrogenación hidrolítica de arabinogalactosa a 185°C	86
Fig. 3.21: Evolución de los perfiles de los aldehídos obtenidos con el catalizador H-MCM-48 en la hidrogenación hidrolítica de arabinogalactosa a 185°C.....	87
Fig. 3.22: Formación de furfural por decarbonilación del 5-HMF.....	87
Fig. 3.23: Mecanismo de hidrogenación hidrolítica de la arabinogalactosa.....	88
Fig. 3.24: Evolución de la conversión de la arabinogalactosa durante la hidrogenación hidrolítica a 185°C con los distintos materiales microporosos.....	89
Fig. 3.25: Evolución de las selectividades a azúcares (arabinosa y galactosa) obtenidas con la hidrogenación hidrolítica a 185°C con los distintos materiales microporosos.	89
Fig. 3.26: Evolución de las selectividades a alcoholes (arabitol y galactitol) obtenidas con la hidrogenación hidrolítica a 185°C con los distintos materiales microporosos.....	90
Fig. 3.27: Evolución de las selectividades a aldehídos (furfural y 5-HMF) obtenidas con la hidrogenación hidrolítica a 185°C con los distintos materiales microporosos.....	90
Fig. 3.28: TPOs de los catalizadores tras 24 horas de reacción.	93
Fig. 3.29: Evolución de la conversión de arabinogalactosa obtenida en la hidrogenación hidrolítica a 185°C con los distintos materiales microporosos.....	94
Fig. 3.30: Evolución de las selectividades a azúcares (arabinosa y galactosa) obtenidas en la hidrogenación hidrolítica a 185°C con los distintos materiales microporosos.....	94
Fig. 3.31: Evolución de las selectividades a alcoholes (arabitol y galactitol) obtenidas en la hidrogenación hidrolítica a 185°C con los distintos materiales microporosos.....	95
Fig. 3.32: Evolución de las selectividades a aldehídos (furfural y 5-HMF) obtenidas en la hidrogenación hidrolítica a 185°C con los distintos materiales microporosos.....	95
Fig. 3.33: Selectividad inicial de galactosa y arabinosa en función de la densidad de centros ácidos de los materiales.....	96
Fig. 3.34: Perfiles de TPO obtenidos con los catalizadores bifuncionales tras 24 horas de reacción.....	97
Fig. 3.35: Perfiles de conversión de AG obtenida con el catalizador Ru-beta-11 a tres temperaturas distintas.....	98

Fig. 3.36: Perfiles de azúcares (galactosa y arabinosa) obtenidos en la hidrogenación hidrolítica de AG obtenidos con el catalizador Ru-beta-11 a tres temperaturas distintas.....	98
Fig. 3.37: Perfiles de alcoholes (galactitol y arabitol) obtenidos en la hidrogenación hidrolítica de AG obtenidos con el catalizador Ru-beta-11 a tres temperaturas distintas.....	99
Fig. 3.38: Perfiles de aldehídos (furfural y 5-HMF) obtenidos en la hidrogenación hidrolítica de AG obtenidos con el catalizador Ru-beta-11 a tres temperaturas distintas.....	99
Fig. 3.39: Gradientes de concentración en las distintas fases por donde transcurre la transferencia de materia y la reacción química	100
Fig. 3.40: Comparación de los datos experimentales (símbolos) y los obtenidos por el ajuste cinético (líneas punteadas) para la reacción catalizada por los materiales mesoporosos.....	103
Fig. 3.41: Comparación de los datos experimentales (símbolos) y los obtenidos por el ajuste cinético (líneas punteadas) para la reacción catalizada por los diferentes materiales microporosos en su forma protonada.	104
Fig. 3.42: Comparación de los datos experimentales (símbolos) y los obtenidos por el ajuste cinético (líneas punteadas) para la reacción catalizada por los diferentes materiales microporosos con fase activa metálica.	105
Fig. 3.43: Evolución de las constantes cinéticas k_{1-5} (min^{-1}) en función de la temperatura según la correlación de Arrhenius.....	106
Fig. 4.1: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C correspondientes a Mg-Zr (a), Mg-Al (b) y Ca-Zr (c). Las líneas continuas se corresponden con el óxido mixto y las discontinuas con los correspondientes catalizadores bifuncionales	117
Fig. 4.2: Distribución de tamaños de poros correspondientes a Mg-Zr (a), Mg-Al (b) y Ca-Zr (c). (código de colores en Fig. 4.1).	119
Fig. 4.3: Difractogramas obtenidos por DRX para los materiales: (a) Mg-Zr; (b) Pd/Mg-Zr.	120
Fig. 4.4: Difractogramas obtenidos por DRX para los materiales: (a) Mg-Al; (b) Pd/Mg-Al y (c) Pd/Mg-Al (iso).....	121
Fig. 4.5: Difractogramas obtenidos por DRX para los materiales: (a) Ca-Zr; (b) Pd/Ca-Zr.....	122
Fig. 4.6: Micrografías representativas de la morfología de los catalizadores Pd/Mg-Zr, Pd/Mg-Al, Pd/Mg-Al(iso) y Pd/Ca-Zr.	124

Fig. 4.7: Espectros XPS correspondientes al pico O1s de los materiales con y sin paladio (líneas continuas y discontinuas, respectivamente). Datos relativos a: (a) Mg-Zr; (b) Mg-Al; (c) Ca-Zr.	127
Fig. 4.8: Perfiles obtenidos por análisis de TPO-CO ₂ obtenidos con cada material y sus deconvoluciones.	128
Fig. 4.9: Espectros obtenidos en el análisis TPD-NH ₃ de los óxidos mixtos (línea continua) y los catalizadores bifuncionales (líneas punteadas). Mg-Zr (verde); Mg-Al (amarillo); Ca-Zr (azul).....	131
Fig. 4.10: Mecanismo de reacción de condensación aldólica e hidrogenación del furfural y la acetona.	134
Fig. 4.11: Evolución de la conversión de furfural con el tiempo para los diferentes catalizadores	134
Fig. 4.12: Evolución de las concentraciones de C ₈ y C ₁₃ en función del catalizador utilizado: Pd/MgZr (verde); Pd/MgAl (amarillo); Pd/MgAl(iso (morado); Pd/CaZr (azul).....	136
Fig. 4.13: Evolución de las selectividades de C ₈ y C ₁₃ en la reacción de condensación-hidrogenación de furfural y acetona con los catalizadores: Pd/Mg-Zr (■); Pd/Mg-Al (◆); Pd/Mg-Al(iso) (▲); Pd/Ca-Zr (●).	137
Fig. 4.14: Evolución del balance al carbono durante las reacciones de condensación e hidrogenación	138
Fig. 4.15: Micrografía típica de un CNT obtenida por TEM.....	139
Fig 4.16: Estimación de los desplazamientos químicos para los isómeros cis (a) y trans (b) ...	144
Fig 4.17: Espectro RMN de muestra de C ₈	145
Fig. 4.18: Simulación de los desplazamientos químicos para la molécula del C ₁₃	146
Fig. 4.19: Espectro de RMN de la muestra de C ₁₃	147
Fig. 4.20: Reacción de retroaldolización del C ₈	148
Fig. 4.21: Esquema de autocondensación de acetona en fase líquida	150
Fig. 4.22: Perfiles de TPO obtenidos con los catalizadores usados Pd/Mg-Zr (verde); Pt/Mg-Al (amarillo) y Pt/Ca-Zr (azul).....	151
Fig. 5.1: Resultados de autocondensación de acetona en fase gaseosa obtenidos con los tres catalizadores de óxidos mixtos y los tres materiales de nanotubos.	159

Fig. 5.2: Resultados obtenidos en la autocondensación de acetona con (a) Mg-Zr y (b) Mg-Al: (x) conversión de acetona; (▲), óxido de mesitilo; (●), isoforonas; (■), diacetona alcohol; (◆); mesitileno.	160
Fig. 5.3: Evolución de la conversión de acetona en función de la temperatura de reacción según el modelo de Arrhenius.	161
Fig. 5.4: Mecanismo de reacción de la autocondensación de acetona catalizada por materiales básicos.	162
Fig. 5.5: Resultados obtenidos tras 24 horas de condensación de furfural acetona (1:1) a 50°C y 10 bares de N ₂ . Comparación de los resultados obtenidos con los tres óxidos mixtos estudiados.	164
Fig. 5.6: Perfiles de concentración utilizando Mg-Zr (verde) o Mg-Al (amarillo) como catalizador en la reacción de condensación de furfural y acetona a 53°C, con un relación inicial 1:1 (furfural:acetona).....	166
Fig. 5.7: Perfiles de concentración utilizando Mg-Zr como catalizador en la reacción de condensación de furfural y acetona a 53°C, con un relación inicial 3:1 (furfural:acetona).....	167
Fig. 5.8: Resultados obtenidos para las reacciones catalizadas por Mg-Zr con distinta relación furfural:acetona tras 24 horas de condensación a 50°C.....	168
Fig. 5.9: Resultados obtenidos para las reacciones catalizadas por Mg-Al con distinta relación furfural:acetona tras 24 horas de condensación a 50°C.....	169
Fig. 5.10: Resultados obtenidos para las reacciones catalizadas por Ca-Zr con distinta relación furfural:acetona tras 24 horas de condensación a 50°C.....	170
Fig. 5.11: Resultados obtenidos en la condensación aldólica de furfural y acetona catalizada por Mg-Al a diferentes temperaturas de operación.....	171
Fig. 5.12: Selectividad de diacetona alcohol (DAA) obtenida con los distintos óxidos mixtos probados en función de la relación furfural acetona (ffl:ace).....	173
Fig. 5.13: Perfiles obtenidos con los catalizadores usados en condensación aldólica: MgZr (verde); MgAl (amarillo); CaZr (azul).	174
Fig. 5.14: Micrografías TEM de los catalizadores usados: (a) Mg-Zr; (b) Mg-Al.....	177
Fig. 5.15: Isómeros identificados de los productos (a) C6, (b) C8 y (c) C13.	178

Fig. 5.16: Correlación de la velocidad de formación de C8 (♦) y C6 (●) en función de la densidad de centros básicos débiles (a), medios (b) y fuertes (c) de cada catalizador	180
Fig. 5.17: Esquema de mecanismo de reacción de la condensación de furfural y acetona. ...	181
Fig. 5.18: Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos suponiendo orden 1 para la acetona y orden 0 para el furfural, para el catalizador Mg-Zr.....	185
Fig. 5.19: Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos suponiendo orden 1 para la acetona y orden 0 para el furfural, considerando reacción secundaria de formación de coque, para el catalizador Mg-Al.	186
Fig. 5.20: Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos suponiendo orden 1 para la acetona y orden 0 para el furfural, considerando reacción secundaria, para el catalizador Ca-Zr.....	186
Fig. 6.1: Evolución de los distintos compuestos implicados en la reacción de condensación de furfural y acetona catalizada por Pd/Mg-Zr.....	194
Fig. 6.2: Evolución de los distintos compuestos implicados en la reacción de condensación de furfural y acetona catalizada por Pd/Mg-Al.....	195
Fig. 6.3: Evolución de los distintos compuestos implicados en la reacción de condensación de furfural y acetona catalizada por Pd/Ca-Zr.	196
Fig. 6.4: Perfiles de TPO de los catalizadores usados: Pd/Mg-Zr (verde); Pd/Mg-Al (azul); Pd/Ca-Zr (naranja).	198
Fig. 6.5: Resultados obtenidos tras 24 horas de reacción con Pd/Mg-Zr (barras) y Mg-Zr (conos) en función de la relación inicial de reactivo: 1:3, verde claro; 1:1, verde; 3:1; verde oscuro.....	199
Fig. 6.6: Resultados obtenidos tras 24 horas de reacción con Pd/Mg-Zr (barras) y Mg-Zr (conos) en función de la relación inicial de reactivo: 1:3, verde claro; 1:1, verde; 3:1; verde oscuro.....	199
Fig. 6.7: Resultados obtenidos tras 24 horas de reacción con Pd/Mg-Al (barras) y Mg-Al (conos) en función de la relación inicial de reactivo: 1:3, azul claro; 1:1, azul; 3:1; azul oscuro.....	200
Fig. 6.8: Resultados obtenidos tras 24 horas de reacción con Pd/Mg-Al (barras) y Mg-Al (conos) en función de la relación inicial de reactivo: 1:3, azul claro; 1:1, azul; 3:1; azul oscuro.....	201

Fig. 6.9: Resultados tras 24 horas de reacción con Pd/Ca-Zr (barras) y Ca-Zr (conos) en función de la relación inicial de reactivo: 1:3, naranja claro; 1:1, naranja; 3:1; naranja oscuro.....	202
Fig. 6.10: Resultados tras 24 horas de reacción con Pd/Ca-Zr (barras) y Ca-Zr (conos) en función de la relación inicial de reactivo: 1:3, naranja claro; 1:1, naranja; 3:1; naranja oscuro.....	202
Fig. 6.11: Relación entre la densidad de centros básicos (n_0) y las velocidades iniciales de formación de C6 (\square) y C8 (\diamond). Código de colores: Mg-Zr: Verde claro; Mg-Al: azul claro; Ca-Zr: amarillo; Pd/Mg-Zr: verde oscuro; Pd/Mg-Al: azul oscuro; Pd/Ca-Zr: marrón.....	203
Fig. 6.12: Comparación de los datos experimentales con los obtenidos por ajuste cinético para la reacción catalizada por: (a) Pd/Mg-Zr; (b) Pd/Mg-Al; (c) Pd/Mg-Zr. Símbolos: (\bullet) furfural; (\diamond) acetona; (\times) C8; (-) C13.	204
Fig. 6.13: Comparación de los perfiles de concentración de C8 y C13 con los catalizadores: (\diamond) MgZr; (\bullet) Pd/MgZr; (\blacksquare) Pd/MgZr(hidro; (\diamond) MgAl; (\bullet) Pd/MgZr y (\blacksquare) Pd/MgZr(hidro).	207
Fig. 6.14: Accesibilidad a las insaturaciones de las cadenas de los productos C8 (a) y C13 (b).	208
Fig. 6.15: Resultados de conversión, selectividades y balance al carbono obtenidos tras las 24 horas del segundo ciclo de reacción con los catalizadores basados en Mg-Zr.....	209
Fig. 6.16: Resultados de conversión, selectividades y balance al carbono obtenidos tras las 24 horas del segundo ciclo de reacción con los catalizadores basados en Mg-Al.....	210
Fig. 6.17: Perfiles de TPO de los catalizadores usados de Pd/Mg-Zr (verde) y Pd/Mg-Al (azul). Trazos continuos, bajo atmósfera inerte; trazos discontinuos, bajo atmósfera reductora.....	211
Fig. 6.18: Micrografías TEM de los catalizadores usados: (a) Pd/Mg-Zr; (b) Pd/Mg-Al.	212
Fig. 7.1: Estructura de un nanotubo de carbono	218
Fig. 7.2: Estructura típica de un grafito de elevada superficie específica (HSAG)	219
Fig. 7.3: Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores soportados y sus soportes.....	221

Fig. 7.4: Difractogramas de los catalizadores soportados. MgZr (negro); MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300* (verde claro); MgZr/HSAG300 (verde oscuro); MgZr/HSAG500 (azul); MgZr/CNF (rojo)	223
Fig. 7.5: Micrografías TEM de los catalizadores soportados: (a) MgZr/HSAG100 ; (b) MgZr/HSAG300*; (c) MgZr/HSAG300; (d) MgZr/HSAG500; (e) MgZr/CNF.....	225
Fig. 7.6: Histogramas de distribución de tamaño de cristalita	226
Fig. 7.7: micrografías SEM de los catalizadores: (a) MgZr/HSAG300*; (b) MgZr/HSAG300; (c) MgZr/CNF; (d) MgZr/HSAG100; (e) MgZr/HSAG500. Las zonas señaladas en morado indican las áreas de estudio por EDX.	227
Fig. 7.8: Espectros O1s de: MgZr (negro); MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300* (verde); MgZr/HSAG300 (verde oscuro); MgZr/HSAG500 (azul); MgZr/CNF (rojo).....	231
Fig.7.9: Espectros de desorción de CO ₂ de los catalizadores soportados. MgZr (negro); MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300* (verde claro); MgZr/HSAG300 (verde oscuro); MgZr/HSAG500 (azul); MgZr/CNF (rojo)	232
Fig. 7.10: Espectros de desorción de NH ₃ de los catalizadores soportados. MgZr (negro); MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300* (verde claro); MgZr/HSAG300 (verde oscuro); MgZr/HSAG500 (azul); MgZr/CNF (rojo)	235
Fig. 7.11: Influencia de la temperatura de reacción en la conversión de acetona (x) y las selectividades de: (■) diacetona alcohol; (▲) óxido de mesitilo; (⊗) foronas; (●) isoforona y (◆) mesitileno. Resultados obtenidos con: (a) MgZr/HSAG300*; (b) MgZr/HSAG300 y (c) MgZr/CNF.	238
Fig. 7.12: Influencia de la temperatura de reacción en la conversión de acetona (x) y las selectividades de: (■) diacetona alcohol; (▲) óxido de mesitilo; (⊗) foronas; (●) isoforona y (◆) mesitileno. Resultados obtenidos con: (a) MgZr/HSAG100; (b) MgZr/HSAG500.	239
Fig. 7.13: Perfiles de TPO obtenidos con los catalizadores usados (líneas continuas) y los frescos (líneas discontinuas). Resultados correspondientes a: (a) MgZr/HSAG100; (b) MgZr/HSAG300 y (c) MgZr/HSAG500.....	241
Fig. 7.14: Comparación entre los perfiles obtenidos por TPD y CO ₂ -TPD de los catalizadores frescos y usados. Resultados con: (a) MgZr/HSAG100; (b) MgZr/HSAG300; (c) MgZr/HSAG500	242

Fig. 7.15: Evolución de la conversión de acetona en función de la temperatura, siguiendo un modelo cinético de Arrhenius de: (a) primer orden; (b) segundo orden.	244
Fig. 7.16: Correspondencia entre la conversión de acetona obtenida a bajas temperaturas (en términos de TOF) y la concentración de centros básicos fuertes de los diferentes grafitos	245
Fig. 7.17: Mecanismo de reacción de la primera etapa de autocondensación de acetona: formación de diacetona alcohol y óxido de mesitilo	246
Fig. 7.18: Correspondencia entre la conversión de la acetona obtenida a elevadas temperaturas (en términos de TOF) y la concentración de centros básicos fuertes.....	247
Fig. 7.19: Mecanismo de reacción de la segunda etapa de la autocondensación de acetona en fase gaseosa: formación de los trímeros lineales mediante adición de Michael (2A) y condensación aldólica (2B).	248
Fig. 7.20: Mecanismo de reacción de la tercera etapa de la autocondensación de acetona en fase gaseosa: ciclación de las foronas para formar isoforonas (3A), mesitileno (3B). Isomerización de isoforonas en mesitileno (3C).....	249
Fig. 7.21: Resultados de actividad tras 24 horas de reacción catalizada por MgZr (blanco); MgZr/HSAG300* (amarillo); MgZr/HSAG300 (verde) o MgZr/CNF (rojo).	251
Fig. 7.22: Velocidades de formación de C8 y C13 obtenidos con los catalizadores estudiados considerando la basicidad total (a) y la concentración de centros básicos de fuerza media (b).	251
Fig. 7.23: Resultados obtenidos tras 24 horas de reacción con los catalizadores MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300 (verde); MgZr/HSAG500 (azul).	254
Fig. 7.24: Velocidades de formación de C8 y C13 obtenidos con los catalizadores estudiados considerando la basicidad total (a); y la basicidad de fuerza media (b).....	255
Fig. 7.25: Resultados de conversión y balance al carbono obtenidos tras las 24 horas del primer ciclo (colores oscuros) y segundo ciclo (colores claros). Resultados correspondientes a MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300 (verde); MgZr/HSAG500 (azul).....	256
Fig. 7.26: Resultados de selectividades obtenidos tras las 24 horas del primer ciclo (colores oscuros) y segundo ciclo (colores claros). Resultados correspondientes a MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300 (verde); MgZr/HSAG500 (azul).	257

Fig. 7.27: Perfiles de desorción de CO ₂ obtenidos por análisis de TPO de los catalizadores usados tras dos ciclos de reacción (trazo continuo) y sus catalizadores soportados frescos (trazo discontinuo). Resultados obtenidos con MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300 (verde); MgZr/HSAG500 (azul).....	258
Figura 7.28: Comparación de los datos experimentales (símbolos) y los obtenidos por ajuste cinético (líneas continuas) para la reacción catalizada por: MgZr/HSAG00 (morado), MgZr/HSAG300 (verde), MgZr/HSAG500 (azul). Símbolos: C3 (◆); C5 (■); C8 (●); C13 (×).....	262
Fig. 8.1: Estructuras cristalinas de las zeolitas utilizadas en este apartado.....	269
Fig. 8.2: Cromatograma obtenido en el análisis de la disolución de reacción tras 8 horas de hidrogenación del C8 comercial a 180°C catalizado con 0.5% Pt/Al ₂ O ₃	272
Fig. 8.3: Isotermas de fisisorción de N ₂ de los catalizadores de 1% Pt/ZSM-5 en función del método de preparación.....	276
Fig. 8.4: Isotermas de fisisorción de N ₂ de los diferentes catalizadores soportados sobre materiales zeolíticos (incluyendo las cuatro variables sobre la zeolita ZSM-5), carbones activos y materiales básicos.	277
Fig. 8.5: Difractogramas de los cuatro materiales obtenidos a partir de ZMS-5	279
Fig. 8.6: Difractogramas de los catalizadores Pt/KL (azul) y Pt/Y (verde)	280
Fig. 8.7: Difractogramas de los catalizadores Pt/C.A. (II) (verde) y Pt/C.A. (IS) (morado)	280
Fig. 8.8: Difractogramas de los catalizadores Pt/MgZr (morado); Pt/HSAG500 (marrón); Pt/MgZr/HSAG500 (verde)	281
Fig. 8.9: Micrografías de los catalizadores: (a) Ru/Al ₂ O ₃ ; (b) Rh/Al ₂ O ₃ ; (c) Pd/Al ₂ O ₃ ; (d) Pt/Al ₂ O ₃	282
Fig. 8.10: Micrografías de los catalizadores soportados sobre ZSM-5.....	283
Fig. 8.11: Micrografías TEM representativas de la estructura de los catalizadores 1 % Pt/KL, 1 % Pt/Y, 1 % Pt/CA (II) y 1 % Pt/CA (IS).....	284
Fig. 8.12: Micrografías TEM representativas de la estructura de los catalizadores 1% Pt/MgZr, 1% Pt/HSAG500 y 1% Pt/MgZr/HSAG500.....	285
Fig. 8.13: Espectros de TPD-NH ₃ de los catalizadores soportados sobre alúmina.....	288

Fig. 8.14: Perfiles de NH ₃ obtenidos con la zeolita ZSM-5 antes de impregnar y los cuatro catalizadores impregnados con Pt.	289
Fig. 8.15: Distribución de centros ácidos de los cuatro catalizadores basados en ZSM-5	290
Fig. 8.16: Perfiles obtenidos por análisis de TPD-NH ₃	290
Fig. 8.17: Perfiles de concentración obtenidos en la hidrogenación del C8 comercial a 120°C, utilizando como catalizador: (a) 0.5% Ru/Al ₂ O ₃ ; (b) 0.5% Rh/Al ₂ O ₃ ; (c) 0.5% Pt/Al ₂ O ₃ . Símbolos: "C8" (morado); "C" (rojo); "D" (azul); "B" (amarillo); "A" (verde)	292
Fig. 8.18: Perfiles de concentración obtenidos en la hidrogenación del C8 comercial a 120°C, utilizando como catalizador 0.5% Pt/Al ₂ O ₃ . Símbolos: "C8" (morado); "C" (rojo); "D" (azul); "B" (amarillo); "A" (verde).....	293
Fig. 8.19: Selectividades finales obtenidas en la hidrogenación del C8 con (a) Pd/Al ₂ O ₃ ; (b) Pt/Al ₂ O ₃ en función de la temperatura de operación.....	295
Fig. 8.20: Esquema propuesto de reacción de hidrogenación del C8: MECANISMO A	297
Fig. 8.21: Esquema propuesto de reacción de hidrogenación del C8: MECANISMO B.....	297
Fig 8.22: Comparación de los correlación entre los datos experimentales y los obtenidos por ajuste cinético con ambos mecanismos para la reacción catalizada por Pt/Al ₂ O ₃ a 160°C.....	299
Fig 8.23: Evolución de las constantes cinéticas con la temperatura según modelo Arrhenius aplicado sobre: (a) mecanismo A; (b) mecanismo B.	300
Fig 8.24: Comparación de los correlación entre los datos experimentales y los obtenidos por ajuste cinético con ambos mecanismos para la reacción catalizada por Pt/Al ₂ O ₃ a 220°C.....	302
Fig 8.25: Evolución de las constantes cinéticas con la temperatura según modelo Arrhenius aplicado sobre: (a) mecanismo A; (b) mecanismo B.	302
Fig. 8.26: Selectividades obtenidas con los catalizadores 1% Pt/ZSM-5 tras 24 horas de hidrogenación del C8.....	304
Fig. 8.27: Resultados de hidrogenación del C8 obtenidos con los catalizadores Pt/KL, Pt/Y, Pt/C.A. (I.S) y Pt/C.A. (I.I.)	306
Fig. 8.28: Perfiles de selectividad de los diferentes intermedios obtenidos en la hidrogenación de C8 catalizada por: (a) Pt/MgZr; (b) Pt/HSAG500; (c) Pt/MgZr/HSAG500.....	311

Fig. 8.29: Valores finales alcanzados en la hidrogenación de C8 con diferentes catalizadores básicos.....	312
Fig. 8.30: Cromatograma obtenido en el análisis de la disolución de reacción tras 16 horas de hidrogenación del C13 comercial a 220°C catalizado con 0.5% Pt/Al ₂ O ₃	313
Fig. 8.31: Ampliación de la zona señalada en la figura 8.30: cromatograma obtenido en el análisis de la disolución de reacción tras 16 horas de hidrogenación del C13 comercial a 220°C catalizado con 0.5% Pt/Al ₂ O ₃	314
Fig. 8.32: Resultados obtenidos tras 24 horas de hidrogenación del C13 a 220 °C y 55 bares de presión utilizando diferentes catalizadores.	314
Fig. 8.33: Perfiles obtenidos en la hidrogenación del C13 a 220°C utilizando (a) Pt/Al ₂ O ₃ ; (b) Pt/CA; (c) Pt/MgZr/HSAG500 como catalizador.	315
Fig. 8.34: Esquema de reacción de hidrogenación-deshidratación-hidrogenación del C13.....	318

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

La energía ha sido necesaria desde las primeras etapas de las civilizaciones antiguas para el desarrollo de actividades tan diversas como el transporte, el cultivo o la preparación de alimentos. Comenzando por la leña, las fuentes energéticas han ido evolucionando a la par que lo hacían la sociedad y la tecnología, alcanzando su punto álgido en la Revolución Industrial del siglo XIX, donde se establecieron las bases de la sociedad moderna actual, uno de cuyos pilares es la obtención de energía a partir de combustibles fósiles.

La energía obtenida de estas fuentes fósiles dio a la humanidad la posibilidad de explotar otros recursos naturales y desarrollarse, favoreciendo la explosión demográfica de los dos últimos siglos, explosión que ha ocasionado una necesidad energética cada vez mayor. En las últimas tres décadas, el crecimiento de la demanda energética ha rondado el 50%. Esto es debido, principalmente, al rápido crecimiento de sociedades en vías de desarrollo (principalmente asiáticas), unido al mantenimiento de la tendencia ligeramente creciente de demanda de las sociedades occidentales ya desarrolladas. La distribución de la demanda energética mundial se recoge en la Fig. 1.1, que resume los datos globales recogidos por la Agencia Internacional de la Energía.

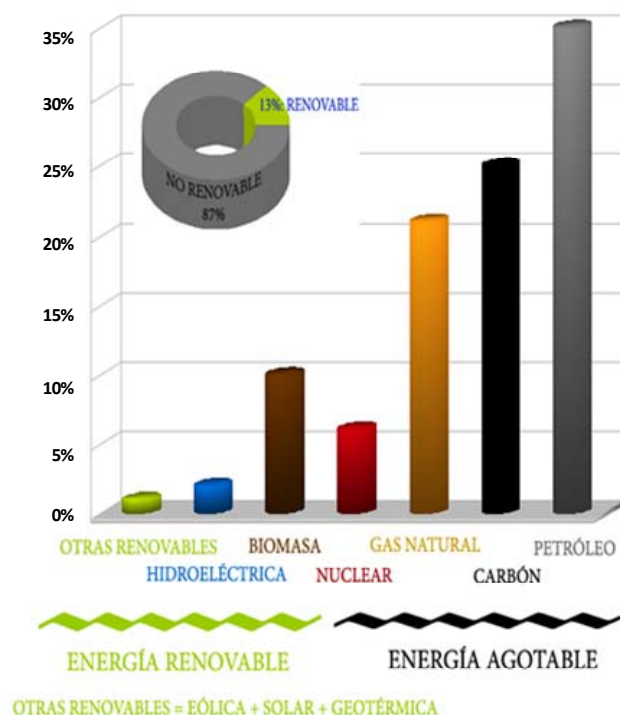


Fig. 1.1: Distribución del consumo mundial energético primario. Datos referidos al año 2009.

[International Energy Agency, 2011]

El consumo total de energía en el planeta durante el 2011 alcanzó los 13900 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtoe), de las cuales un 86.9% derivan directamente de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas). Por el contrario, menos de un 2% se correspondió con consumo de energías renovables. Las estadísticas oficiales del consumo energético de España son publicadas anualmente por el Ministerio de Industria, Turismo y Comercio de España. En el pasado 2011, el consumo global ascendió a 93170 kilotoneladas equivalentes de petróleo (ktoe), de las cuales 5588 ktoe se correspondieron con el consumo energético de origen renovable, representando únicamente un 6% del total.

El agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, la creciente conciencia medioambiental y motivaciones socio-económicas han fomentado el desarrollo de esfuerzos tecnológicos y legislativos que regulen el gasto energético mundial y permitan la sustitución de las fuentes energéticas fósiles por energías renovables.

1.2. NECESIDADES DE DESARROLLO DE FUENTES ENERGÉTICAS ALTERNATIVAS

1.2.1. AGOTAMIENTO DE LAS RESERVAS DE COMBUSTIBLES FÓSILES

Las reservas de petróleo, principal fuente energética mundial, son limitadas y, con el ritmo actual de explotación, se estima que su capacidad estará agotada alrededor del año 2100. Actualmente, las mayores reservas mundiales del mundo se concentran en el área del Medio Oriente, principalmente en Arabia Saudita e Irak. Otras fuentes importantes de crudo se sitúan en el Mar del Norte y Canadá, pero en estas zonas su extracción es mucho más costosa. En cuanto al carbón, se calcula que existan reservas para los próximos 150 años, aunque se reducirían a 100 si se considera sólo el carbón de fácil extracción y alta capacidad energética.

Se ha estudiado que la evolución que experimenta cualquier pozo petrolífero sigue una curva en forma de campana, denominada “curva de Hubbert”, de forma que tras una etapa rápida de producción se alcanza un máximo o “cénit” a partir del cual comienza su declive hasta el agotamiento del pozo. Dado que esta curva es aplicable a todos los pozos existentes, la suma de todos los pozos del planeta daría lugar a otra curva, representación de las reservas mundiales de petróleo, que también tendría forma de campana. Aunque no se puede conocer con exactitud la fecha del cenit de la producción mundial de petróleo, casi todas las estimaciones actuales más fiables lo sitúan entre los años 2004 y 2037 [Hallock, 2004], fecha a

partir de la cual comenzaría el descenso de producción hasta su inevitable agotamiento. Una de las curvas de Hubbert más aceptada internacionalmente se muestra en la Fig. 1.2.

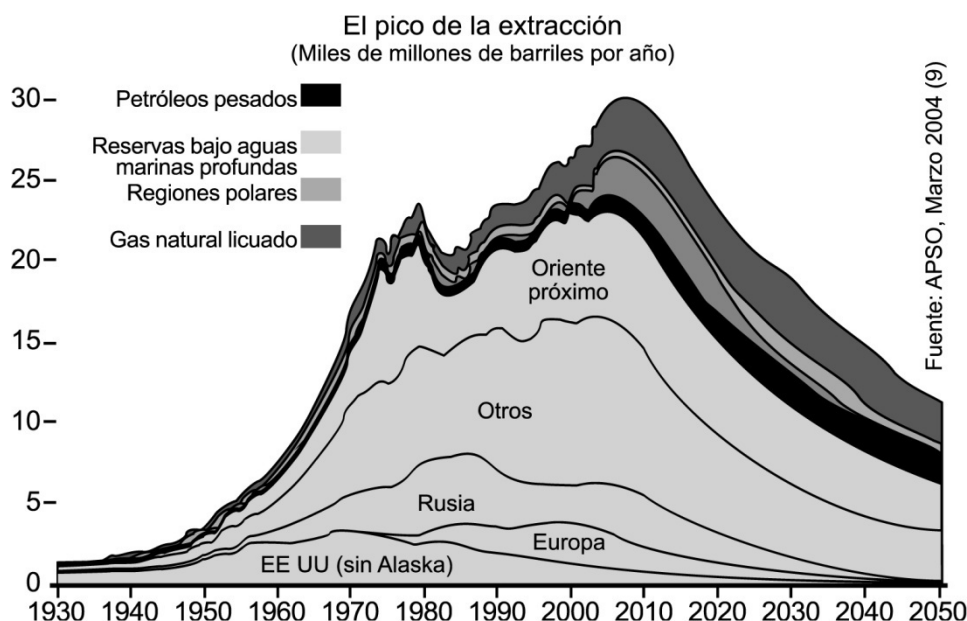


Fig. 1.2: Curva de Hubbert de las reservas mundiales de combustibles fósiles (gas y petróleo).

[ASPO, 2004]

1.2.2. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL

La incipiente generación de una concienciación medioambiental, con el consiguiente desarrollo y endurecimiento de la legislación en este aspecto, ha favorecido el aumento de las medidas oficiales para la regulación y disminución de esta demanda energética, pretendiendo evolucionar hacia una situación mucho menos determinada por este tipo de combustibles.

La comunidad científica mundial considera el uso masivo de combustibles fósiles como la principal causa del cambio climático que sufre el planeta. La quema de carbón, petróleo y gas natural ha sido la causa de un aumento en la concentración de CO_2 en la atmósfera, produciendo el denominado “efecto invernadero” que eleva la temperatura media de la Tierra. Ésta es una de las principales conclusiones del Convenio Marco sobre Cambio Climático de la ONU (UNFCCC), celebrado el 11 de diciembre en 1992 en Japón. En esta reunión, 55 países (incluido España) firmaron el “Protocolo de Kyoto”, pionero en la legislación medioambiental.

Actualmente son 193 países los que refrendan este acuerdo, cuyo objetivo primordial es reducir en un 5% la emisión de gases invernadero con respecto a las emisiones de 1990,

durante el periodo 2008-2012. El Protocolo de Kyoto es la máxima **legislación internacional** sobre la que se basan el resto de normativas europeas, nacionales, autonómicas y municipales.

En este marco, España se comprometió a aumentar sus emisiones un máximo del 15% anualmente. Sin embargo, los resultados recogidos desde 1996 le identifica como uno de los países en los que menos posibilidades existen de cumplir este acuerdo, tal y como se muestra en el siguiente gráfico:

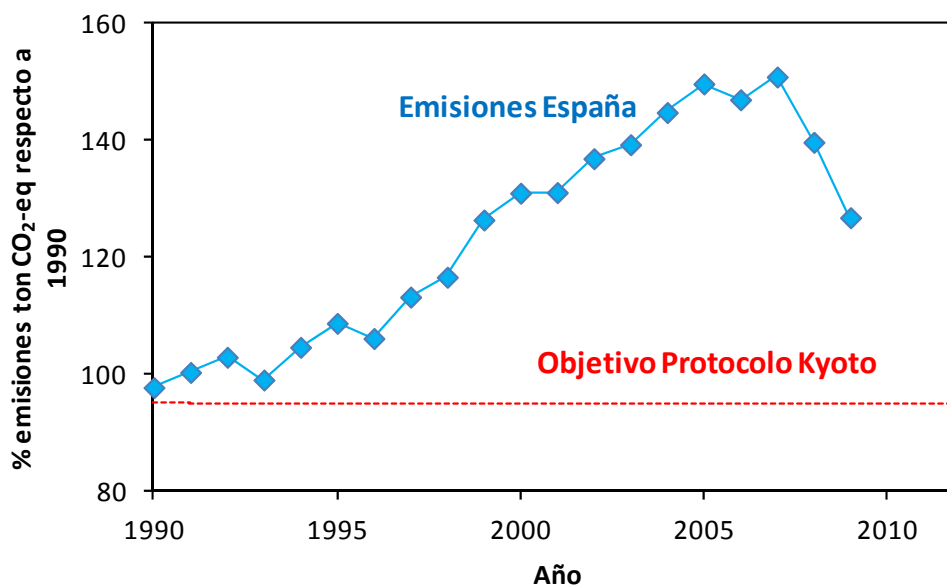


Fig. 1.3: Índice de evolución del agregado de emisiones [Inventario Español de Emisión de Gases Invernadero, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2011]

De estas emisiones, según el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, un 38.8% se corresponden al sector transporte, siendo el sector que aporta un mayor porcentaje de estos gases, seguido por el industrial (33%). Aunque con diferente relevancia, este sector es el que mayor influencia tiene en estas emisiones en el conjunto de la Unión Europea. Consecuentemente, es innumerable la legislación que, a diferentes niveles de actuación, tiene como objetivo la regulación y disminución de estas emisiones.

La **legislación europea** en materia medioambiental ha sido renovada constantemente, sufriendo las modificaciones necesarias para cumplir las exigencias internacionales, principalmente el Protocolo de Kyoto. Actualmente, todo el territorio europeo está regulado por la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo, relativa al fomento del uso de la energía procedente de fuentes renovables, fruto del Consejo Europeo del 23 de abril de 2009. Entre

otros muchos aspectos, La Directiva 2009/28/CE recoge los objetivos mínimos para España del 20% de energías renovables en el consumo de energía final bruta para 2020.

La directiva europea 2009/28/CE fue incorporada al **ordenamiento jurídico nacional** mediante un Real Decreto del Ministerio de Industria, Turismo y Comercio que entró en vigor el 1 de enero de 2012. En este Real Decreto se confirma el objetivo del 20% de energías renovables en el cómputo global energético de España en el año 2020, lo que implicaría un 10% de biocombustibles en el sector transporte. Derivadas de esta normativa, existen numerosas Órdenes Ministeriales y Circulares de comisiones ministeriales que abordan diferentes aspectos económicos, fiscales, medioambientales, etc. para fomentar el cumplimiento de estos objetivos.

En este ámbito, la biomasa vegetal se presenta como una de las alternativas más respetuosa con el medioambiente, ya que en su ciclo de vida completo se puede considerar que su utilización como fuente de energía no supone una emisión neta de gases de efecto invernadero. Es decir, la biomasa vegetal durante su etapa de crecimiento como ser vivo consume dióxido de carbono para asimilar en su organismo los compuestos carbonosos necesarios para su metabolismo. Por tanto, durante la combustión de biomasa, el CO₂ que se libera procede, íntegramente, del asimilado durante su etapa crecimiento. Consecuentemente, el balance global resulta nulo.

1.2.3. MOTIVACIONES SOCIO-ECONÓMICAS

A las razones expuestas anteriormente hay que añadir otras motivaciones, no menos importantes que las anteriores, de tipo económico y estratégico. Las reservas de combustibles fósiles están muy focalizadas en emplazamientos muy concretos, lo que crea una dependencia económica internacional de países deficientes energéticamente (como, por ejemplo, España) respecto de países productores de petróleo. Además, existe un claro interés porque las nuevas fuentes de energía no dependan de abastecimientos vulnerables sometidos al control de multinacionales o afectados por cambios políticos. Cabe destacar que, actualmente, Europa tiene una dependencia energética exterior del 50% y, concretamente, España del 70% [MAEC, 2008].

Una solución a este problema podría ser el desarrollo de tecnologías basadas en las diferentes energías renovables que posea cada región. Dentro de este marco, la opción de los biocarburantes como combustible para el parque móvil mundial es, probablemente, la opción más realista de la actualidad.

1.3. LA BIOMASA

El término biomasa aparece en el Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española [2012] con dos acepciones:

- “Materia total de los seres que viven en un lugar determinado, expresado en peso por unidad de área o volumen.”
- “Materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía.”

Si bien ambas son válidas, la segunda hace clara referencia a la capacidad de utilización de la biomasa como materia prima para obtener energía. Cabe destacar que, en términos bioquímicos, se añade una restricción, según la cual, para que la materia orgánica se pueda considerar biomasa, la formación o transformación biológica ha de ser reciente, lo que excluye a los combustibles fósiles.

1.3.1. FRACCIONES DE LA BIOMASA

La parte estructurada de la biomasa está compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa (polímero cristalino) y la hemicelulosa (polímero amorfo) se corresponden con un porcentaje que varían entre el 60% y el 90% de la biomasa total. La lignina (compuesto poliaromático) completa prácticamente el restante (Fig. 1.4). La biomasa posee, además, otros componentes minoritarios, no pertenecientes a su esqueleto estructural, pero importantes a la hora de definir sus propiedades y su reactividad. Entre ellos destacan, por su aplicación en química industrial y en la tecnología de combustibles: triglicéridos, alcaloides, pigmentos, resinas, esteroides, terpenos, etc.

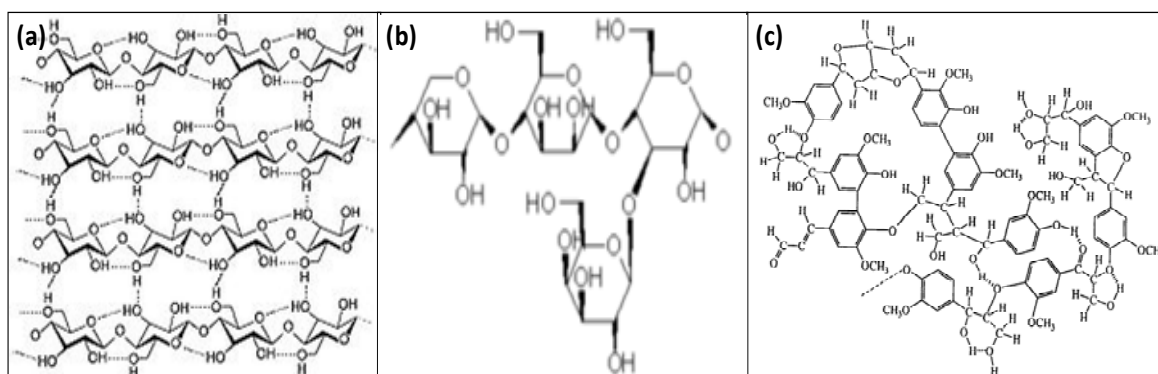


Fig. 1.4: Estructuras químicas de las principales fracciones biomásicas: (a) celulosa; (b) hemicelulosa; (c) lignina.

1.3.1.1. CELULOSA

La celulosa (30%-50% de la biomasa lignocelulósica seca) está formada por la polimerización lineal de moléculas de glucosa unidas mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico. Las unidades de glucosa forman disacáridos (celobiosa) que se repiten resultando una larga cadena polimérica de peso molecular variable, con fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$ con un valor mínimo de $n = 200$. Este tipo de enlaces obliga a la rotación de 180° , lo que facilita la formación de enlaces de hidrógeno que dan lugar a la estructura cristalina de la celulosa, de gran fortaleza y difícil de hidrolizar (degradar). La distinción respecto del almidón (polímero minoritario también formado por monómeros de glucosa) viene dada por la configuración de los enlaces (estereoquímica) entre los monómeros (ambos son 1,4-O-glucosídicos, pero este enlace es tipo β en el caso de la celulosa y α en el caso del almidón) que hacen que el almidón tenga una conformación en hélice, fácilmente degradable por enzimas o con un ataque ácido, mientras que la celulosa requiere enzimas mucho más específicos, o condiciones más drásticas de operación [Sjostrom, 1981].

La celulosa es la biomolécula orgánica más abundante, ya que forma la mayor parte de la biomasa terrestre. Es insoluble en agua y de gran importancia biológica por ser responsable de la rigidez de los tejidos vegetales. Industrialmente es, además, un compuesto de elevado valor añadido, ya que se utiliza como materia prima en industrias muy desarrolladas, entre los que destacan la formación de papel, el desarrollo de barnices, materiales de aislamiento o la obtención de explosivos, principalmente la nitrocelulosa (más conocido como pólvora).

1.3.1.2. HEMICELULOSA

La hemicelulosa es un componente relativamente amorfo, más fácil de romper en sus monómeros (pentosas y hexosas). Es el segundo componente, por proporción, de la biomasa lignocelulósica, implicando un 20%-40% de su peso en seco.

Las hemicelulosas son heteropolisacáridos (polisacárido compuesto por más de un tipo de monómero) formados por un conjunto heterogéneo de polisacáridos, a su vez constituido por un solo tipo de monosacáridos unidos por enlaces β -1,4-O-glucosídico formando una cadena lineal ramificada. Fundamentalmente, los monosacáridos presentes son: xilosa, arabinosa, galactosa, manosa, glucosa y ácido glucorónico. Forma parte de las paredes de las diferentes células de los tejidos vegetales, recubriendo la superficie de las fibras de celulosa y permitiendo el enlace de pectina. De esta forma constituyen la pared rígida de que protege las células vegetales de la presión ejercida sobre ésta por el resto de las células que la rodean.

A diferencia de la celulosa, su composición heterogénea y su consiguiente mayor reactividad ha dificultado su desarrollo como materia prima a nivel industrial y, actualmente, no posee un elevado valor añadido. Por tanto, la mayor parte de los procesos industriales que utilizan biomasa como materia prima poseen una primera etapa de pretratamiento en la que la hemicelulosa es retirada como residuo. De cara a la valorización de la biomasa como materia prima para la obtención de biodiesel, la hemicelulosa es más prometedora ya que su hidrólisis es más sencilla, facilitando la obtención de los aldehídos furfural y 5-HMF (precursores de los combustibles líquidos) en condiciones más suaves y mediante un proceso más corto [Wettstein et al., 2012].

1.3.1.3. LIGNINA

La lignina es, esencialmente, el nexo que da rigidez a la estructura de plantas y árboles. Está compuesto por polímeros fenólicos y representa un porcentaje variable, 15 % - 25 % del residuo seco. Mientras que la celulosa y la hemicelulosa son polisacáridos que pueden ser hidrolizados en azúcares y fermentados, la lignina tiene una composición totalmente diferente que le proporciona propiedades aprovechables para la industria química.

1.3.2. LA BIOMASA COMO FUENTE DE ENERGÍA

Se puede considerar que el uso racional de esta energía comenzó hace unos 10000 años, es decir, cuando el ser humano dejó de ser un cazador-recolector para transformarse en agricultor. Desde entonces, y hasta finales del siglo XIX, la agricultura cubrió la mayor parte de las necesidades energéticas de la Humanidad, no sólo las alimenticias, sino también las caloríficas y mecánicas, puesto que las necesidades de calefacción se cubrían mediante la combustión de leña y restos de cosecha y la mecánica mediante el esfuerzo muscular, tanto del propio ser humano como de animales.

Aún hoy, este tipo de energía es muy utilizada, aunque con un reparto muy desigual. Así, en países muy industrializados, el aprovechamiento de este tipo de recursos con fines energéticos apenas representa el 3 % – 4 % de la energía total empleada, siendo mucho más utilizados los combustibles fósiles, como carbón y petróleo. Por el contrario, en países en vías de desarrollo, la biomasa es la principal fuente de energía, llegando a cubrir el 90% de la demanda energética.

La combustión directa de la biomasa produce energía en forma de electricidad y calor. Existen numerosas fuentes renovables de este tipo de energías: eólica, hidráulica, solar, geotérmica... La obtención de electricidad y calor mediante estas fuentes alternativas está altamente desarrollada e implementada a nivel industrial en muchos países desarrollados, con mayor rendimiento que el obtenido en la combustión. El elevado valor de la biomasa como fuente de energía alternativa radica, sin embargo, en que es la única fuente conocida de energía líquida: biocombustibles. Esto es debido a su elevado contenido en carbono, suficiente como para ser utilizada directamente como precursor químico y/o combustible líquido, pudiendo sustituir al diesel y la gasolina actual. La obtención de combustibles líquidos amplía el ámbito de uso de la biomasa como fuente de energía renovable a sectores tan importantes como el transporte, y resolvería el problema del almacenamiento energético existente con las otras fuentes renovables.

En la Fig. 1.5 se muestran las principales vías de aprovechamiento tecnológico de la biomasa para la obtención de biocombustibles, diferenciando entre procesos de primera y de segunda generación:

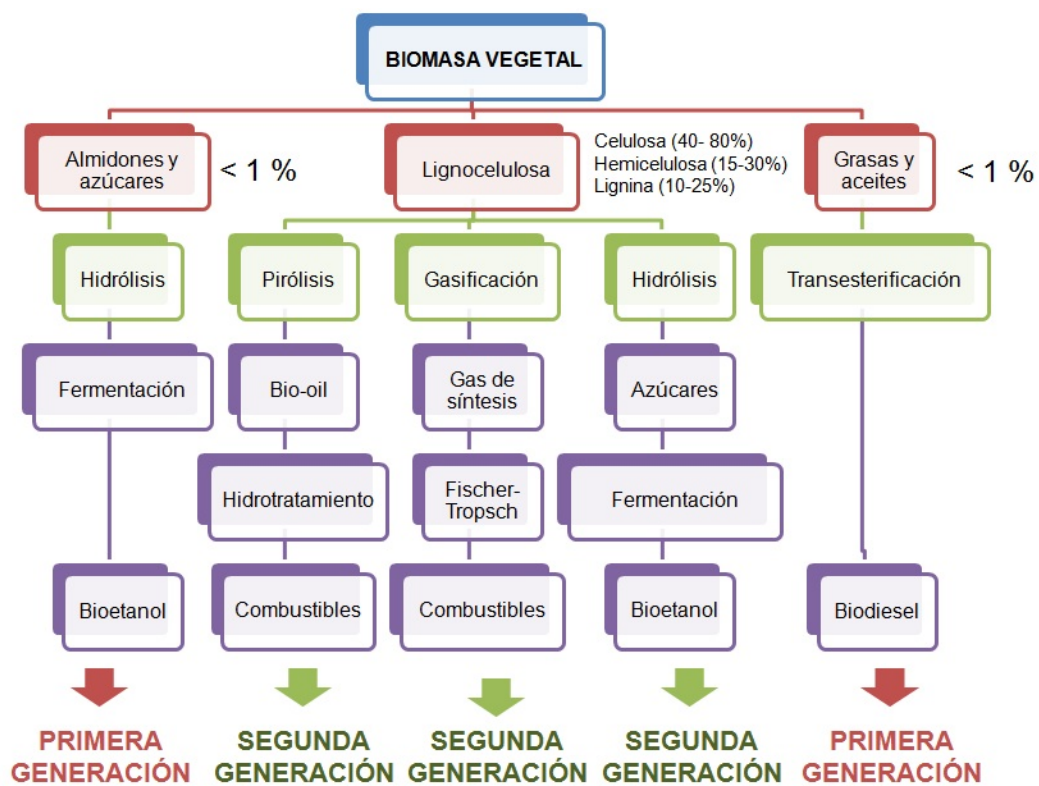


Fig. 1.5: Procesos de aprovechamiento de la biomasa [Huber et al., 2006]

1.3.3. BIOCOMBUSTIBLES DE PRIMERA GENERACIÓN

Los primeros pasos en el desarrollo de tecnología energética basada en biomasa utilizan como materia prima componentes de partes muy concretas, generalmente semillas, de cereales, caña de azúcar o plantas oleaginosas; plantaciones que anteriormente se destinaban al consumo humano o a la alimentación de animales. Constituyen la primera generación de biocombustibles.

La explotación ideal de esta posibilidad implicaría la utilización de plantaciones que combinaran un bajo requerimiento nutricional y energético durante su desarrollo con una alta eficiencia energética, pudiendo convertir toda la energía intrínseca a la biomasa en energía aprovechable. De esta forma, se sustituiría la actual procedente de combustibles fósiles sin gasto en modificaciones de infraestructuras ni contaminación ambiental.

En la práctica, es imposible convertir toda la energía de la biomasa en combustible, al igual que es imposible aprovechar toda la energía del crudo en gasolina y diesel. Actualmente, los esfuerzos en materia de aprovechamiento de biomasa se centran en mejorar la tecnología para conseguir una mayor eficiencia térmica, además de utilizar biomasa de orígenes cada vez más diversos, adecuándose a las condiciones ambientales y del terreno de cada región, con tendencia a optimizar los procesos de transformación utilizando plantaciones que requieran poco agua, capaces de desarrollarse en zonas áridas y con pocas necesidades de fertilizantes [Huber et al., 2006].

Los principales biocombustibles de la denominada primera generación son el bioetanol y el biodiesel. El bioetanol es producido a partir del azúcar contenido en las plantas o el almidón contenido en las semillas de los cereales [Hashem, 2010]. El biodiesel es producido a partir de aceites vegetales después de su conversión en los correspondientes ácidos grasos y metil ésteres [Georgonianni, 2009]. Sin embargo, la mayor parte de los biocombustibles de primera generación tienen serios inconvenientes, entre los que destaca la competencia con la industria alimentaria y el elevado coste de producción.

1.3.4. BIOCOMBUSTIBLES DE SEGUNDA GENERACIÓN

La mayor parte de los problemas de los biocombustibles de primera generación pueden ser solventados con la tecnología de biocombustibles de segunda generación, producidos a partir de residuos forestales y agrícolas y a partir de la componente lignocelulósica de los vegetales, situada en fracciones de los cereales desechadas actualmente.

Se espera que los combustibles de segunda generación sean superiores a los de primera generación en términos de balance energético, reducción de las emisiones de gases invernadero, requerimiento de superficie, competición por el suelo, la alimentación y el agua. La principal razón por la que no han sido comercializados hasta ahora, a pesar de sus potenciales ventajas, es que requieren tecnologías aún por desarrollar a nivel comercial y sus costes son significativamente mayores que los de producción de biocombustibles de primera generación.

Una de las principales causas de esta dificultad tecnológica y consiguiente encarecimiento es debida a la diferencia en la estructura química existente entre la biomasa y los combustibles fósiles: los combustibles son compuestos hidrofóbicos, mientras que la biomasa lignocelulósica es de naturaleza hidrofílica y muy rica en oxígeno. Para el mantenimiento de la vida el oxígeno es absolutamente necesario, pero la presencia de este elemento en la materia prima que pudiera ser introducida en las refinerías actuales constituiría un gran problema: disminuye el poder calorífico y la entalpía de combustión, provoca mayor corrosión y, además, da lugar a un combustible que no se podría mezclar con el de origen mineral. Por tanto, es necesario desarrollar nuevos procesos tecnológicos que permitan elaborar biocombustible a partir de esta biomasa, para lo cual es necesario aumentar el índice H/C y eliminar el oxígeno, tal y como se muestra en la Fig. 1.6 (diagrama VanKrevelen):

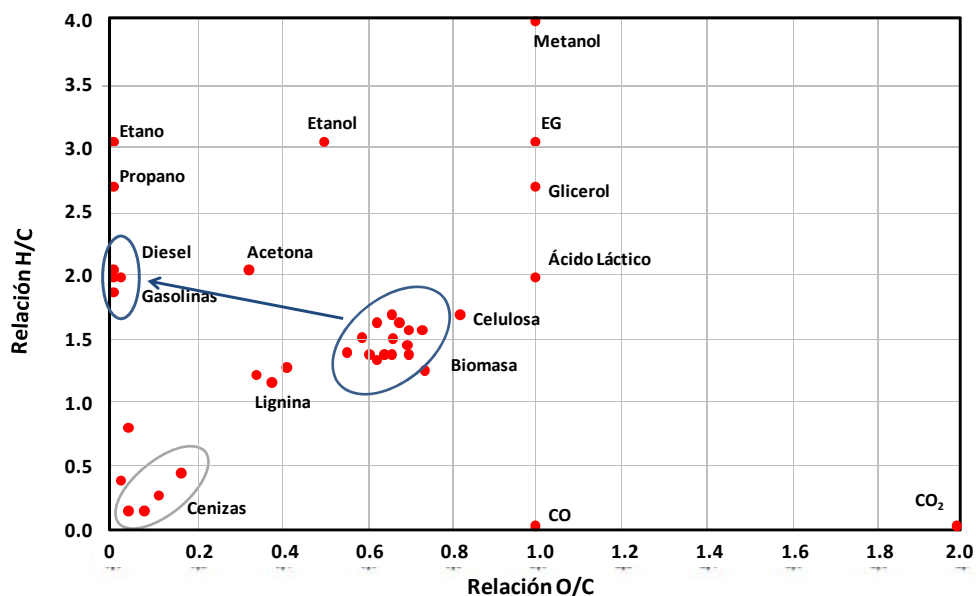


Fig. 1.6: Diagrama VanKrevelen de composición de materias primas y productos finales

[Vermeiren et al., 2009]

En este ámbito, uno de los mayores retos que se presenta es optimizar los catalizadores necesarios para cada uno de las etapas del proceso de fabricación; ya sean de naturaleza ácida (utilizados, por ejemplo, en la hidrólisis para la descomposición de la biomasa) o básicos (utilizados en reacciones posteriores de alargamiento de la cadena carbonosa). La catálisis homogénea, utilizada en ambos procesos presenta diversos inconvenientes, entre los que destaca el gasto energético y económico en los procesos de purificación y eliminación del catalizador de los productos finales. Para subsanar este problema, los esfuerzos actuales se centran en desarrollar catalizadores sólidos (ácidos y básicos) más selectivos, seguros y respetuosos con el medio ambiente; o, si no es posible, desarrollar nuevas tecnologías para optimizar el reciclaje de los catalizadores homogéneos.

1.3.5. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE COMBUSTIBLES A PARTIR DE BIOMASA

La materia lignocelulósica puede ser transformada en combustibles líquidos por tres vías principales:

1. Producción de gas de síntesis por gasificación;
2. Producción de bioaceite por pirólisis o licuefacción;
3. Hidrólisis para producción de monómeros de azúcar.

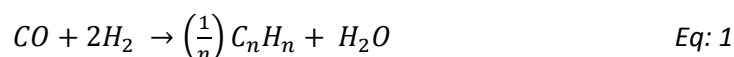
El gas de síntesis puede utilizarse para producir hidrocarburos con propiedades similares al diesel y a la gasolina mineral (mediante la síntesis de Fischer-Tropsch), metanol y otros combustibles. Los bioaceites pueden utilizarse en reacciones de alargamiento de cadena carbonosa para utilizarse como combustibles para el transporte. Los azúcares también pueden utilizarse para obtener biocombustibles mediante diferentes tratamientos en fase líquida. A continuación, se resumen las ideas principales de cada uno de estos procesos, haciendo hincapié en el proceso de hidrólisis, puesto que es el escogido en este trabajo.

1.3.5.1. PROCESOS DE GASIFICACIÓN

La gasificación es un proceso en el cual un material carbonoso -líquido o sólido como, por ejemplo, la biomasa- reacciona con aire, oxígeno y/o vapor de agua, produciendo un gas denominado gas de síntesis, que contiene: CO, H₂, CO₂, CH₄ y N₂ en proporciones variables. La gasificación de biomasa es un proceso clásico, que a mediados de los años 40 se utilizó de manera generalizada como fuente de combustible para vehículos.

La gasificación incluye una compleja combinación de reacciones en fase líquida, sólida y gaseosa, incluyendo pirólisis, oxidación parcial y gasificación del vapor de agua. Los productos obtenidos en este proceso pueden ser controlados y optimizados variando los tiempos de residencia en la gasificación, la temperatura de reacción y los flujos de calor [Milne, 1998]. Son numerosos los tipos de reactores que se detallan en la bibliografía, pudiendo diferenciarse entre los de alimentación superior, alimentación inferior y gasificadores de lechos fluidizados. Las temperaturas de reacción pueden llegar a superar los 1000 °C, no siendo nunca inferiores a los 600 °C, lo cual genera numerosos inconvenientes tanto técnicos como económicos.

El gas de síntesis obtenido en la gasificación de biomasa se puede utilizar como materia prima para obtener alcanos con propiedades asimilables a las del diesel mineral mediante la reacción de **Fischer-Tropsch** utilizando catalizadores basados en cobalto, hierro o rutenio. Este procedimiento, desarrollado a comienzos del siglo XX, fue uno de los métodos más utilizados para obtener combustibles líquidos en países como Alemania o Sudáfrica durante los años 30-40 [Anderson, 1984]. El proceso ocurrido durante esta reacción se resume en la Eq. 1:



Los productos de la síntesis de Fischer-Tropsch (FTS) son una gran variedad de alcanos con una longitud de entre C_1 y C_{50} . Los hidrocarburos correspondientes al rango propio de gasolinas y/o diesel (C_8 - C_{15}) no se pueden sintetizar selectivamente mediante este proceso, alcanzando una pureza máxima menor del 50%, con gran cantidad de impurezas, tal y como se observa en la Fig. 1.7.

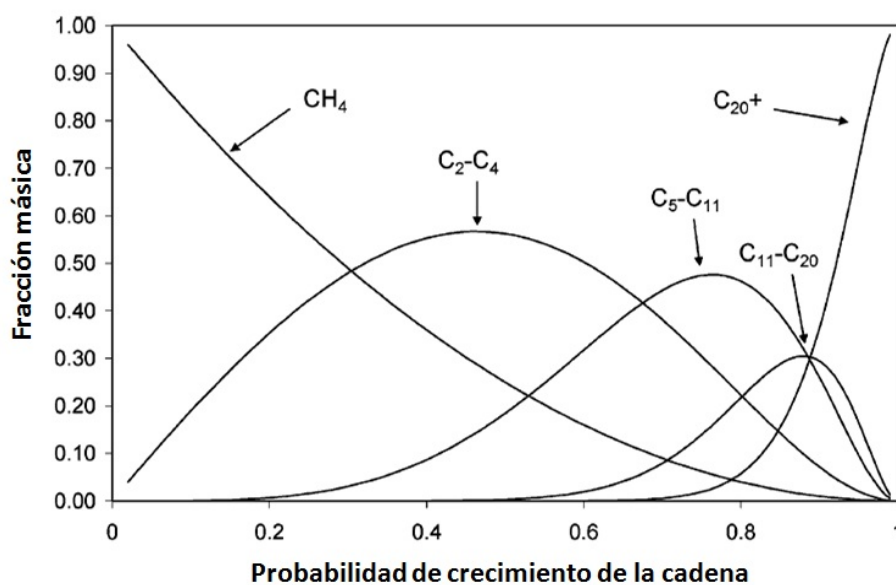


Fig. 1.7: Distribución ideal de productos en una síntesis de Fischer-Tropsch según en el modelo Anderson-Schulz-Flory [Huber et al., 2006]

Actualmente, los estudios en esta área se centran en elaborar catalizadores que permitan aumentar la selectividad en el intervalo deseado. De esta forma, se ha conseguido alcanzar selectividades de C5-C12 superiores al 70% mediante catalizadores de Co o Fe soportados sobre zeolitas tipo ZSM-5 [Martínez et al., 2005]. Sin embargo, la implantación industrial de la gasificación-reacción de Fischer-Tropsch para la obtención de bicomcombustibles presenta el inconveniente de necesitar numerosos y costosos procesos de purificación de la corriente de salida, en la que, además de los hidrocarburos, se obtienen alcoholes y olefinas. Teniendo en cuenta el rango correspondiente a los biocombustibles asimilables a diesel (C8-C15), la mezcla obtenida es demasiado pobre, con una gran proporción de hidrocarburos C12 o menores. Consecuentemente, habría que enriquecer la mezcla mediante procesos de destilación.

1.3.5.2. PROCESOS DE PIRÓLISIS Y LICUEFACCIÓN

La pirólisis es una reacción de descomposición térmica en defecto de oxígeno. Este proceso puede dar lugar a productos de muy diversa naturaleza (líquidos, sólidos, gaseosos) en función de las condiciones de reacción. Para obtener productos líquidos (promotores de los posteriores biocombustibles) es necesario operar con tiempos cortos de residencia (del orden de segundos en los casos de pirólisis en vacío o presurizada), velocidades de transmisión de calor elevadas y temperaturas moderadas (menores de 500 °C). Con estas condiciones se puede asegurar que prácticamente el 100% del poder energético de la biomasa se ha transferido a los productos líquidos obtenidos (50% - 90%) [Klass, 1998]. El producto de la pirólisis de biomasa, denominado bioaceite, está formado por una mezcla que puede contener más de 400 diferentes tipos de compuestos, incluyendo ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas y compuestos aromáticos. Comercialmente, puede utilizarse para la producción de energía en centrales térmicas y como reactivos para numerosos productos químicos.

La obtención de combustibles líquidos a partir de este bioaceite requiere una estabilización de su composición y una mejora y homogeneización de sus propiedades. El bioaceite obtenido tiene numerosas propiedades como precursor químico, pero presenta serias desventajas para su uso directo como combustible líquido en el transporte. Entre estas desventajas destacan una baja capacidad calorífica, la incompatibilidad con otros combustibles, su gran viscosidad, el posible contenido en sólidos y su inestabilidad química. Estas desventajas justifican la necesidad de procesos de refinado, entre los que destacan:

1. **Hidrodeseoxigenación con tratamiento catalítico**: consiste en tratamientos a temperaturas moderadas (300 – 600°C) con altas presiones de H₂ en presencia de

catalizadores heterogéneos: CoMo, NiMo, Pt/SiO₂-Al₂O₃, Ru, etc. [Furmisky, 2000] Durante este proceso, el oxígeno reacciona con el hidrógeno formando agua y dando lugar a enlaces C-C saturados. Se aumenta considerablemente la capacidad energética, así como su estabilidad química. Sin embargo, dado su alto consumo de H₂, no se considera un tratamiento eficaz energéticamente.

2. **Tratamiento con zeolitas:** Las zeolitas son un material ampliamente utilizado en refinerías. El tratamiento de maduración del bioaceite con zeolitas permite reducir el contenido en oxígeno y aumentar la estabilidad térmica del producto. Consiste en numerosas reacciones de deshidratación, craqueo, polimerización desoxigenación y aromatización que ocurren cuando se somete el bioaceite a 350 – 500°C, a presión atmosférica y se pone en contacto con las zeolitas a una velocidad espacial de aproximadamente 2h⁻¹. Es un proceso que no necesita hidrógeno, lo cual es una gran ventaja de operación y económica respecto del hidrotreatment. Sin embargo, la producción de hidrocarburos es baja y se forma una gran cantidad de coque que inhibe la actividad catalítica [Bridwater, 1994].
3. **Formación de emulsiones con diesel mineral:** La mezcla del bioaceite con diesel mineral tiene la finalidad de acercar las propiedades de la mezcla a las ideales del diesel mineral. Se consiguen índices de cetano aceptables con mezclas que no excedan el 30% del bioaceite, se disminuye considerablemente la corrosividad y la viscosidad, pero el coste de adición de surfactantes y energético son muy elevados, por lo que es una práctica que se pretende abandonar a favor de procesos más consistentes.

A pesar de estos procesos de refinado, las técnicas de pirólisis y licuefacción dan lugar a corrientes de hidrocarburos demasiado ligeros, mezclados con compuestos de peso molecular muy bajo y con un elevado grado de oxidación (por ejemplo, ácido acético), por lo que presentan mucha menor calidad que el combustible mineral.

1.3.5.3. PROCESOS DE HIDRÓLISIS

Los procesos de tratamiento de biomasa lignocelulósica anteriormente mencionados requieren elevadas temperaturas de operación. Por el contrario, mediante procesos de hidrólisis se obtienen monosacáridos con procesos a bajas temperaturas. Estos monómeros se pueden utilizar como materia prima para obtener diversos productos químicos o como precursores de biocombustibles. La hidrólisis de biomasa da lugar a conversiones selectivas y energéticamente eficientes en monómeros.

Estos procesos de biorefinería comienzan con un pretratamiento de la biomasa, con el fin de disminuir la cristalinidad de la celulosa, aumentar el área superficial, separar la hemicelulosa de la celulosa y romper las estructuras de lignina.

Acondicionamiento de la biomasa: pretratamiento

Esta etapa es una de las que más encarece el proceso de obtención de biocombustibles, llegando a suponer un 20% del coste total. Los pretratamientos incluyen procesos físicos, químicos, térmicos o, incluso, la combinación de los tres [Tagliabue et al., 2008].

El pretratamiento físico más extendido se lleva a cabo sometiendo la biomasa a una corriente de vapor a elevada presión, con temperaturas de entre 160 y 260°C, provocando la descompresión de la material, degradando la hemicelulosa, transformando la lignina e incrementando la digestibilidad de la celulosa [Jackson et al., 2000]. La adición a la corriente de ácido sulfúrico, dióxido de azufre o dióxido de carbono mejora la hidrólisis enzimática disminuyendo la formación de compuestos inhibidores y favoreciendo la eficacia de la degradación de la hemicelulosa [Morjanoff et al., 1987].

En cuanto a los pretratamientos químicos, pueden tener naturaleza ácida o básica. Están altamente estudiados como paso previo a la hidrólisis enzimática. Los tratamientos ácidos favorecen un fraccionamiento selectivo de la hemicelulosa, mientras que los tratamientos básicos actúan, principalmente, en la solubilidad de la lignina.

Los pretratamientos básicos son llevados a cabo a temperaturas bajas (desde la temperatura ambiental hasta los 100°C) y a menor presión que los físicos. Tienen un tiempo de reacción mucho mayor, comprendido entre las horas y los días, frente a los minutos que dura el pretratamiento físico. Los hidróxidos de sodio, potasio y calcio son los catalizadores más utilizados para estos procedimientos [Mosier et al., 2005]. El hidróxido de calcio tiene la ventaja de que puede ser recuperado de la corriente principal por precipitación con dióxido de carbono y reciclado mediante un tratamiento térmico [Chang et al., 1998].

El objetivo del pretratamiento básico es la eliminación de la lignina de la biomasa, incrementando la reactividad de los restantes polisacáridos. En estas condiciones, la hemicelulosa no se solubiliza, pero se puede conseguir modificando algunos sustituyentes de los azúcares. En la práctica, hasta ahora no se ha conseguido una efectividad industrial de este tipo de pretratamiento.

Los procesos químicos ácidos, por el contrario, se llevan a cabo con condiciones más selectivas (temperaturas entre 200 y 215°C) y con tiempos más cortos, comprendidos entre 1 y 5 minutos. El proceso más desarrollado en este ámbito se basa en el ácido sulfúrico diluido (1.1%), llevado a cabo a 190°C durante 2 minutos. Con estas condiciones, se consigue un producto de una riqueza superior al 90%. Sin embargo, este tipo de procesos tiene numerosos inconvenientes, entre los que destacan problemas de corrosión, elevado consumo de productos químicos y problemas de neutralización [Martín et al., 2002].

Hidrólisis de la biomasa

La hidrólisis se considera actualmente como la principal vía de entrada de la biomasa en un proceso de biorefinería [Rinaldi et al., 2009]. La primera tecnología desarrollada en este aspecto se conoce como el proceso Scholler, proceso desarrollado en Alemania en 1920 [Faith, 1954]. En la actualidad, la tendencia general de desarrollar catalizadores heterogéneos ha favorecido el estudio de la hidrólisis de la biomasa celulósica simultáneamente con la hidrogenación de los azúcares obtenidos, alcanzando en un solo paso azúcares y polialcoholes de elevado valor industrial [Rinaldi et al., 2009(a); Van de Vyer et al., 2011]. Esta reacción requiere catalizadores bifuncionales con metales activos para la hidrogenación y centros ácidos para la hidrólisis. De esta forma, utilizando agua como disolvente a elevadas temperaturas y en presencia de hidrógeno, se consiguen buenos resultados de conversión y selectividad y, controlando las condiciones de operación, los subproductos obtenidos se limitan a la formación de aldehídos (furanos) por degradación de alcoholes.

Modificando las propiedades de los catalizadores usados, la formación de furanos se puede eliminar prácticamente al 100% u optimizar, pasando a ser éstos los productos principales. La formación de aldehídos (furfural a partir de pentosas, 5-HMF a partir de hexosas) es interesante, ya que son el punto de partida para el desarrollo de biocombustibles por reacciones de condensación aldólica e hidrogenación.

Los aluminosilicatos se consideran una de las familias de catalizadores más prometedoras para este proceso, catalizando reacciones de ruptura de enlaces, craqueo y alquilación. Además, pueden tener aplicaciones en el crecimiento de las moléculas y otros procesos en la refinería, haciendo uso de sus propiedades de tamices moleculares [Carlson et al., 2008; Mäki-Arvela et al., 2007; Mäki-Arvela et al., 2011; Zhou et al., 2011]. Son materiales cuya recuperación y reutilización es sencilla, cumpliendo con los preceptos de la sostenibilidad y la química verde. Actualmente, el desarrollo de estos catalizadores de naturaleza ácida y su combinación con

fases activas metálicas (catalizadores bifuncionales), se presenta como una de las vías de desarrollo más prometedoras en este campo [Rinaldi et al., 2009(b)].

1.4. OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE BIOMASA HEMICELULÓSICA MEDIANTE TRATAMIENTOS EN FASE ACUOSA

La Fig. 1.8 muestra un diagrama esquemático de los procesos de conversión de biomasa en alcanos líquidos con propiedades de biocombustibles.

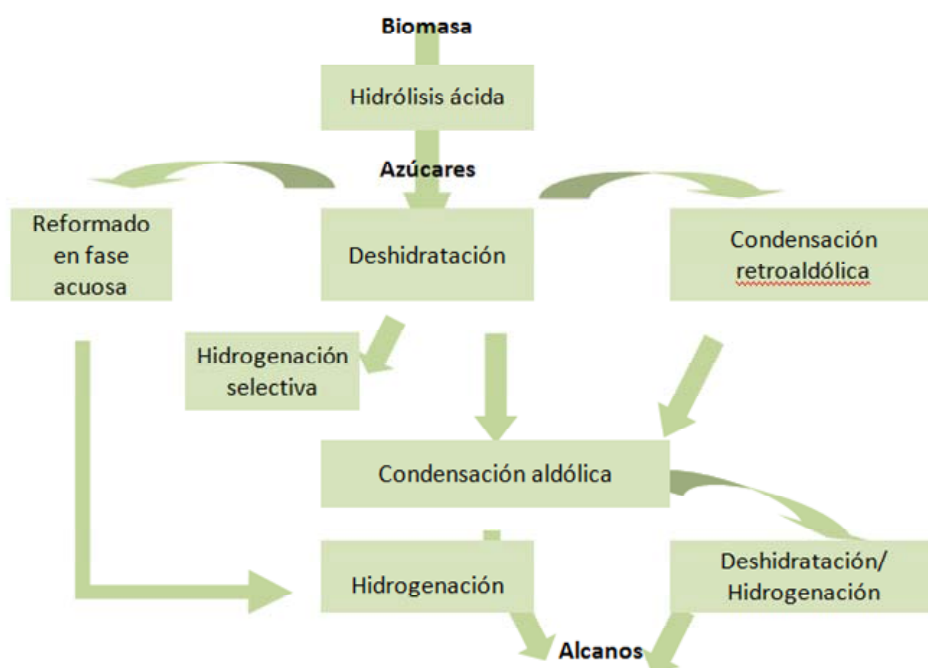


Fig. 1.8: Diagrama esquemático de la producción de alcanos líquidos a partir de la biomasa [Dumesic et al., 2007]

La obtención de compuestos en el intervalo C8-C15, según el diagrama propuesto, se centraría en la condensación aldólica de los aldehídos formados tras la hidrólisis ácida y posterior deshidratación de la biomasa hemicelulósica. La obtención posterior de los correspondientes alcanos se lograría tras un proceso en cuatro etapas, que combinan reacciones de deshidratación e hidrogenación para eliminar las insaturaciones y grupos oxigenados. Durante la hidrólisis de la biomasa, los polisacáridos como celulosa, hemicelulosa, almidón, etc. son convertidos en monosacáridos como xilosa, glucosa y fructosa. Con el proceso de hidrogenación hidrolítica estos monosacáridos pueden sufrir deshidratación, obteniendo

aldehídos de la familia de furfural y 5-HMF, tal y como se explicó anteriormente. Los principales compuestos que se pueden obtener se resumen en la Fig. 1.9.

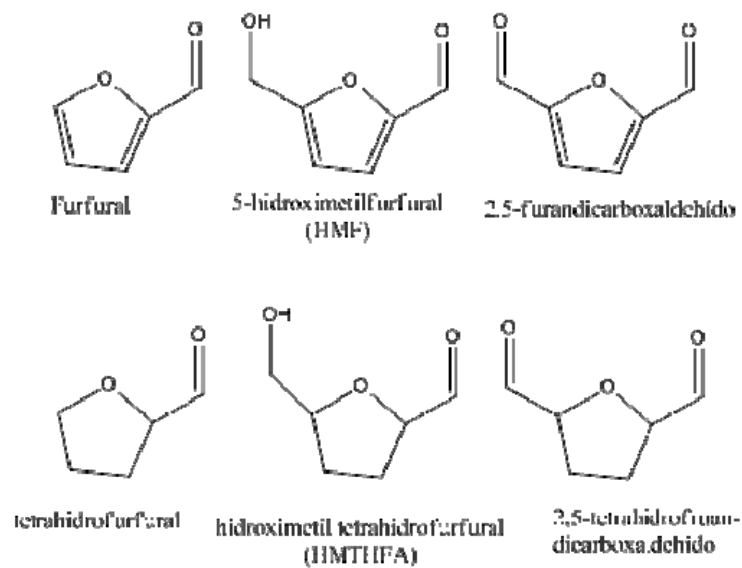


Fig. 1.9: Compuestos carbonílicos derivados de los hidratos de carbono por deshidratación [Chheda et al., 2007]

En la Fig. 1.10 se resumen las principales etapas en la transformación de los azúcares en alcanos líquidos.

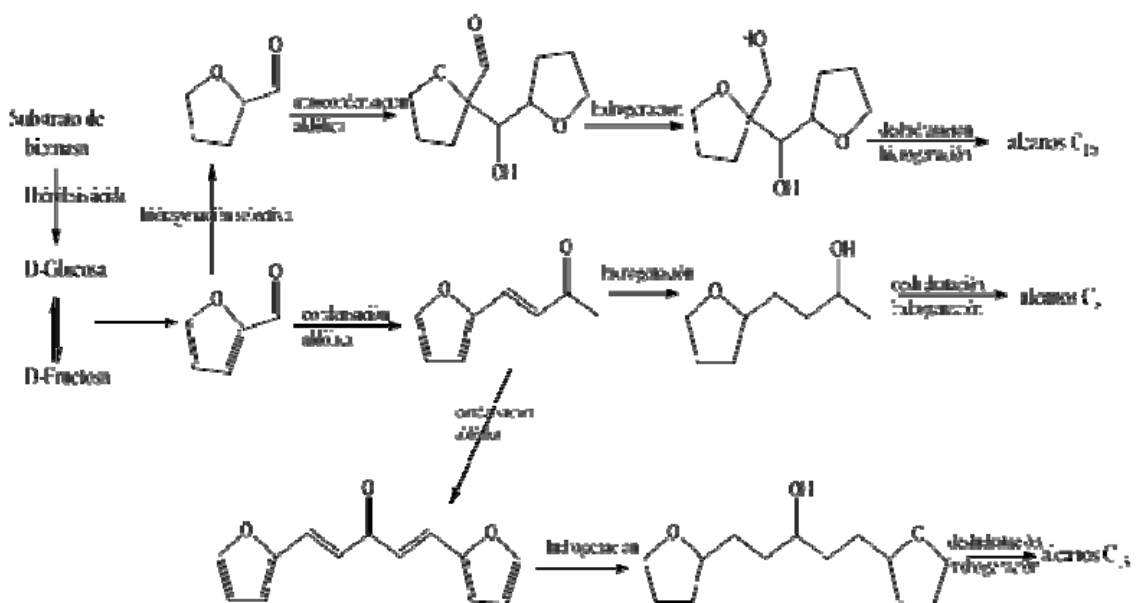


Fig. 1.10: Reacciones de conversión de polisacáridos en combustibles líquidos. Análogas para derivados del furfural tales como el 5-HMF [Chheda et al., 2007].

1.4.1. CONDENSACIÓN ALDÓLICA

La condensación aldólica es una reacción química orgánica donde en medio básico un ión enolato reacciona con un grupo carbonilo para dar lugar al sistema conjugado de un carbonilo α,β -insaturado, producto final, a través de la deshidratación de un intermedio β -hidroxialdehído o una β -hidroxicetona, tal y como se ve en el esquema de la Fig. 1.11.

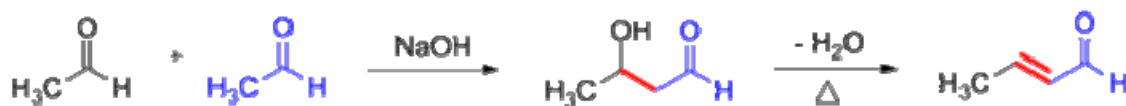


Fig. 1.11: Esquema general de la reacción de condensación aldólica

Aunque es menos habitual, la reacción también se puede dar en medio ácido, a través de intermedios de reacción de tipo enol. En este caso, la condensación catalizada por materiales ácidos ha sido descartada, ya que los centros ácidos (especialmente los fuertes) son también responsables de la formación incontrolada de productos pesados de elevado peso molecular, denominados genéricamente “coque”. Dado su tamaño, tienen tendencia a depositarse sobre la superficie del catalizador, acelerando la desactivación por bloqueo total o parcial de los centros activos [Guisnet et al., 1989].

La primera etapa de la reacción es una adición o reacción aldólica, y la segunda una reacción de eliminación, que tiene lugar mediante un mecanismo del tipo E1 en medio básico, donde se elimina el H α ácido, produciendo el ion enolato que expulsa el grupo saliente –OH, o E1 o E2 en medio ácido, en donde se protona el –OH y se expulsa como molécula de agua.

El mecanismo de condensación aldólica transcurre conformación de un enolato que ataca al carbonilo de otra molécula. En esta condensación se forma un enlace carbono-carbono entre el carbonilo de una molécula y el carbono α de la otra. En las Fig. 1.12-1.15 se muestran las distintas etapas de la condensación utilizando como ejemplo el acetaldehído, si bien el mecanismo es aplicable a cualquier molécula que posea grupos carbonilos y α -H.

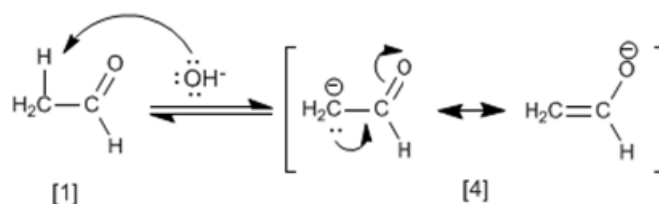


Fig. 1.12: Etapa 1: Formación del enolato

En la primera etapa (Fig. 1.12), la base desprotona el carbono alfa del etanal [1] generando el enolato [4] estabilizado por resonancia.

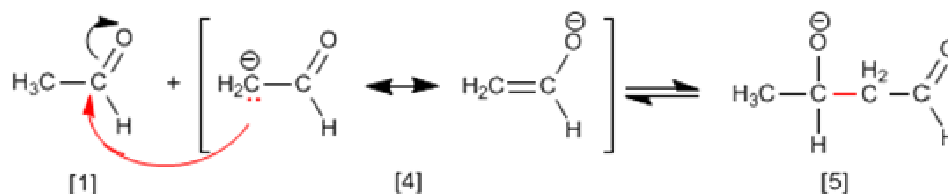


Fig. 1.13: Etapa 2: Ataque nucleófilo del enolato sobre el carbonilo

En la segunda etapa (Fig. 1.13), el ión enolato ataca a otro grupo carbonilo (cetona o aldehído) mediante una reacción nucleófila. Consecuentemente, se forma el enlace C-C, quedando la carga negativa desplazada hacia el átomo de oxígeno del grupo carbonilo atacado. La presencia de protones en el medio favorece la protonación de dicho oxígeno formando un compuesto denominado genéricamente β -hidroxicetona, también denominado aldol (Fig. 1.14).

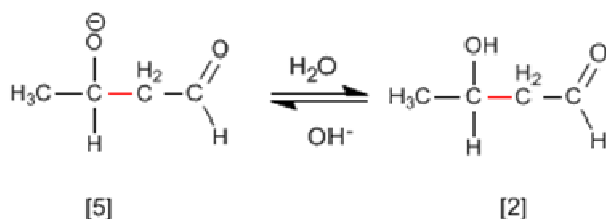


Fig. 1.14: Etapa 3: Protonación

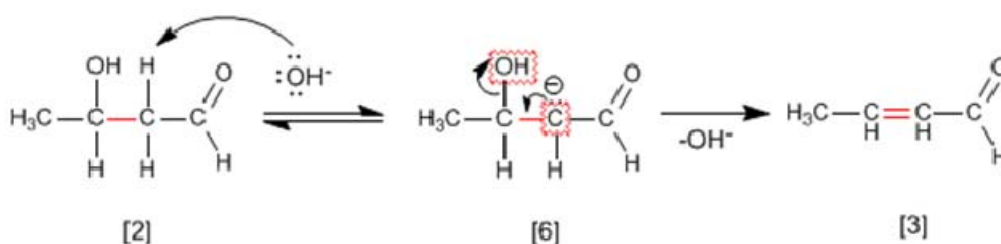


Fig. 1.15: Etapa 4: Deshidratación del aldol

El aldol formado, en presencia tanto de bases como de ácidos débiles, sufre deshidratación y se estabiliza formando el compuesto carbonílico insaturado correspondiente, tal y como muestra la Fig. 1.15.

1.4.1.1. CONDENSACIÓN ALDÓLICA EN LA TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA

Como se ha comentado en los apartados anteriores, los azúcares resultantes de la hidrólisis ácida de materiales celulósicos, son moléculas de cinco y seis átomos de carbono. Si este tipo de moléculas se sometiesen a un proceso de hidrogenación completa, darían lugar a hidrocarburos como pentano y hexano no ramificados, de muy mala calidad como combustibles (propiedades físicas parecidas a las de la gasolina) pero con bajo índice de octano (parámetro que mide la capacidad antidetonante de un combustible ante esfuerzos por compresión). Por otra parte, estos azúcares tienen grupos carbonílicos, al igual que los aldehídos obtenidos en la hidrogenación hidrolítica de estos monómeros, con lo que podrían condensarse entre sí o con otros compuestos para generar moléculas con mayor número de carbonos que, previa hidrogenación, se transformarían en combustibles diesel.

Así pues, la condensación aldólica es el paso intermedio clave para formar moléculas orgánicas de cadena larga utilizando compuestos carbonílicos derivados de hidratos de carbono. A pesar de que los azúcares contienen grupos carbonilos, forman estructuras de anillo en disolución acuosa a temperatura ambiente, de manera que menos de un 1% se encuentra libre para poder reaccionar. Además, la gran cantidad de grupos alcoholes terminales de este tipo de moléculas favorece la formación de reacciones secundarias catalizadas con bases y que compiten con la condensación.

Sin embargo, una vez deshidratada la glucosa, fructosa, xilosa, etc., se obtienen compuestos aldehídos, tipo furfural e hidroximetilfurfural. Estos compuestos no tienen ningún α -H, por lo que no pueden autocondensar, pero poseen grupos aldehídos que pueden reaccionar con otras moléculas formando carbaniones. Por tanto, pueden reaccionar con especies tales como acetona, dihidroxiacetona o gliceraldehído, produciéndose reacciones de condensación cruzada (entre dos especies distintas) que dan lugar a productos que hidrogenados parcialmente tienen capacidad de autocondensación, formándose especies de entre nueve y quince átomos de carbono.

Los primeros estudios teóricos referenciados en la bibliografía relativos a la condensación aldólica entre aldehídos y cetonas como proceso catalítico para producir precursores de biocombustibles corresponden al grupo del Profesor Dumesic en un artículo del año 2005 sobre procesos acuosos de reformado de biomasa para producir hidrógeno o alcanos [Davda et al, 2005]. En este estudio se presenta este proceso como una buena vía de valorización de la biomasa, proceso caracterizado por un bajo consumo energético, elevada eficiencia en la formación de enlaces carbono-carbono y facilidad para la purificación de los productos.

La condensación aldólica se lleva a cabo, generalmente, en presencia de catalizadores básicos. Al igual que para la gran mayoría de de procesos industriales, está mucho más desarrollada la catálisis homogénea, existiendo numerosa bibliografía sobre la condensación catalizada por NaOH [West et al., 2008(a)]. Con este catalizador se consiguieron selectividades del 60% para el C8 y 40% para el C13, con conversión total del reactivo. Para eliminar el catalizador de los productos se añade ácido clorhídrico hasta neutralizar la basicidad.

En cuanto a la catálisis heterogénea, se ha comprobado que los sólidos más activos para este proceso son los óxidos de alcalinos o de alcalinotérreos [Di Cosimo et al., 1996], los fosfatos, los MCM41 y las hidrotalcitas [Climent et al., 2004]. También existen trabajos donde se ha probado el MgO-ZrO₂, obteniendo resultados de hasta un 35% de selectividad para el C8 y un 40% para el C13, con un balance al carbono de alrededor del 90%. Para obtener estos resultados se analizó la conversión del reactivo por HPLC y las selectividades de los productos por GC-FID una vez hidrogenados y extraídos en éter. El bajo balance al carbono obtenido en los análisis directos de la condensación no permitían la obtención de resultados directamente [Barret et al., 2006].

La condensación aldólica cruzada se ha llevado a cabo anteriormente con otros compuestos, tales como el citral y la acetona, obteniendo buenos resultados [Díez et al., 2006]. Si bien este proceso en fase líquida está comenzando a tomar relevancia como etapa clave en la obtención de biocombustibles u otros compuestos de elevado valor añadido, la mayor parte de los estudios realizados hasta la actualidad son en fase gaseosa, autocondensaciones de compuestos de bajo peso molecular como la acetona [Canning et al., 2005], acetaldehído y heptanal [Tichit et al., 2003], etc. En fase líquida, sin embargo, la reacción está poco estudiada y no existe unanimidad en parámetros clave como el mecanismo de reacción y las condiciones óptimas de operación.

En este trabajo se aborda la condensación aldólica del furfural, como aldehído derivado de la hidrogenación-hidrolítica de la biomasa, con la acetona para formar condensados de entre ocho y trece átomos de carbono. A pesar de que el principal proceso industrial para la obtención de acetona se centra en la hidrólisis ácida del hidroperóxido de cumeno, en las últimas décadas se han desarrollado industrialmente procesos de producción de acetona a partir de residuos biomásicos, (procesos más respetuosos con el medioambiente, denominados genéricamente “procesos de química verde”) vía fermentación [Gapes et al., 1996].

1.4.2. TRANSFORMACIÓN DE LOS ADUCTOS DE CONDENSACIÓN EN ALCANOS LINEALES

Mediante esta última etapa, combinando reacciones de hidrogenación con deshidrataciones se obtienen alcanos lineales a partir de los aductos obtenidos anteriormente. Este proceso, ampliamente utilizado en la industria química con diferentes fines, se implementa dentro del proceso de obtención de biocombustibles como la etapa final, con la que se obtienen los alcanos líquidos.

El hidrógeno es muy escaso molecularmente en la Tierra, por lo que se produce a nivel industrial, principalmente a partir de hidrocarburos como el metano. Sin embargo, al igual que en el caso de la acetona, el hidrógeno también puede obtenerse mediante procesos medioambientalmente respetuosos, de forma que la totalidad de las materias primas necesarias en la transformación de derivados de biomasa en biocombustibles tienen un origen sostenible. La principal vía para obtener hidrógeno molecular a partir de la biomasa consiste en la gasificación, proceso explicado anteriormente en el que se obtiene el H₂ como componente del gas de síntesis.

Las primeras referencias bibliográficas introducen la posibilidad de llevar a cabo la hidrogenación en fase acuosa mediante el uso de catalizadores bifuncionales con centros activos ácidos y metálicos en un reactor de flujo de pistón [Barrett et al., 2006]. Estas primeras reacciones obtienen selectividades comprendidas entre el 40 – 60% para los alcanos lineales de mayor orden (C13 – C15) en función de las condiciones de operación.

Los siguientes esfuerzos se centraron, en este ámbito, en integrar la hidrogenación en el proceso completo, desarrollando un reactor de cuatro fases que, combinando diferentes catalizadores y disolventes, obtenía los alcanos directamente de la glucosa. Para ello se utilizaron catalizadores heterogéneos como el Pt/SiO₂-Al₂O₃ [Huber et al., 2006].

La dificultad técnica para desarrollar en la práctica este dispositivo, obligó a dividir el proceso en varias etapas, distinguiendo la obtención de aldehídos del resto del proceso. La introducción de disolventes orgánicos apolares para extracción (hexadecano) modificó la metodología de trabajo, pudiendo desarrollarse como una etapa las reacciones de condensación e hidrogenación, alcanzando selectividades del 85%. Para ello se desarrollaron catalizadores que combinaban los centros básicos necesarios para la condensación y los metales y ácidos necesarios para esta última fase. Las referencias más destacables desarrollaron el proceso catalizador por Pd/MgO-ZrO₂, Pt/MgO-Al₂O₃ o Pd/CeO₂ [West et al., 2008(a)(b)].

El mecanismo de hidrogenación de este tipo de productos ha sido estudiado en reactores discontinuos utilizando temperaturas comprendidas entre los 100 – 150°C con presiones de entre 25 y 52 bares de hidrógeno. Los resultados obtenidos muestran una mayor facilidad para la hidrogenación de los dobles enlaces C=C acíclicos. Tras obtener el intermedio consiguiente, la segunda hidrogenación implicaría la reducción del enlace C=C de los anillos de furano. Finalmente, la última hidrogenación es la formación del alcohol a partir de los grupos carbonilos (C=O) presentes en las moléculas. Sobre estos alcoholes ocurre el proceso de deshidrogenación/hidrogenación que permiten la eliminación total de los oxígenos [West et al., 2008(c)]. Tras 35 horas de reacción en estas condiciones, la hidrogenación de los aductos de condensación supera el 90%.

1.5. OBJETIVOS DE LA TESIS

El objetivo general de la tesis consiste en el estudio del proceso completo de obtención de biocombustibles a partir de biomasa hemicelulósica utilizando catalizadores heterogéneos.

Para el desarrollo de este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. **Optimización del proceso de obtención de aldehídos a partir de hemicelulosa**: En un primer capítulo de este trabajo se aborda el estudio de la reacción de hidrogenación hidrolítica de la arabinogalactosa. Mediante el estudio de diferentes condiciones de operación y catalizadores heterogéneos, se pretende estudiar el mecanismo de reacción, así como optimizar las condiciones de operación para maximizar la obtención de aldehídos (furfural y 5-HMF) a partir de este compuesto modelo de biomasa hemicelulósica.
2. **Estudio de la condensación aldólica para la obtención del aducto de condensación C13**: Una vez obtenidos los aldehídos, estos compuestos son sometidos a la reacción de condensación aldólica con acetona para la obtención de aductos de cadena carbonosa mayor. En esta parte del trabajo se estudian diversos catalizadores heterogéneos y diversas condiciones de operación. Se pretende ampliar el conocimiento sobre esta reacción y las condiciones de operación que permitan maximizar la producción de los productos deseados. La caracterización de los materiales y la reacción-prueba de autocondensación de acetona en fase gas ayudarán a determinar tanto los mecanismos de reacción como otros parámetros de interés.
3. **Estudio de la hidrogenación de los productos de condensación**: Finalmente, se aborda la hidrogenación de los aductos formados en la etapa anterior. Manteniendo la mecánica de estudio, se pretende analizar los catalizadores que mejores resultados ofrezcan, alcanzándose mayores selectividades a los alcanos lineales correspondientes. Se estudiará también la posibilidad de unificar la condensación y la hidrogenación mediante el uso de catalizadores bifuncionales.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

A continuación, se detallan los procedimientos experimentales de las diferentes técnicas utilizadas en la caracterización morfológica, superficial y físico-química con la finalidad de determinar las propiedades de los materiales utilizados en este trabajo. Los resultados obtenidos permitirán definir aquellos parámetros más relevantes en cada una de las etapas de reacción del proceso estudiado.

En la presentación de alguna de las técnicas se nombrarán dos dispositivos instrumentales diferentes. Esto es debido a que parte de la caracterización de los materiales utilizados en la etapa de hidrogenación hidrolítica (capítulo 3) se llevó a cabo en la Universidad Åbo Akademi (Finlandia), centro en el que alguno de los equipos era diferente a los utilizados con el mismo fin en la Universidad de Oviedo.

2.1.1. TÉCNICAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN

Los procesos de adsorción y desorción de gases constituyen un conjunto de técnicas muy utilizadas para la determinación de propiedades superficiales de sólidos. Con las técnicas de fisisorción se obtienen parámetros tales como el área superficial o la distribución del tamaño de poros. Las técnicas que implican adsorción química (quimisorción), permiten obtener información tal como el tamaño de cristalita o la dispersión metálica en aquellos materiales que consistan en una fase activa dispersa sobre un soporte sólido (catalizadores bifuncionales o catalizadores soportados).

2.1.1.1. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Cuando una superficie sólida se pone en contacto con un gas, las moléculas de gas colisionan con la superficie del sólido, de modo que algunas son adsorbidas y otras rebotan. Este proceso de adsorción física es reversible.

En los momentos iniciales, la superficie está libre, por lo que la velocidad de adsorción es rápida pero, a medida que se recubre la superficie, la velocidad de adsorción disminuye, aumentando la de desorción. Con el tiempo se alcanza un equilibrio dinámico, en el que el número de moléculas adsorbidas es igual al número de moléculas desorbidas. En ese momento, el sólido está en equilibrio de adsorción con el gas.

El gas sonda, con el que se lleva a cabo este proceso de adsorción, debe cumplir las siguientes características:

1. Presentar una única adsorción física de fuerza moderada.
2. Tener un tamaño molecular pequeño, que pueda acceder a los poros más pequeños de la superficie sólida.
3. Permitir que las condiciones de operación (presión y temperatura) sean asimilables por el instrumental y reproducibles.

La accesibilidad de un adsorbato al sistema de poros del adsorbente dependerá del tamaño molecular del adsorbato y del tamaño de poro. La IUPAC clasifica los poros de acuerdo a su tamaño en [Sing, 1985]:

- Microporos (ancho de poro menor de 2 nm)
- Mesoporos (ancho de poro comprendido entre 2 nm y 50 nm)
- Macroporos (ancho de poro mayor de 50 nm)

No obstante, estos valores no son absolutos, ya que hay que tener en cuenta que el llenado de los poros está condicionado por la forma de los mismos, las propiedades del adsorbato y las interacciones adsorbente-adsorbato.

Para un adsorbente-adsorbato dado, la cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio es función de la presión y de la temperatura. Si la temperatura se mantiene constante, la única dependencia se establece frente a la presión. De esta forma, trabajando en condiciones isotérmicas, se puede obtener una representación gráfica de la cantidad adsorbida frente a la presión. Esta representación gráfica se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción presentan un eje de abscisas normalizado, expresando la presión de forma relativa (p/p°), donde p° se corresponde con la presión de vapor de adsorbado a la temperatura de trabajo. La mayoría de las isotermas de adsorción pueden ser clasificadas, según su forma, en seis tipos, tal y como se muestra en la Fig. 2.1.

- La isoterma Tipo I es característica de sólidos microporosos, donde el escalón inicial representa el llenado en monocapa de los microporos y la zona de pendiente suave, la adsorción en multicapa sobre la superficie externa.

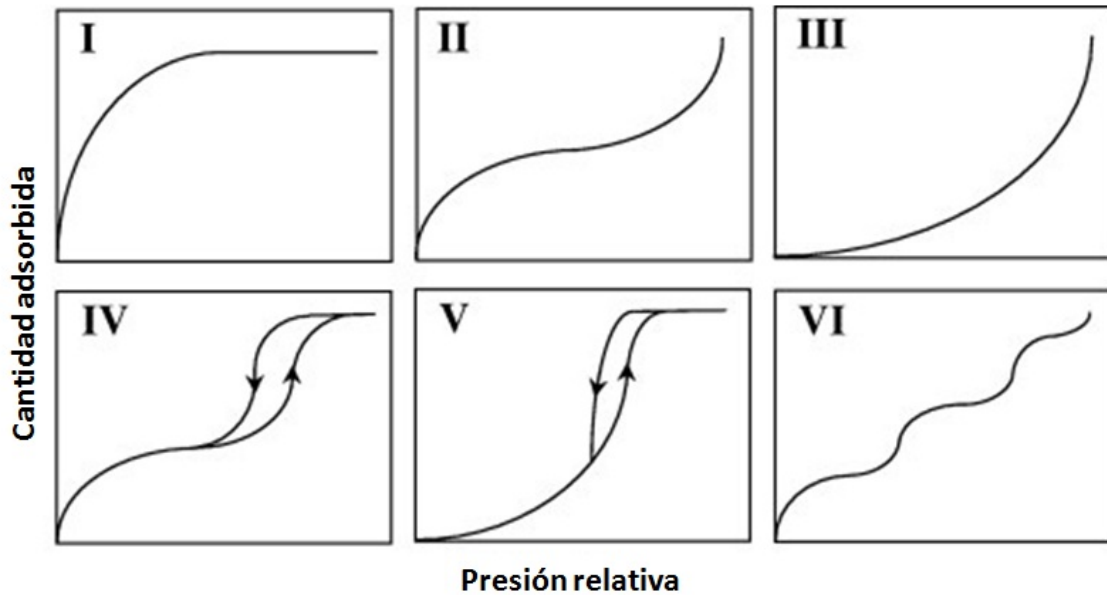


Fig. 2.1: Clasificación de las isothermas de adsorción según Brunauer [Brunauer et al., 1940]

- La isoterma Tipo II se presenta en adsorbentes no porosos o macroporosos cuando la interacción adsorbente-adsorbato es importante.
- La isoterma Tipo III ocurre cuando la interacción adsorbente-adsorbato es débil, en el caso de sólidos no porosos o macroporosos.
- La isoterma Tipo IV corresponde a sólidos mesoporosos. Se caracteriza por el bucle de histéresis, asociado a la condensación capilar en mesoporos. La primera parte, análoga a la de la isoterma Tipo II, se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa.
- La isoterma Tipo V, al igual que la isoterma Tipo III, es el resultado de interacciones adsorbente-adsorbato débiles. La diferencia entre ambas radica en que la Tipo V se obtiene en el caso de sólidos mesoporosos, de ahí la presencia de bucle de histéresis.
- La isoterma Tipo VI, poco frecuente, representa la adsorción en multicapa en etapas perfectamente definidas sobre una superficie uniforme no porosa.

Los análisis de fisisorción, a excepción de los expuestos en el *capítulo 3*, se llevaron a cabo mediante un procedimiento volumétrico estático en un Micromeritics ASAP 2020, en el que se obtienen datos de superficie específica y volumen y diámetro de poros. El cálculo de la superficie específica se basa principalmente en la teoría de Langmuir y en la de Brunauer, Emmett, y Teller (B.E.T.). La teoría de Langmuir parte de la adsorción en monocapa, válida en el caso de materiales microporosos (zeolitas, carbón activo), mientras que la isoterma B.E.T.

tiene en cuenta la formación de multicapas y se aplica en materiales mesoporosos (MCM, óxidos mixtos, nanofibras, grafitos).

El volumen de microporos se obtiene a partir del modelo de la curva t de Lippens, mientras que el volumen total y la distribución de volúmenes de poro se calcula a partir de la curva de desorción de nitrógeno, según el modelo de Barret, Joyner y Halenda (B.J.H.).

Los análisis de fisisorción del *capítulo 3* (hidrogenación hidrolítica) fueron realizados en un Sorptomatic 1900, utilizando el método de Dubinin para el cálculo del área y las aproximaciones de Dollim/Heal para la determinación del volumen y diámetro de poro.

2.1.1.2. QUIMISORCIÓN DE H₂

El proceso es análogo al de fisisorción, excepto en que la interacción del gas con la superficie sólida no es reversible, sino que se produce una interacción química y, por tanto, una modificación irreversible de la superficie del catalizador. Todos los análisis de quimisorción de este trabajo se llevaron a cabo en el mismo equipo que los de fisisorción: Micromeritics ASAP 2020.

Para llevar a cabo un análisis de quimisorción es necesario hacer una medida de la cantidad adsorbida y desorbida, ya que la diferencia implica el volumen quimisorbido. En la práctica, no se puede tener quimisorción sin fisisorción, por lo que la curva de adsorción representa la suma de ambos procesos.

Determinación de la dispersión metálica

La determinación de la dispersión metálica es necesaria para conocer la actividad catalítica de un soporte impregnado con un metal. Durante los procesos de preparación y activación del catalizador (calcinación y reducción) parte del metal activo con el que inicialmente se impregna el soporte puede volverse inaccesible o inactivo para las moléculas reactivas, debido a migraciones hacia el interior del soporte catalítico, la formación de nuevos productos con el substrato, recristalizaciones, agregación de cristalitas de metal, etc. Todos estos procesos pueden implicar la disminución del área activa superficial.

La fracción del total de metal activo accesible para las moléculas reactivas se denomina dispersión (γ). Se expresa en porcentaje y se puede relacionar directamente con los volúmenes de adsorbente quimisorbido mediante la Ec. 2.1.

$$\gamma\% = \left[\frac{\left(\frac{V_m}{V_{mol}} \right)}{\left(\frac{M_{0\%}}{W_a} \right)} \right] \cdot (F_s) \cdot (100)(100) \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde V_m es el volumen de gas quimisorbido en cm^3/g ; V_{mol} el volumen molar de dicho gas (en las mismas unidades); F_s el factor estequiométrico de la reacción de quimisorción; M el porcentaje de metal activo expresado en gramos de metal activo por cada gramo de muestra y W_a el peso atómico del metal activo [Webb et al., 1997].

Determinación del tamaño de cristalita

El tamaño de partícula activa puede ser calculado bajo la consideración de partículas esféricas o con otra geometría definida, siendo la esférica la más extendida. En ese caso, el diámetro de partícula d , se puede calcular a partir del área activa por gramo de metal puro A_{sm} , la densidad del metal, ρ ; y la relación área-volumen de la esfera, según la Ec. 2.2.

$$d = \frac{6}{(A_{sm}) \cdot \rho \cdot (\gamma\%)} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2.2}$$

2.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas fundamentales en el estudio de estructuras cristalinas. Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta 100 Å. Sin embargo, con fines analíticos, suele aprovecharse la región del espectro comprendida entre 0.1 y 25 Å.

La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

IDENTIFICACIÓN DE FASES CRISTALINAS. LEY DE BRAGG

Cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal con un ángulo dado, una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, se produce la dispersión parcial. El ángulo de dispersión se puede relacionar con la distancia entre los planos del cristal mediante la ley de Bragg, parámetro propio de cada uno de los sistemas de cristalización, con lo que permite identificar las fases cristalinas de los sólidos analizados.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \qquad \text{Ec. 2.3}$$

Donde, n es el periodo, λ la longitud de onda de la radiación incidente, θ el ángulo de difracción y d la distancia interplanar del cristal.

ESTIMACIÓN DE TAMAÑO DE CRISTALITAS. FÓRMULA DE SCHERRER

Si la difracción fuese ideal, los picos de los difractogramas serían muy estrechos, prácticamente líneas. Sin embargo, para tamaños de cristalita por debajo de 100 nm, ocurre un ensanchamiento de los picos debido a interferencias destructivas incompletas en las direcciones de dispersión donde los rayos X están fuera de fase. La fórmula de Scherrer relaciona el tamaño de cristalita con el ensanchamiento de los picos.

$$\langle L \rangle = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \qquad \text{Ec. 2.4}$$

Donde L es el tamaño de cristalita promediado en volumen y medido en la dirección normal a los planos de reflexión; β la anchura del pico, en radianes, medida a la mitad de la altura del máximo de intensidad y K un factor de forma al que se le suele asignar el valor de 0.9.

Los experimentos de XRD se llevan a cabo mediante un difractómetro de polvo cristalino “Philips X’Pert Pro” (Servicios Científico-Técnicos, Universidad de Oviedo) empleando como radiación incidente la línea $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), en un intervalo de 2θ entre 5.01 y 84.99° , con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{s}$ para los análisis generales y de $0.02^\circ/\text{s}$ para los análisis concretos de áreas más específicas. El voltaje del tubo y la corriente se ajustaron a 45 kV y 40 mA , respectivamente.

2.1.3. ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL

El análisis químico elemental de las muestras se ha llevado a cabo por espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Esta técnica suministra información cualitativa y cuantitativa de la composición elemental inorgánica de una muestra mediante la separación de los iones del analito, generados en la fuente de ionización (plasma ICP), en función de su relación carga/masa.

La muestra líquida, obtenida tras el ataque químico del sólido a analizar, es transformada en un fino aerosol en el sistema de introducción de muestra (nebulizador y cámara de nebulización), el cual es arrastrado al interior del plasma ICP mediante una corriente de gas portador (Ar). Una vez en el plasma, dadas las altas temperaturas de operación (5000 – 10000 K), tiene lugar la desolvatación, atomización e ionización del analito. Los iones generados son conducidos al interior del analizador de masas a través de la interfase debido a un gradiente de presión. A la entrada del analizador de masas se realiza el enfoque de los iones mediante un sistema de lentes electrostáticas.

Una vez en el analizador, los iones son separados de acuerdo con su relación masa/carga. Al salir, chocan con la superficie de un detector, siendo el más comúnmente empleado el multiplicador de electrones secundarios (SEM). Cada ion que llega al detector genera un pulso eléctrico que es controlado por un sistema electrónico. Finalmente, la intensidad de señal para cada masa se expresa como cuentas por unidad de tiempo.

Los ensayos de análisis químico elemental se llevaron a cabo en un ICP-MS modelo HP 7500c de Agilent (Servicios Científico-Técnicos, Universidad de Oviedo). Para llevar a cabo los análisis se pesaron alrededor de 0.1 g de muestra, a la cual se añadió HNO₃ al 1% (en proporción 1:250) y se efectuó la digestión por microondas. El resultado de la digestión se llevó a 20 mL con agua ultrapura y se midió el contenido de los cationes (Mg, Zr, Al, Ca, Na, K) presentes. La determinación se llevó a cabo por calibrado ácido con Ga como patrón interno.

2.1.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido proporciona información sobre la morfología y la topografía del sólido objeto de estudio. Para ello, la muestra es barrida por un haz de electrones enfocado con precisión. La interacción entre los electrones y el sólido genera distintos tipos de señales, cada una de las cuales se puede registrar y usar para modular el brillo en una pantalla de rayos catódicos, cuyo barrido se sincroniza con el de la muestra.

El modo de operación más empleado es el que hace uso de electrones secundarios, que son emitidos como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas entre la materia y el haz, por lo que poseen baja energía (0-100 eV). Debido a su baja energía, estos electrones tienen un camino libre medio corto, asegurando que la señal proviene de la región superficial de la muestra. El número de electrones emitidos depende notablemente del ángulo de la superficie del espécimen respecto al haz de electrones y al detector.

La imagen SEM se forma por barrido. El haz incide sobre un punto y produce un número de electrones secundarios. El número de electrones producidos en el proceso de interacción depende, tanto del material (cuanto mayor es el número atómico mayor es la emisión: contraste por diferente elemento químico) como de su forma (la emisión sobre una zona rugosa, borde o arista es mayor debido entre cosas a la mayor concentración de carga en esos puntos: contraste topográfico). Desplazando el haz a través de la muestra, mediante las lentes deflectoras, se genera una línea y, superponiendo líneas, se forma una imagen. La emisión será constante hasta que cambie la morfología o el material. El contraste de la imagen viene dado por la morfología exterior, pero la información a escala de los tamaños de los objetos se pierde.

Otro modo de imagen es el correspondiente a los electrones retrodispersados, aquéllos que, tras colisionar con los átomos de la muestra, son reflejados. Tienen, por tanto, energías comparables a las del haz incidente (1-30 keV) y, como consecuencia, mayores caminos libres medios. Por consiguiente, la señal es menos sensible a la topografía superficial y, en su lugar, la intensidad de la imagen depende de la composición del espécimen, por lo que las imágenes de electrones retrodispersados proporcionan un excelente contraste del número atómico de los elementos que constituyen la muestra [Datye et al., 2008].

La superficie de la muestra debe ser conductora de la electricidad. En caso contrario, es preciso recubrir la misma con una fina capa conductora, generalmente de oro o carbono, para evitar que la superficie se cargue, lo que ocasionaría distorsión en la imagen.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se completa con análisis de espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX). EDX es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental o la caracterización química de una muestra, basada en la interacción entre una fuente de excitación de rayos X y una muestra. La capacidad de caracterización se debe en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura única que permite un único conjunto de picos en el espectro de rayos X [Goldstein et al., 2003]. El análisis semi-

cuantitativo por este método es bastante sencillo, ya que cada elemento tiene un patrón único.

Los análisis SEM-EDX se han llevado a cabo en un microscopio JEOL JSM-6100 (Servicios Científico-Técnicos, Universidad de Oviedo). Las muestras se colocaron en soportes de aluminio y fueron recubiertas con oro durante 40 segundos, como pretratamiento.

2.1.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión brinda información acerca de la microestructura del material y las distancias interplanares de las estructuras cristalinas. En el microscopio electrónico, un haz de electrones divergente se transforma en convergente por medio de lentes condensadoras, permitiendo así una radiación intensa del objeto y generando imágenes planas. Partículas de diámetro mayor que 10\AA pueden ser identificadas con buena definición, de forma que sus tamaños pueden ser cuantificados, obteniendo histogramas de probabilidad de tamaño de cristalitas [Datye, 2003].

La mayor limitación de esta técnica es que la proyección de la estructura es una imagen plana (2D). Sin embargo, una reconstrucción de la estructura tridimensional se puede conseguir mediante un sistema de tomografía electrónica o 3D-TEM, técnica desarrollada por el grupo de de Jong [Koster, 2000].

El microscopio electrónico de transmisión utilizado es un JEOL JEM2000EXII, perteneciente a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. Las muestras a analizar fueron finamente molidas en un mortero de ágata y puestas en suspensión en etanol absoluto. Unas gotas de esta suspensión se dispusieron sobre una rejilla de cobre-membrana polimérica y se secó a temperatura ambiente durante unos minutos antes de introducirla en el microscopio, en el cual se trabaja en condiciones de alto vacío y alta tensión.

2.1.6. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica basada en la interacción de fotones de luz con la superficie de un sólido. Los resultados se obtienen analizando los electrones que se desprenden cuando dichos fotones inciden, debido al efecto fotoeléctrico. Es una técnica semi-cuantitativa, de alta resolución en las primeras capas de superficie, que se utiliza para detectar la estequiometría, el estado de oxidación y la estructura electrónica de los elementos existentes en un material.

Para que se produzca este fenómeno los fotones incidentes tienen que tener una energía mayor que la energía de ligadura, energía que hay que vencer para desprender un electrón del átomo en el que se encuentra. Dado que la energía incidente de los fotones (conocida) se transforma en la energía absorbida por el electrón (fundamento del efecto fotoeléctrico), la medida de la energía cinética de los electrones permitirá calcular, por diferencia, la energía de ligadura de estos electrones, propia de cada elemento en cada estado de oxidación posible.

La principal ventaja de la técnica XPS es que al detectar la energía de los electrones se identifica, no sólo un elemento, sino también los enlaces existentes con el resto de elementos, ya que en función de los átomos adyacentes, se produce un desplazamiento químico energético que se puede identificar.

Dado la importancia de la basicidad como parámetro determinante de la actividad de los catalizadores estudiados en este trabajo, la técnica XPS se ha utilizado para determinar con mayor precisión la energía del electrón O1s, haciendo un barrido de energía a menor velocidad en torno a los 525 – 535 eV. La posición de este pico se relaciona con la fuerza global de la basicidad del material de forma que a menor energía de enlace, mayor basicidad.

Para los análisis de XPS se ha hecho uso del equipo, perteneciente a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

2.1.7. MÉTODOS A TEMPERATURA PROGRAMADA

Las técnicas de temperatura programada constituyen un conjunto de técnicas en las cuales se monitoriza un proceso entre un sólido y su entorno gaseoso mediante el análisis en continuo de la composición del gas mientras la temperatura se incrementa linealmente con el tiempo [Anderson, 1985]. Este tipo de experimentos ofrecen gran información acerca de la naturaleza y cantidad de los centros activos de un catalizador sólido. Las variantes más comunes son la desorción a temperatura programada (TPD); reducción a temperatura programada (TPR) y la oxidación a temperatura programada (TPO).

2.1.7.1. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

Esta técnica fue descrita por primera vez por Amenomiya y Cvetanovic, en 1963. En ella, una muestra del material, previamente saturado con un gas adsorbido en condiciones bien definidas, se somete a un incremento de temperatura conocido. Al aumentar la temperatura se produce el proceso de desorción entre el soporte y el adsorbato, con el objetivo de

minimizar la energía del sistema. A medida que las moléculas sondas, viajan en el flujo del gas inerte hasta un detector, de llama o de masa donde se cuantifican y/o identifican.

Existe una correlación directa entre la temperatura de desorción y la fuerza ácida o básica de los centros del soporte con los que se había interaccionado. A mayor temperatura de desorción, mayor fuerza del centro. Cuantitativamente, a mayor área de los picos registrados, mayor cantidad de centros.

Para analizar la basicidad, el gas adsorbente más utilizado es el CO₂, mientras que para la acidez, el más común es el NH₃. La caracterización con los catalizadores utilizados en este trabajo mediante técnicas de desorción a temperatura programada han sido realizadas en un equipo TPD-2900 (Micromeritics). La detección de los gases efluentes se realizó mediante un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum-300 conectado al horno de calentamiento.

Los estudios de desorción se realizaron con CO₂ (99.5 % de pureza) y con NH₃/He al 2.5 % como gases sonda para los análisis de basicidad y acidez, respectivamente. En estos casos se utilizó He como gas portador. Las muestras de catalizador (100 mg) se dispusieron en tubos tipo "U" con ensanchamiento. Se sometieron a un pretratamiento de 3 h con He a 473 °C. Posteriormente, tras bajar la temperatura a 50 °C, se lleva a cabo la saturación con CO₂ o NH₃ (según corresponda) durante 30 minutos. El CO₂ o NH₃ débilmente adsorbido se eliminó por arrastre con una corriente de He durante 2 horas, a la misma temperatura. A continuación, se incrementó la temperatura a razón de 5 °C/min hasta la temperatura máxima (condicionada por la temperatura de calcinación de cada catalizador), registrando los gases de salida en el espectrómetro de masas.

2.1.7.2. OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

Con este análisis se estudia la cantidad de especies reducidas que se encuentran en la superficie de un catalizador. El catalizador reducido se somete en primer lugar a una corriente diluida de oxígeno, normalmente al 2-5% en helio. La temperatura de la muestra se incrementa lentamente desde la temperatura ambiente hasta temperaturas suficientes para oxidar las especies de la superficie manteniendo intacto el soporte sólidos. La cantidad de oxígeno consumido durante la reacción se relaciona con la cantidad de especies reducidas en la superficie. De igual forma que en los anteriores, la temperatura se relaciona con la facilidad de oxidación de los compuestos reducidos. Así, en el caso de materiales carbonosos, mayor temperatura de oxidación suele significar estructuras aromáticas condensadas y por ello

difíciles de oxidar, mientras que temperaturas bajas indican carbono alifático y/o amorfo que se oxida más fácilmente.

Para los análisis de oxidación se utilizó una mezcla O₂/He al 2%. Una pequeña masa de catalizador (20 mg) se dispone en un tubo tipo "U" sin ensanchamiento. Se mantuvo la muestra bajo flujo de helio a 150 °C durante una hora, a modo de pretratamiento. Posteriormente, se hace pasar sobre la muestra una corriente de O₂/He mientras la temperatura aumenta hasta 900 °C mediante una rampa de 5 °C/min.

2.1.7.3. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

El procedimiento más habitual consiste en la introducción de un material reducible en un reactor de lecho fijo bajo un flujo de una mezcla de gas reductor (H₂/N₂ o H₂/Ar) y la aplicación de una rampa lineal de temperatura. La velocidad de reducción se sigue en continuo a través de la medida de la composición del gas a la salida del reactor. Los detectores más empleados son el de conductividad térmica (TCD) y la espectrometría de masas. El experimento permite la determinación de la cantidad total de hidrógeno consumido, a partir de la cual se puede calcular el grado de reducción y, por tanto, el estado de oxidación medio del sólido.

2.1.8. MEDIDA DEL POTENCIAL Z: PUNTO ISOELÉCTRICO

La determinación del potencial zeta y el punto isoeléctrico puede ser utilizada como medida de la basicidad y/o acidez de materiales sólidos en disolución acuosa. Teniendo en cuenta que los estudios de reacción son llevados a cabo en fase líquida y que están condicionados, principalmente, por la acidez y basicidad de los materiales (medidas habitualmente llevadas a cabo en fase gaseosa), el potencial Z puede utilizarse para comparar la actividad de estos centros activos en medio acuoso.

Si una superficie cambia su carga neta superficial (potencial zeta) como resultado exclusivo de la adsorción de iones H⁺ o OH⁻ se denomina anfótera. El pH en el que se produce el cambio de signo se denomina punto isoeléctrico. Este parámetro es característico para cada sólido e independiente de la composición de la disolución [Stumm et al., 1996]. El punto isoeléctrico de los materiales puede ser determinado en lo que se denomina una disolución electrolítica indiferente, es decir, aquélla en la que los cationes y aniones de la sal mayoritaria no tienden a quedar adsorbidos [Kosmulski, 1997]. El estudio del punto isoeléctrico se realizó en un Zetasizer Nano Series (Malvern Instruments, UK).

2.1.9. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La acidez de un material puede ser medida, además de por métodos de temperatura programada, mediante espectroscopía infrarroja, utilizando como molécula sonda la piridina. La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales). Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular y las masas de los átomos. Las frecuencias resonantes están relacionadas con la fuerza del enlace y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada, utilizando la molécula sonda adecuada, con la acidez.

De esta forma, se puede determinar cualitativa y cuantitativamente la densidad y fortaleza relativa de centros ácidos, distinguiendo entre tipo Bronsted y tipo Lewis. Combinando la espectroscopía con la transformada de Fourier, es posible la detección simultánea de las señales producidas en todo el espectro de longitudes de onda. De esta forma, las bandas espectrales localizadas a 1545 y 1450 cm^{-1} son utilizadas para identificar los centros Bronsted y Lewis, respectivamente. La concentración de estos centros es calculada a partir de la intensidad de la señal de la banda espectral correspondiente utilizando los coeficientes de extinción molar propuestos por Emeis [Emeis, 1993].

Esta técnica ha sido empleada para el estudio de acidez de los materiales utilizados en la etapa de hidrogenación-hidrolítica. Los análisis han sido realizados en un equipo de espectroscopía infrarroja modelo Infinity (ATI Mattson). El espectrómetro está equipado con una celda in-situ con una ventana de ZnSe. Las muestras son prensadas en el interior de unos discos autoportados, utilizándose entre 15 y 20 mg de muestra para cada análisis. La piridina (>99.5 %) es adsorbida durante 30 minutos a 100 °C y desorbida a diferentes temperaturas de evacuación (250, 350 y 450 °C). La velocidad de barrido del espectro es de 2 cm^{-1} .

2.2. ESTUDIOS DE REACCIÓN

2.2.1. EQUIPO EXPERIMENTAL

Las reacciones de condensación e hidrogenación se han llevado a cabo en un reactor discontinuo de tanque agitado (BR). Concretamente, se ha utilizado el reactor autoclave que muestra la Fig. 2.2.



Fig. 2.2: Reactor autoclave utilizado en los estudios de reacción

Este reactor, de la firma “Autoclave Engineers”, modelo Eze Seal, consta de una vasija de acero inoxidable (SS316L), de 500 mL de capacidad. Posee un sistema de calefacción por encamisado compuesto por un horno calefactor eléctrico de 550 W de potencia y la posibilidad de incorporar un serpentín de refrigeración interna. Permite la regulación de la temperatura mediante un controlador PID unido a un termopar tipo K situado en el interior del reactor. Se puede trabajar hasta una temperatura máxima de 250 °C. Incorpora, además, otro controlador para regular la temperatura de la manta calefactora variando la potencia suministrada a la resistencia. La agitación viene proporcionada por un agitador magnético de turbina controlado de forma digital y con un intervalo de operación comprendido entre 0 y 1620 rpm.

El reactor cierra con un sistema de cremallera, el cual, junto con una junta especial, proporciona una perfecta estanqueidad, permitiendo operar a presiones de hasta 100 bares. Incorpora varias válvulas de seguridad y alivio para evitar problemas derivados de excesos de presión. Además, el sistema de apertura de cremallera no permite abrir el reactor si éste está presurizado.

Posee una salida de toma de muestra, que permite recoger muestras mientras que la reacción está en marcha, sin afectar a la presión interna del reactor. A esta toma de muestra se le ha

incorporado un filtro para evitar la salida del catalizador. En la Fig. 2.3 se muestra un esquema general del reactor, especificando sus partes principales.

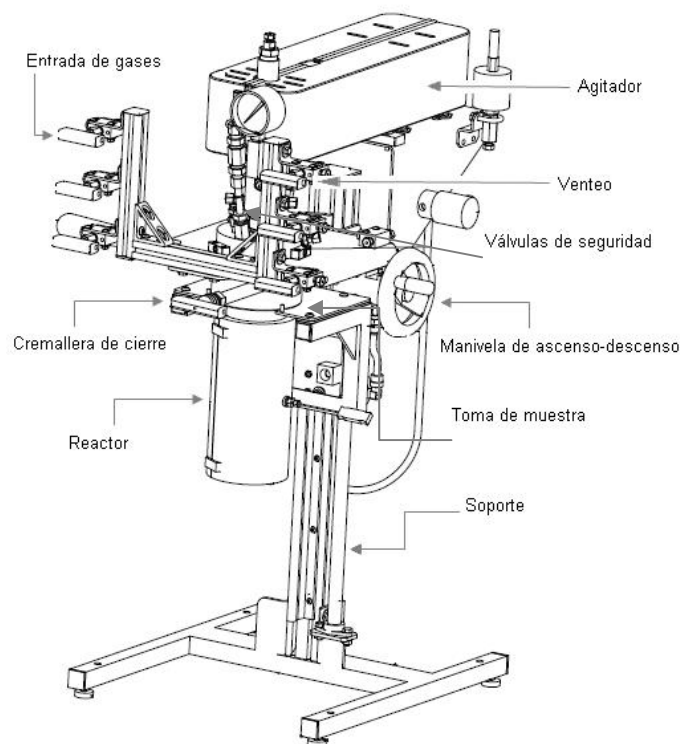


Fig. 2.3: Esquema del reactor autoclave utilizado en los estudios de reacción

2.2.2. PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN

Los estudios de actividad se llevaron a cabo con un volumen de disolución inicial de 250 mL. En él se disuelven ambos reactivos, con las concentraciones necesarias para cada caso y la masa de catalizador oportuna (2 gramos para las reacciones de condensación-hidrogenación, 0.5 gramos para las reacciones de hidrogenación hidrolítica y condensación, y 0.07 gramos para las hidrogenaciones del C8 y C13). La manta térmica permite mantener constante la temperatura en el reactor, ya que al trabajar a temperaturas moderadas, la introducción de la disolución con el segundo reactivo no representa variaciones importantes de temperatura.

La muestra se obtiene de la salida denominada "toma de muestra" en el esquema de la Fig. 2.2 debido a la diferencia de presión entre el interior del reactor (10 bares para la etapa de condensación y 55 bares para la etapa de hidrogenación) y el exterior, extrayendo entre 1.2 y 1.4 mL a cada tiempo estudiado.

2.2.3. METODOLOGÍA ANALÍTICA: ETAPA HIDROGENACIÓN-HIDROLÍTICA

2.2.3.1. CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS (HPLC)

Esta técnica de análisis se basa en la interacción entre una fase estacionaria localizada en una columna cromatográfica y la muestra diluida en una fase móvil que se bombea a elevada presión a través de dicha columna. Los distintos componentes de la muestra se retrasan diferencialmente dependiendo de las interacciones químicas o físicas con la fase estacionaria a medida que avanzan por la columna. El tiempo que tarda un compuesto en ser eluido de la columna se denomina tiempo de retención y se considera una propiedad identificativa característica de un compuesto en una determinada fase móvil y estacionaria. La obtención de las señales que representan los diferentes compuestos se pueden obtener mediante diferentes detectores, en función de las propiedades más representativas. Los detectores más utilizados son el de índice de refracción (IR), la absorbancia en el campo visible-ultravioleta (VIS-UV), fluorescencia y espectrometría de masas (MS).

Esta técnica se utilizó para el análisis de monosacáridos y compuestos de bajo peso molecular, basándose en la metodología experimental utilizada en trabajos anteriores sobre el mismo proceso [Käldström et al., 2011]. El análisis cualitativo (identificación de productos) se realizó por comparación con patrones comerciales, mientras que el análisis cuantitativo se basó en la comparación con las respuestas obtenidas a diferentes concentraciones de estos compuestos, mediante rectas de calibrado. Para estos análisis se utilizó un HPLC serie 1100 de Agilent Technologies equipado con una columna HPX-87C conectada a un detector de índice de refracción. Como fase móvil se utiliza una disolución acuosa de CaSO_4 1.2 mM, con un flujo de 0.4 mL/min manteniendo la temperatura a 80°C.

Los compuestos ácidos de menor peso molecular se analizaron también por esta técnica, pero utilizando una columna Aminex de cationes H^+ , utilizando una disolución 0.005M de H_2SO_4 como fase móvil. Se utilizó un flujo de 0.5 mL/min manteniendo la temperatura a 65°C.

2.2.3.2. CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC)

Para la determinación de la cantidad total de celulosa y productos líquidos solubles en agua presentes en la reacción de hidrogenación hidrolítica se utilizó la técnica de análisis del carbono orgánico total (TOC). 10 mL de disolución final de reacción se someten a un proceso de combustión por método de oxidación catalítica a 680 °C. Mediante este método se consigue la ruptura total de todas las moléculas orgánicas (incluso las más resistentes).

Estos análisis se llevaron a cabo en un analizador de carbono orgánico total, TOC-V CNS, de Shimadzu Corporation. El resultado ofrecido por este método (expresado en mg/L) tiene que ser transformado en materia orgánica mediante las fórmulas estequiométricas de cada compuesto presente en función del porcentaje que cada uno de ellos implique. De esta forma, considerando que a tiempo 0, toda la materia orgánica presente en la disolución es arabinogalactosa, el resultado del TOC se corresponderá, aproximadamente, con un 40% de la masa total.

2.2.4. METODOLOGÍA ANALÍTICA: ETAPAS DE CONDENSACIÓN E HIDROGENACIÓN

Para llevar a cabo el estudio de la evolución de las concentraciones de los diferentes reactivos y productos en estas dos etapas se utilizaron técnicas de cromatografía de gases, acoplado diferentes detectores en función de la finalidad del análisis: cualitativa o cuantitativa. La identificación de alguno de los compuestos involucrados en estas etapas requirió el uso de la técnica de resonancia magnética nuclear, para lo cual se tuvo que hacer un fraccionamiento y purificación de las muestras mediante un colector acoplado a un cromatógrafo de líquidos.

2.2.4.1. CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTORES DE IONIZACIÓN DE LLAMA (GC-FID) Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GC-MS)

La cromatografía de gases es una técnica muy utilizada para la separación, identificación y cuantificación de compuestos. Su utilidad, al igual que en el HPLC, se basa en la interacción específica de los componentes de una muestra disuelta en una fase móvil inerte (generalmente He) con una fase estacionaria, localizada en una columna, generalmente capilar. La columna se encuentra dentro de un horno con programación de temperatura. La velocidad de migración de cada componente (y en consecuencia su tiempo de retención en la columna) será función de su distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria. Como consecuencia de esta diferencia de movilidad, los diversos componentes de la muestra se separan en bandas que pueden analizarse tanto cualitativa como cuantitativamente mediante el empleo de los detectores seleccionados.

Detector FID: Es uno de los detectores más usados y versátiles. Básicamente es un quemador de hidrógeno/oxígeno, al que se le alimenta el efluente de la columna (gas portador y analito). Al llegar el analito a la llama, se produce su combustión, generándose una gran cantidad de iones y electrones, que son conductores eléctricos. Este hecho se aprovecha estableciendo una

diferencia de potencial de unos centenares de voltios entre la parte inferior del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama. La corriente generada es baja (del orden de los 10-12 A), por lo tanto debe ser amplificada mediante un amplificador de alta impedancia.

Detector de espectrometría de masas: Dentro del espectrómetro de masas, se procede a la ionización de la muestra mediante diferentes métodos. El sistema de ionización más frecuente es el de impacto electrónico que bombardea las moléculas con electrones de una cierta energía, capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y así ionizarlas. Además de moléculas ionizadas o iones moleculares (M^+) también se forman iones fragmento debido a la descomposición de los iones moleculares con exceso de energía. El tipo y proporción relativa de cada uno de estos fragmentos es característico de las moléculas analizadas y de las condiciones del proceso de ionización. Una vez ionizadas las moléculas, se aceleran y se conducen hacia el sistema colector mediante campos eléctricos o magnéticos. La velocidad alcanzada por cada ión será dependiente de su masa. La detección consecutiva de los iones formados a partir de las moléculas de la muestra, suponiendo que se trate de una sustancia pura, produce el espectro de masas de la sustancia, que es diferente para cada compuesto químico y que constituye una identificación prácticamente inequívoca del compuesto analizado.

METODOLOGÍA ANALÍTICA

En trabajos de la bibliografía se utiliza la cromatografía líquida para analizar, tanto cualitativa como cuantitativamente, los resultados de la reacción de condensación aldólica [Barret *et al.*, 2006]. Sin embargo, analizando las propiedades físicas de los compuestos que se esperaban obtener en las reacciones de condensación e hidrogenación, se optó por la cromatografía de gases con detector de llama (GC-FID) para el estudio de estas dos etapas, si bien los resultados obtenidos han sido también validados por cromatografía líquida (HPLC). Los análisis cuantitativos por GC-FID se realizaron en un cromatógrafo de gases de la marca Shimadzu, modelo GC-2010.

En los cromatógrafos de gases no se puede introducir agua como disolvente, ya que dañaría el detector, por lo que las muestras se extraen en un disolvente orgánico antes de ser analizadas. En las primeras reacciones se utiliza a tal efecto éter dietílico, ya que se mantiene el procedimiento reflejado en la bibliografía [Dumesic *et al.*, 2006]. Más adelante, el disolvente de extracción pasa a ser acetato de etilo (disolvente en el que la solubilidad de los productos a analizar es sensiblemente mayor, dando lugar a análisis más representativos y fiables). En

todos los casos, la extracción se hace con una relación de volúmenes de 1:1 y la muestra se recoge con una jeringuilla a la que se le acopla un filtro de 1 μm .

En cada pinchazo se analiza 1 μL de muestra, utilizando una columna de cromatografía de polaridad media: CP-Sil 5CB de 15 metros de longitud y 0.15 mm de espesor. Tras optimizar el método de análisis se obtuvo una buena resolución para todos los picos, consiguiendo una buena separación en tiempos de análisis viables. Los parámetros que definen el método se pueden observar en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Parámetros de operación utilizados en el análisis de las muestras mediante GC-FID

Inyección	Temperatura inyección	250 °C
	Presión	0.48 bar
	Flujo total	27.1 mL/min
Columna	Flujo en columna	1.11 mL/min
	Split	23.5
	Gas portador	He
Detector	Tipo	FID
	Temperatura	250 °C
	Make-up	
	N ₂	30 mL/min
	H ₂	40 mL/min
	Aire	400 mL/min

Tabla 2.2: Programa de temperaturas utilizado en los análisis mediante GC.

Rampa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
	33	2
0.5	37	
10	44	
12	62	
4	130	
10	190	3
Tiempo total		38.20

La rampa de temperatura a seguir, se optimizó de forma que se obtuvieran los picos separados y, además, hubiera una cierta separación entre los distintos grupos de compuestos (C_5 , C_8 's y C_{13} 's), para prevenir que picos de compuestos parcialmente hidrogenados, formados en etapas intermedias, pudiesen solapar con los anteriores. La rampa utilizada se muestra en la Tabla 2.2.

Con todos estos parámetros, se obtienen cromatogramas modelo como el que se muestra en la Fig. 2.4. Aunque, dadas las características de la columna, se puede presuponer que a mayor peso molecular mayor tiempo de retención, la identificación de los diferentes componentes se llevó a cabo por comparación con los cromatogramas de los patrones correspondientes a la acetona, el disolvente, furfural, furfurildeneacetona (C_8) y el C_{13} . De igual forma, se inyectaron patrones de diacetona alcohol y óxido de mesitilo, principales productos de autocondensación de la acetona y, por tanto, posibles subproductos de la reacción principal. Con todo ello, el cromatograma se divide en las zonas que se muestran en la Fig. 2.4.

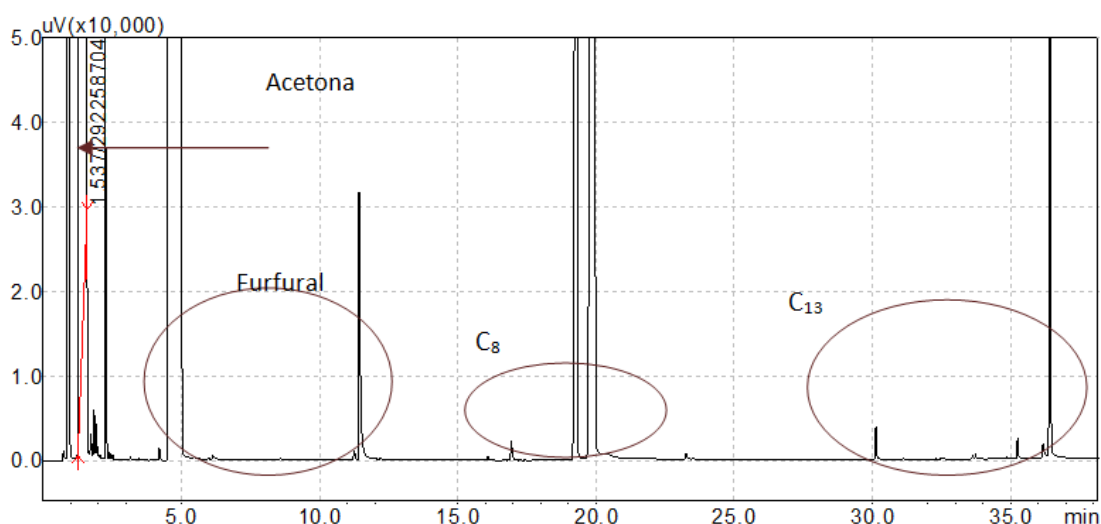


Fig. 2.4: Cromatograma típico (detector FID) obtenido en el análisis de las muestras.

La determinación de los intervalos de tiempo en los que considerar uno u otro producto se consiguió analizando las muestras en un GC-MS, de forma que, aunque no se pudieron identificar plenamente los productos (por no encontrarse en librerías), sí se pudieron determinar las masas moleculares de los compuestos correspondientes a cada uno de los picos, separando en C_8 los compuestos cuya masa molecular estaba alrededor de 136 y C_{13} alrededor de 220. Con esta técnica se corroboró, además, que la identificación de los productos por patrones comerciales había sido correcta.

Para estos análisis se utilizó un GC-MS Shimadzu, modelo GC-MS 2100, en el cual se colocó la misma columna que en el GC-FID. Los parámetros de operación del cromatógrafo fueron, también, los mismos que en el detector de ionización de llama, de forma que se garantizara que el orden de los picos iba a ser el mismo y que los tiempos de retención serían similares.

Como se indicó anteriormente, el análisis cuantitativo se lleva a cabo con el GC-FID. Para los compuestos de los que hay patrones se realiza un calibrado relacionando la señal obtenida para 5 muestras de concentraciones conocidas que abarcan el intervalo de trabajo en la reacción real. Para realizar el calibrado las muestras se someten al mismo procedimiento de extracción que las muestras reales.

En el caso de los compuestos de los que no se dispone de patrones, el calibrado se realiza siguiendo el método del número de carbonos efectivos [Scanlon *et al.*, 1985]. Este método permite aplicar de forma empírica un factor de corrección sobre un calibrado ya realizado para poder adaptarlo a otros compuestos. En el caso de compuestos con grupos funcionales parecidos los resultados experimentales confirman la precisión de este método.

El método consiste en calcular el índice ECN (effective carbon number) basándose en la ponderación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Este índice se calcula para una molécula referencia (de la cual se conoce el calibrado) y para el componente a estudiar. Una vez calculado este índice, se aplica la Ec. 2.5.

$$F(R - wt) = \frac{\text{Masa molecular del compuesto} \cdot \text{ECN}_{ref}}{\text{Masa molecular de referencia} \cdot \text{ECN}_{comp}} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde $F(R-wt)$ representa el factor de corrección para un calibrado en masa, y el ECN el número de carbonos efectivo total de los compuestos referencia y del compuesto de interés.

En la Tabla 2.3 se muestran los valores a aplicar a los grupos funcionales utilizados.

Tabla 2.3: Contribución de los distintos tipos de átomos al número de carbonos efectivo

Átomo	Tipo	Contribución al ECN
C	Alifático	1
C	Olefínico	0.95
C	Carbonilo	0
O	Éter	-1

Una vez calculados los ECN de todos los componentes, se obtiene el valor de corrección ($F_{(R-wt)_r}$) valor por el cual dividir la ecuación del calibrado del compuesto de referencia para adaptarla al nuevo compuesto.

2.2.4.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) COMBINADA CON FRACCIONAMIENTO DE MUESTRA MEDIANTE COLECTOR ACOPLADO A HPLC

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se puede emplear con fines cuantitativos.

Algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran éstos.

Para que se pueda emplear la técnica, los núcleos deben tener un momento magnético distinto de cero. Esta condición no la cumplen los núcleos con número másico y atómico par (como el ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S). Los núcleos más importantes para este fin son: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F y ^{15}N .

Se prefieren los núcleos de número cuántico de espín nuclear igual a $1/2$, ya que carecen de un momento cuadrupolar eléctrico que produce un ensanchamiento de las señales de RMN. También es mejor que el isótopo sea abundante en la naturaleza, ya que la intensidad de la señal dependerá de la concentración de esos núcleos activos. Por eso, uno de los más útiles en la determinación de estructuras es el ^1H , dando lugar a la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón. También es importante el ^{13}C , aunque se trata de un núcleo poco abundante y poco sensible.

Espectro monodimensional de ^1H : Da información del número y tipo de hidrógenos diferentes que hay en la molécula. La posición en el espectro (desplazamiento químico) determina el entorno químico del núcleo y, por tanto, da información de grupos funcionales a los que pertenecen o que están cerca. La forma de la señal da información de los protones cercanos acoplados escalarmente.

Espectro monodimensional del ^{13}C : Al igual que en el anterior, el desplazamiento químico da información de los grupos funcionales. Dependiendo del tipo de experimento realizado, se puede obtener información del número de hidrógenos unidos a cada carbono.

METODOLOGÍA ANALÍTICA

Los reactivos están perfectamente identificados pero, tanto en el grupo de los C₈ como de los C₁₃, existen varios isómeros que no se pueden identificar con el GC-FID y cuya identificación es necesaria para realizar el calibrado que permitirá el análisis cuantitativo y para el estudio del mecanismo de la reacción.

Para realizar la identificación de estos compuestos se combinan técnicas cromatográficas en fase líquida con la resonancia magnética nuclear. De esta forma, con un HPLC con detector de IR-VIS y colector de muestra se pueden obtener fracciones de muestra que contengan un único componente. Estas fracciones, una vez concentradas se analizarán por RMN para determinar parámetros propios de cada una de ellas, como el índice de acoplamiento de los hidrógenos, consiguiendo su total identificación.

El HPLC utilizado es un Agilent 1200, en el que, para conseguir una máxima separación y, por tanto, mejor obtención de las fracciones, se han configurado los parámetros recogidos en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4: Parámetros de configuración del HPLC

Inyector	Volumen de inyección	5 µL
	Temperatura de inyección	35°C
Columna	Modelo	Eclipse XDB C18, 5µm
	Temperatura de columna	35 °C
	Flujo en columna	0.7 mL/min
	Split	37
Detector	Tipo de detector	UV-VIS
	Longitudes de onda seguidas	216.8nm, 221.5nm, 282.8nm

Para favorecer la separación se lleva a cabo un programa de fase móvil, en el que se parte de fase acuosa al 100% y se llega a una fase móvil de 100% metanol. El programa se detalla en la Tabla 2.5.

Una vez separadas las fracciones se analizaron por RMN, utilizando un Bruker AV600, programado para una frecuencia de hidrógeno de 600.15 Hz y para el carbono de 150.91 Hz. Para llevar a cabo los análisis de resonancia, se disolvieron las muestras en un disolvente deuterado, en este caso cloroformo. Previamente las muestras se habían secado para retirar el agua.

Tabla 2.5: Programación de la composición de fase móvil en el HPLC

Tiempo	% H ₂ O	% Metanol
2	100	-
3	80	20
10	80	20
11	20	80
15	20	80
15	-	100
35	-	100

Se llevaron a cabo análisis de seguimiento de los isótopos ¹H e ¹³C. Con el análisis del carbono se detectan los enlaces C-C, tipo alcano, alqueno, aromático. Con el análisis del hidrógeno se analizan los estereoisómeros, pudiendo determinar si se trata de compuestos cis o trans.

3. HIDROGENACIÓN HIDROLÍTICA DE HEMICELULOSAS: OBTENCIÓN DE ALDEHÍDOS (FURFURAL Y 5-HMF)

La primera etapa de este proceso aborda la obtención de compuestos susceptibles de sufrir condensación a partir de biomasa celulósica, principalmente furfural e 5-hidroximetilfurfural (HMF). Para este estudio se tomaron como punto de partida los numerosos estudios en este campo realizados por el grupo investigador del Profesor Dmitry Yu. Murzin (Universidad de Turku, Finlandia). Partiendo de la bibliografía existente sobre la valorización de la celulosa mediante hidrogenación hidrolítica [Käldström et al., 2011; Käldström et al., 2012] se consideraron las condiciones iniciales de operación y la metodología experimental y analítica para abordar esta etapa, así como una idea inicial acerca de las propiedades físico-químicas más relevantes para este proceso. Se optó por partir de hemicelulosas como reactivo debido a su menor valor como materia prima para procesos industriales y considerando la ventaja de que es una molécula formada por hexosas y pentosas (a diferencia de la celulosa que sólo posee hexosas), de forma que facilita la obtención de aldehídos tipo furfural.

3.1. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DE MATERIALES

3.1.1. REACTIVO

La materia prima de este trabajo es la hemicelulosa. Como se especificó en el capítulo 1, la hemicelulosa es uno de los tres principales componentes de la biomasa lignocelulósica. A pesar de su similitud con la celulosa, la diferente estereoquímica y su conformación no cristalina implican una gran diferencia en cuanto a sus propiedades estructurales, físicas y químicas. Estas diferentes propiedades facilitan la separación de estos dos polímeros, hasta ahora aplicada industrialmente con la finalidad de extraer la celulosa para la obtención de papel u otros materiales. La hemicelulosa sufre una hidrolización mucho más rápida que la celulosa y en unas condiciones de reacción mucho más suaves, obteniéndose más de un 95 % de pureza en hidrólisis a 90 °C utilizando disoluciones diluidas (1%) de ácidos sulfúrico, maleico, oxálico [Lee et al., 2011], e incluso fosfórico [Robinson et al., 2004]. La gran facilidad de la hemicelulosa para sufrir hidrólisis hace que, controlando los tiempos de reacción, se pueda separar (respecto de la celulosa) fácilmente utilizando en vez de ácidos, corrientes de agua caliente [Xing et al., 2011] u otros líquidos iónicos [Brandt et al., 2011]. El uso de uno u otro pretratamiento varía en función de la necesidad de obtener hemicelulosa polimérica o monomérica [Lau et al., 2009].

Se escogió la arabinogalactosa (Sigma Aldrich, 80%) como modelo de hemicelulosa y, por tanto, como reactivo para esta reacción. La arabinogalactosa es un polímero de arabinosa y galactosa de gran similitud química y estructural con la hemicelulosas presentes en la mayor parte de la biomasa natural. La estructura química de la arabinogalactosa se muestra en la Fig. 3.1.

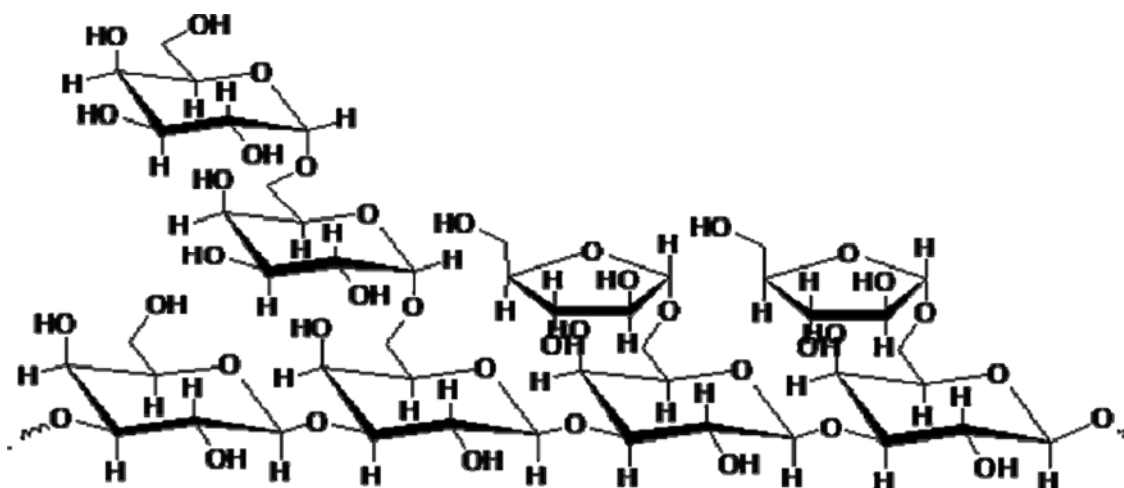


Fig. 3.1: Esquema de la estructura típica de arabinogalactosa [Kusema et al., 2010]

3.1.2. CATALIZADORES

Considerando los resultados previos obtenidos por otros grupos de investigación en este ámbito, se consideró interesante el estudio de esta reacción sobre diferentes tipos de catalizadores mesoporosos y microporosos. De la bibliografía se puede extraer que, en lo concerniente a los catalizadores, la acidez es el parámetro más determinante para este proceso pero otros parámetros como la superficie específica o el tamaño de poro pueden ser también interesantes, condicionando la reacción por problemas difusionales o de tamizado molecular. Con estas premisas, se consideraron dos tipos de materiales como óptimos para su estudio: materiales cristalinos mesoporosos (MCM) y zeolitas tipo beta. Además, se estudió la reacción en ausencia de catalizador ácido, para lo que se utilizó sílice, tanto en su forma protonada como impregnada en metales activos.

Los metales activos para la hidrogenación que han sido estudiados en este trabajo son el rutenio y el platino. En ambos casos, se trata de elementos ampliamente utilizados en reacciones de hidrogenación de azúcares derivadas de celulosas y hemicelulosas [Kuusisto, 2007; Kaya, 2012].

SÍLICE

La sílice fue elegida para llevar a cabo los análisis del blanco, debido a su despreciable acidez. La sílice es un óxido de silicio muy común en la naturaleza, formando parte de arenas y del cuarzo. Puede presentarse en forma amorfa o cristalina. Dentro de sus propiedades destaca la ausencia de acidez, por lo que se presenta como una buena alternativa para analizar la posible reacción homogénea, utilizando el SiO₂ como blanco.

El catalizador comercial fue suministrado por Merk (99.8%). El catalizador modificado, 5% Ru-SiO₂ fue sintetizado por el método de impregnación húmeda, utilizando acetilacetona de rutenio (Ru-acac, Fluka, >97%) como precursor, a 70 °C durante 24 horas. El catalizador fue secado en horno a 100 °C y, posteriormente, calcinado en mufla a 350 °C. Antes de la reacción, el rutenio fue reducido en corriente de hidrógeno durante dos horas a 300 °C.

MATERIALES CRISTALINOS MÓVILES (MCM)

Los materiales cristalinos móviles (MCM) son aluminosilicatos cristalinos, con ordenación tridimensional que se clasifican en función del tamaño molecular de sus unidades conformacionales. Fueron introducidos por primera vez por la compañía Mobil Corporation [Beck et al., 1992, Kresge et al., 1992], englobados dentro de una familia denominada M41S, formada principalmente por MCM-41, MCM-48 y MCM-50. Concretamente, el MCM-48 (material utilizado en este trabajo) posee una estructura tridimensional de doble hélice, lo que le aporta una elevada área superficial (dentro de los materiales mesoporosos) con una estructura de poros cuyo diámetro medio (27.8 Å) facilita la difusión de moléculas grandes [Baerlocher et al., 2007, Pu et al., 1997]. Consecuentemente, MCM-48 se presenta como un buen candidato a considerar como adsorbente, soporte catalítico o precursor para la síntesis de nanoestructuras debido a su estructura cúbica que aporta canales tridimensionales y poros que son difícilmente bloqueables [Wei et al., 2010]. Además, poseen una acidez de Bronsted análoga a la del HCl o H₂SO₄, dos de los ácidos más utilizados como catalizadores homogéneos en los estudios iniciales de hidrogenación hidrolítica de hemicelulosas [Jouannin et al., 2011]. La estructura tridimensional de estos materiales se observa en la Fig. 3.2.

La síntesis de Al-MCM-48 fue llevada a cabo de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura [Beck, 1992, Pu, 1997] introduciendo ligeras modificaciones. NaOH y cloruro de cetiltrimetilamonio (CTMACl) se disolvieron en agua des-ionizada. A esta disolución se le añade isopropóxido de aluminio (AIP) y la mezcla obtenida se somete a agitación durante 15 minutos para favorecer la hidrólisis del AIP. Tras esta agitación, se añade tetraetil ortosilicato (TEOS) y

se agita en un vaso abierto a la atmósfera durante una hora a temperatura ambiente, para conseguir la hidrólisis completa del TEOS. El pH de la muestra se mantiene constante en 4. El gel obtenido se transfiere a un reactor autoclave de 300 mL de capacidad, donde se completa la síntesis a 100 °C durante 75 horas. Na-MCM-48 se obtiene por intercambio iónico, poniendo en contacto el Al-MCM-48 recién sintetizado con una disolución de cloruro de amonio durante 48 horas. El Na-MCM-48 se somete a un proceso de lavado con agua des-ionizada, secado a 100 °C y calcinado a 500 °C para obtener la forma protonada utilizada en la reacción: H-MCM-48.

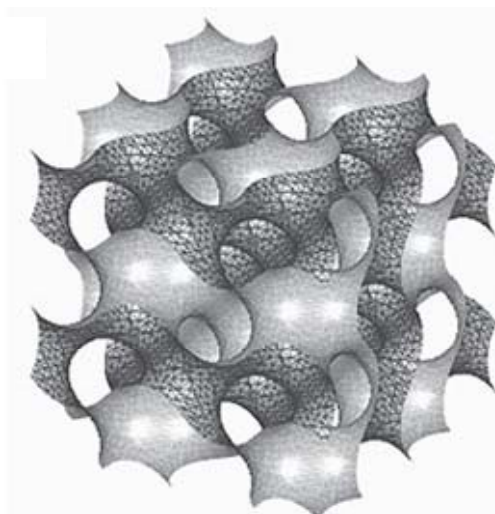


Fig. 3.2: Estructura tridimensional de MCM-48

El catalizador bifuncional, 5% Ru-MCM-48, fue sintetizado mediante el procedimiento de intercambio iónico, con una disolución acuosa de cloruro de rutenio (Ru/Cl_3 , Fluka). El proceso de intercambio se llevó a cabo a 70 °C durante 24 horas, de acuerdo con el procedimiento previamente optimizado por el grupo del Profesor Murzin para obtener este material [Käldström et al., 2011]. El catalizador fue secado a 100 °C y calcinado a 350 °C. Para garantizar que el metal se encuentra en su forma reducida, previamente a los análisis de reacción y/o caracterización, el catalizador fue sometido a un proceso de activación por reducción, con una corriente de hidrógeno durante 2 horas a 300 °C.

El catalizador 2% Pt-MCM-48 fue preparado mediante el método de impregnación seca utilizando como precursor el ácido hexacloroplatínico. Tras la impregnación, el catalizador se secó en horno a 100°C durante una hora para, posteriormente, ser calcinado en mufla 350°C.

Al igual que en el caso anterior, se llevó a cabo una reducción a 350°C durante 2 horas en flujo de hidrógeno.

Para garantizar una actividad catalítica homogénea, los tres materiales (H-MCM-48, Ru-MCM-48 y Pt-MCM-48) fueron compactados para formar pellets que se tamizaron obteniendo partículas de tamaño menor de 63 μm .

ZEOLITAS TIPO BETA

Se denomina zeolitas (del griego, zein, “hervir”, y lithos, “piedra”) a un gran conjunto de minerales, naturales o sintetizados, que comprenden silicatos aluminicos hidratados de metales alcalinos y alcalinotérreos. Fueron descubiertas por el sueco A. F. Cronstedt en 1756 [Cronstedt, 1756] y deben su nombre a la capacidad de almacenar agua en el interior de su estructura de forma líquida por encima de su temperatura de ebullición, de modo que al liberar estas moléculas se forman burbujas que hacen parecer que el mineral hierve. En la actualidad, tienen numerosos usos en industrias muy variadas (alimentación de ganados, agricultura, acuicultura, etc.) En lo referente a la industria química, su uso está muy extendido como catalizadores sólidos de numerosos procesos, principalmente en petroquímica.

Las zeolitas, debido a sus poros altamente cristalinos, son consideradas como tamices moleculares, pues sus cavidades son de dimensiones tales que permiten el paso de moléculas de tamaños específicos. Además, Paul Weisz descubrió en 1960 que algunos de estos tamices moleculares presentan selectividad de forma, por lo que son altamente específicos para algunas aplicaciones catalíticas [Weisz et al., 1960].

Su estructura cristalina está formada por tetraedros que se reúnen dando lugar a una red tridimensional, tal y como se puede observar en la Fig. 3.3, en la que cada oxígeno es compartido por dos átomos de silicio, formando así parte de los minerales tectosilicatos. Las cargas iónicas son equilibradas por la presencia de cationes alcalinos, alcalino-térreos o protones. Se clasifican según la relación aluminio/silicio dando lugar a las 136 estructuras diferentes identificadas actualmente.

La zeolita beta, así denominada por ser la segunda de la serie de zeolitas identificadas en un primer momento, tiene un sistema de poros tridimensional, con anillos formados por 12 canales de 7.6 x 6.4 Å y dos anillos perpendiculares de 12 canales de 7.6 x 6.6 Å y 5.6 x 5.6 Å.

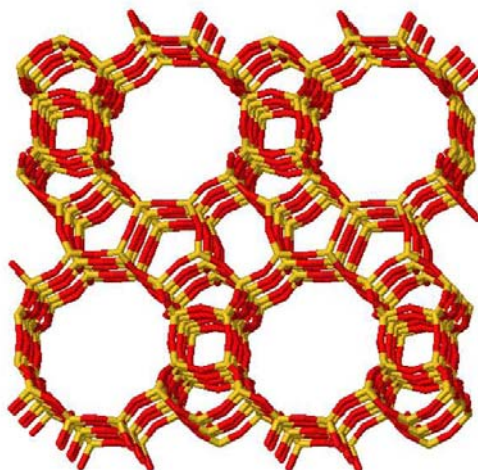


Fig. 3.3: Estructura típica de zeolita beta

En este trabajo se utilizaron zeolitas tipo beta de diferente acidez (provocada por la diferente relación Si/Al). Concretamente, se utilizaron las beta-11, beta-25 y beta-300, cuyos precursores en forma amoniacal ($\text{NH}_4\text{-}\beta\text{-11}$, $\text{NH}_4\text{-}\beta\text{-25}$ y $\text{NH}_4\text{-}\beta\text{-300}$) fueron obtenidos comercialmente (Zeolyst International Company). Las formas protonadas fueron obtenidas por calcinación en mufla a 500°C durante 4 horas.

El catalizador 5% Ru- $\beta\text{-11}$ fue preparado por el método de impregnación húmeda a partir del precursor cloruro de rutenio (RuCl_3 , Fluka, $>98\%$) a 70°C durante 24 horas. El 1%Pt- $\beta\text{-25}$ fue preparado por impregnación húmeda, utilizando como precursor una disolución de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6 , Sigma, 96%). Ambos catalizadores fueron secados en horno a 100°C y calcinados a 350°C . Los catalizadores modificados fueron activados antes de los análisis mediante reducción en flujo de hidrógeno durante 2 horas a 300°C . Al igual que con los materiales mesoporosos, tanto las zeolitas protonadas como las modificadas fueron tamizadas, obteniendo tamaños de partículas finales menores de $63\ \mu\text{m}$.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

3.2.1. DETECCIÓN DE MONÓMEROS LIBRES

La presencia de monómeros libres en el reactivo fue comprobada mediante GC-MS. La estructura propia de los polímeros, oligómeros y monómeros de azúcares destaca por la gran cantidad de grupos polares. Estos grupos producen una elevada interacción con la columna de cromatografía (también tiene que ser polar ya que una interacción intermedia entre la columna y los analitos es necesaria), dando lugar a tiempos de retención demasiado elevados.

Este inconveniente se minimiza inactivando los grupos polares de los azúcares con grupos de sílice, mediante un procedimiento denominado sililación.

Una disolución de arabinogalactosa se sometió a agitación y se dejó durante 12 horas antes de retirar el agua. Se añadió 1 mL de disolución de xilitol (0.1mg/mL) como patrón interno y la disolución obtenida se secó en flujo de nitrógeno hasta la completa evaporación de la fase líquida. El sólido así obtenido se disolvió en 80 μ L de piridina y se produjo la sililación añadiendo 150 μ L de hexametildisiloxano (HMDS) y 80 μ L de 1,1,3,3-tetrametildisiloxano (TMDS). La mezcla obtenida se analizó por GC-MS con una columna HP-1 y un programa de temperatura consistente en mantener la temperatura constante a 60 °C durante 0.25 minutos, después de los cuales la temperatura se eleva hasta 300 °C a razón de 6 °C/min.

Los resultados obtenidos reflejaron una ausencia prácticamente absoluta de monómeros libres, con una concentración total que representaba menos de un 0.2 % del total analizado.

3.2.2. RELACIÓN HEXOSA/PENTOSA

La relación galactosa/arabinosa es un parámetro clave que condicionará los resultados obtenidos en la reacción. Para conocer esta relación se analizó una muestra de disolución de arabinogalactosa siguiendo el mismo procedimiento que para la determinación de monómeros libres, pero utilizando sorbitol en vez de xilitol como patrón interno. Además, antes de añadir la piridina se produjo la hidrólisis total del polímero en sus monómeros mediante la adición de 2 mL de disolución HCl/MeOH 2M. La relación entre las áreas de los picos de galactosa (G) y arabinosa (A) dieron lugar a una relación de 6 (G/A), indicando un gran exceso de hexosas.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.3.1. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

El área específica superficial de los catalizadores se determinó mediante adsorción de nitrógeno. Los catalizadores fueron sometidos a un pretratamiento consistente en una desgasificación a 150 °C. El área de los catalizadores mesoporosos se determinó mediante la ecuación BET, mientras que el área de las zeolitas microporosas fue calculado mediante el método Dubinin. En la Tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.1: Resultados de los análisis de fisisorción

Catalizador	Área (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	dp (nm)
SiO ₂ ^(a)	480	0.47	10
5% Ru-SiO ₂ ^(a)	395	0.14	4
H-MCM-48 ^(a)	718	0.72	14
5% Ru-MCM-48 ^(a)	821	0.29	7
2% Pt-MCM-48 ^(a)	410	0.50	8
H-β-11 ^(b)	730	0.28	5
H-β-25 ^(b)	589	0.20	8
H-β-300 ^(b)	661	0.40	6
5% Ru-β-11 ^(b)	383	0.11	3
1% Pt-β-11 ^(b)	520	0.31	6

(a) Datos calculados según aproximación BET

(b) Datos calculados según aproximación Dubinin

Los resultados de fisisorción obtenidos son congruentes con los encontrados en la bibliografía para materiales similares. En cuanto a los materiales mesoporosos, los valores de área son cercanos a los 700 m²/g [Beck et al., 1992], mientras que en las publicaciones los valores de las zeolitas tipo beta son alrededor de los 525 – 650 m²/g [Taufiqurrahmi et al., 2010]. En general, las áreas de los catalizadores protonados son mayores que las de los catalizadores impregnados con metales. Este comportamiento es lógico, debido a que las partículas metálicas se depositan bloqueando parte de los poros, lo cual provoca un descenso en el área superficial. Este descenso es mayor cuanto mayor es el porcentaje metálico impregnado. Consecuentemente, en todos los casos los catalizadores con Ru o Pt presentan un menor volumen específico y diámetro de poros.

La única excepción a esta tendencia general la presenta el catalizador mesoporoso Ru-MCM-48, que presenta un área superior a la de H-MCM-48. Debido a que los poros de este material son de mayor tamaño, la presencia del metal, en vez de bloquearlos totalmente, sólo consigue cubrirlos parcialmente. Por lo tanto, parte de los mesoporos originales de la forma protonada pasan a ser microporos, los cuales aumentan el valor del área superficial.

3.3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La estructura cristalina de los catalizadores se determinó por difracción de rayos X, con la finalidad de comprobar si el proceso de impregnación metálica modifica la estructura base de los materiales. En las Figs. 3.4-3.6 se muestran los difractogramas obtenidos para los catalizadores modificados con metales. Las fases cristalinas fueron analizadas antes de la reducción de los catalizadores. Consecuentemente, el metal, principalmente el rutenio, se encuentra en forma de óxido y no en estado elemental.

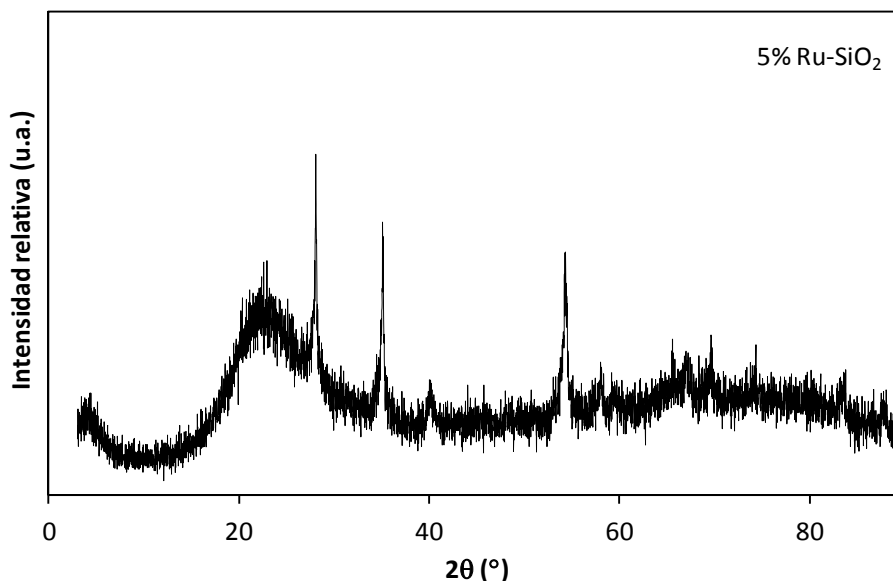


Fig. 3.4: Difractograma obtenido para el catalizador $Ru-SiO_2$

El catalizador de rutenio-sílice mantiene la estructura básica de su precursor, caracterizada por la escasa cristalinidad (picos anchos y de poca intensidad) y marcada por la predominancia del pico situado a $2\theta = 25^\circ$, correspondiente a la interacción Si-O presente en la sílice [Li et al., 2004]. Los picos más cristalinos observados en este difractograma corresponden, por tanto, a las fases metálicas debidas a la presencia de rutenio. Destacan tres picos con buena resolución situados en $2\theta = 28^\circ$ (110), 35° (101) y 54.4° (211), correspondientes a los planos cristalográficos del RuO_2 .

En lo referente a los materiales mesoporosos, lo más relevante es la pérdida de cristalinidad que se observa en el catalizador modificado con platino. Por el contrario, el modificado con rutenio mantiene una estructura mucho más definida. Estos resultados sugieren que el método de impregnación húmeda (por el que se prepara el de platino) deteriora mucho más la estructura que el método de intercambio iónico (por el que se prepara el de rutenio). Estos difractogramas no muestran los picos principales del soporte MCM-48, situados en $2\theta = 2.5^\circ$

(211), 3.1° (220) y 4.9° (332) [Wei et al., 2010], situados demasiado próximos al límite de barrido posible con el instrumental disponible.

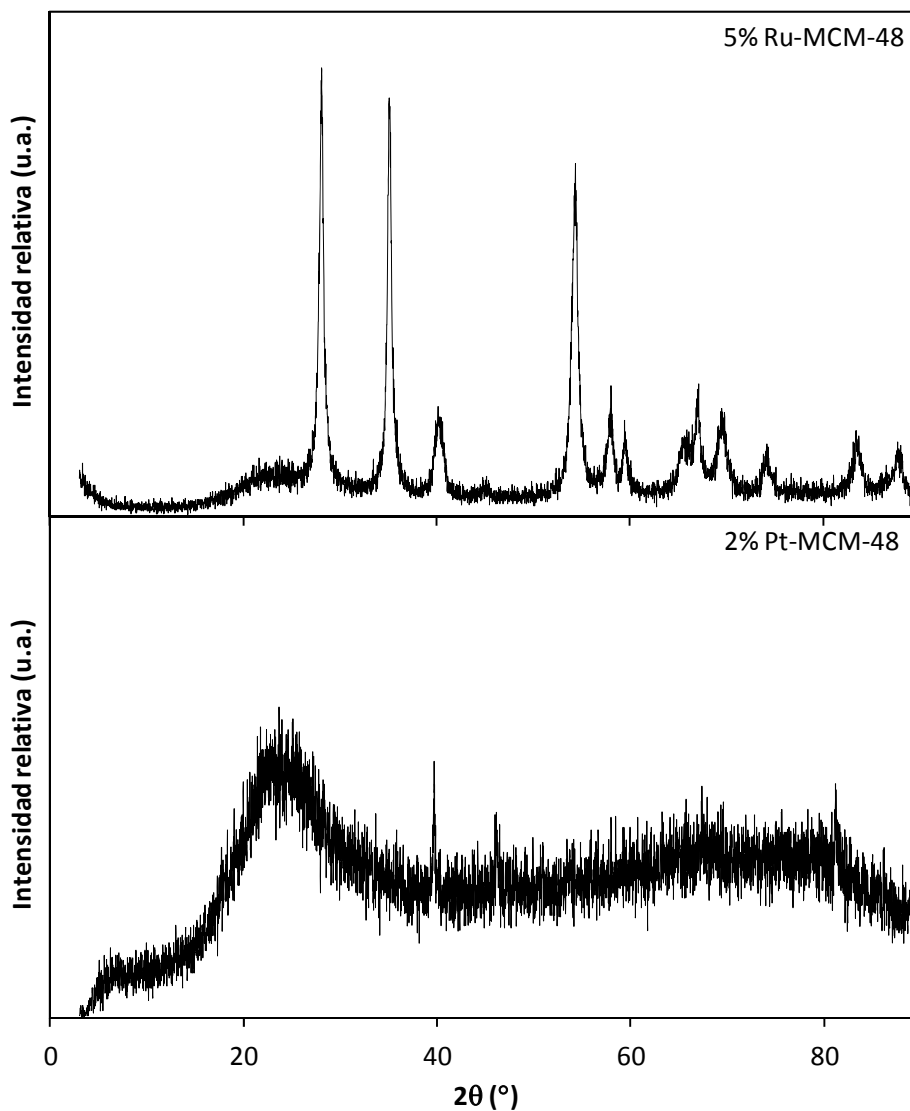


Fig. 3.5: Difractogramas obtenidos para los catalizadores derivados de MCM-48

En cuanto a los picos correspondientes a los respectivos metales, en el primer caso, se observan los mismos picos de las fases cristalinas de RuO_2 ($2\theta = 28^\circ$ (110), 35° (101) y 54.4° (211)). Dado que el porcentaje metálico es el mismo que en el catalizador de sílice, la intensidad de los picos es similar. En el difractograma del Pt-MCM-48, el platino, a pesar de no haberse sometido a reducción previa, se encuentra en forma elemental, ya que es mucho más estable que su forma oxidada. Sus picos, mucho menos definidos, se encuentran situados en $2\theta = 39.8^\circ$ (111) y 46.3° (200).

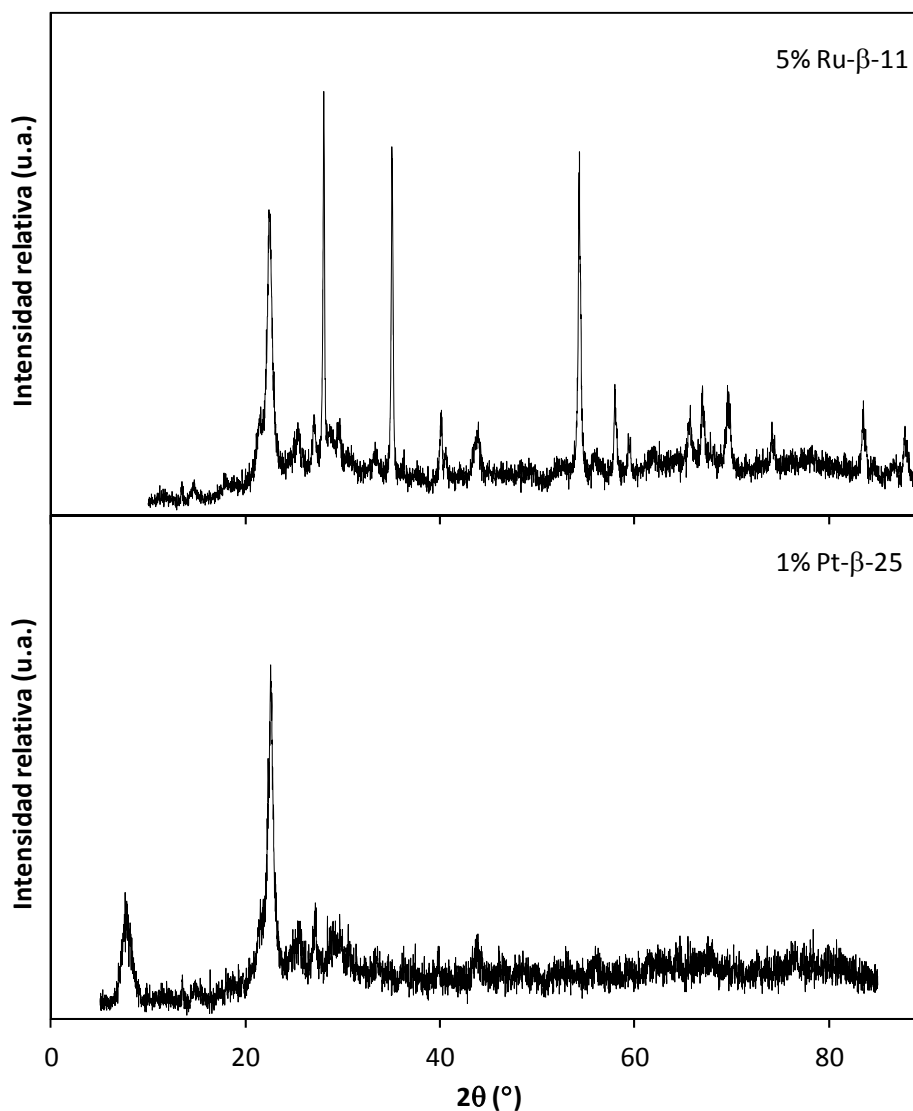


Fig. 3.6: Difractogramas obtenidos para los catalizadores derivados de las zeolitas

Los difractogramas de los catalizadores microporosos presentan analogías con los anteriores. Si bien el soporte zeolítico tiene picos mayoritarios situados en $2\theta = 7.7^\circ$ (101), 22° (302) [Treacy et al., 2007] que se pueden observar en ambos casos. El catalizador de platino presenta una mayor pérdida de cristalinidad que el de rutenio. Los picos correspondientes a los metales son los mismos referidos en los difractogramas de MCM-48.

Además de las fases cristalinas, de los análisis de difracción de rayos X se puede obtener información acerca del tamaño de cristalita metálica, aplicando la ecuación de Scherrer, tal y como se detalló en el capítulo 2. En este caso, el pico representativo de los catalizadores de rutenio se corresponde con un óxido ($2\theta = 28^\circ$), en vez de con el metal elemental, lo cual limita la exactitud de los valores obtenidos. Sin embargo, el tamaño del óxido no es muy diferente al

del metal y el orden relativo se mantendría constante. Por el contrario, el platino es mucho más estable en su forma elemental, por lo que el pico analizado se corresponde al Pt⁰ ($2\theta = 39.8^\circ$). En la Tabla 3.2 se recogen los valores obtenidos. En todos los casos, destaca la presencia de unas cristalitas de tamaño relativamente grande.

Tabla 3.2: *Tamaños de cristalitas obtenidos por XRD.*

Catalizador	Tamaño cristalita (nm)
5% Ru-SiO ₂	14
5% Ru-MCM-48	16
2% Pt-MCM-48	11
5% Ru- β -11	29
1% Pt- β -25	27

3.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDX)

La morfología de los catalizadores modificados con metales se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). A continuación se muestran las micrografías más representativas obtenidas para cada material, Fig. 3.7 y 3.8.

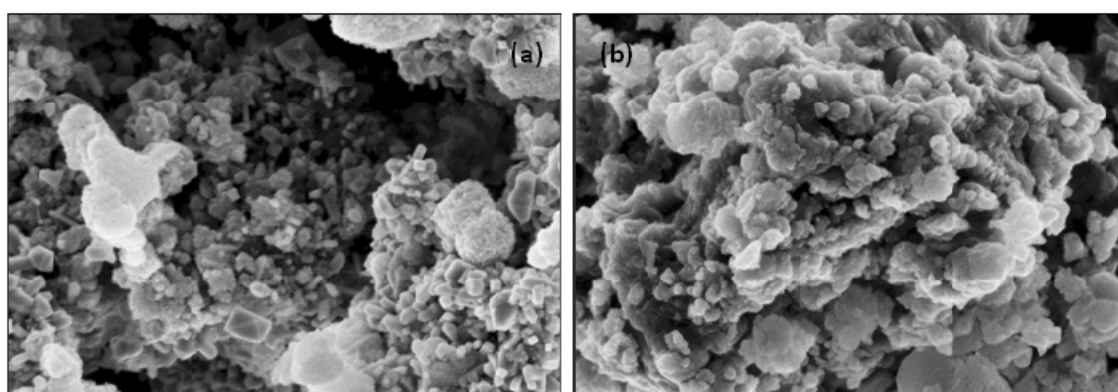


Fig. 3.7: *Micrografías obtenidas por SEM. (a) Ru-MCM-48; (b) Pt-MCM-48.*

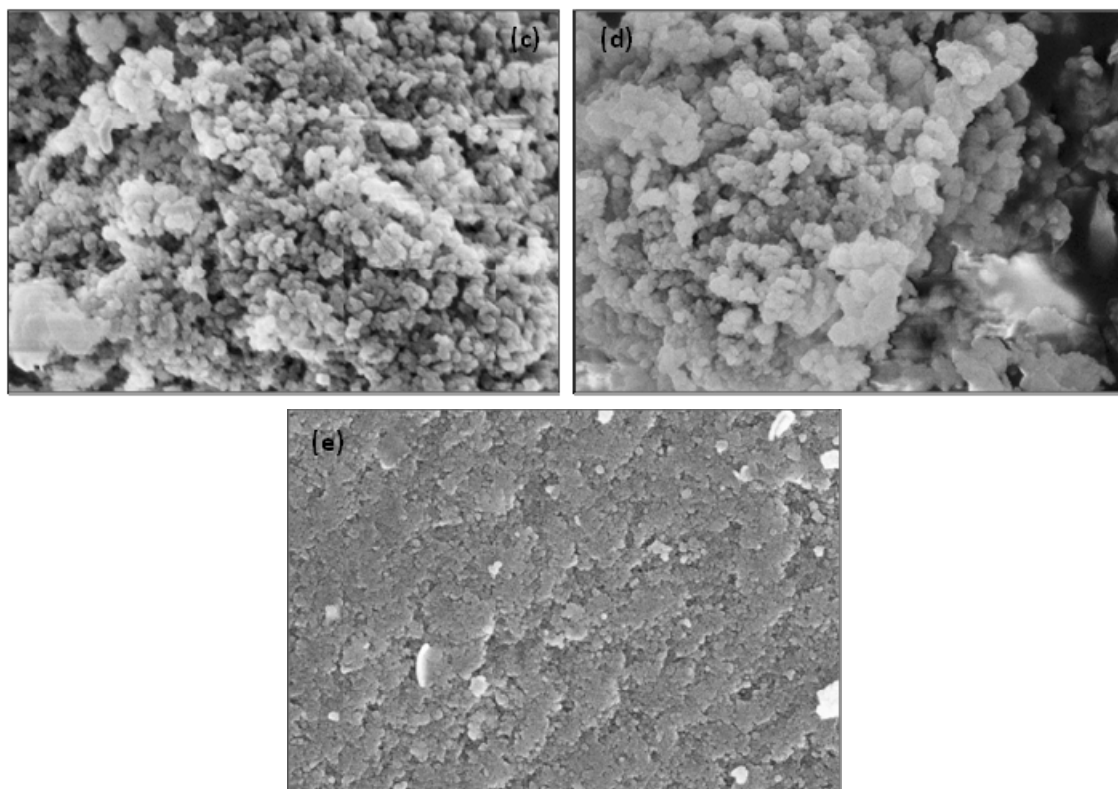


Fig. 3.8: Micrografías obtenidas por SEM. (c) Ru- β -11; (d) Pt- β -25; (e) Ru-SiO₂.

Las dos micrografías correspondientes a MCM-48 muestran claramente la estructura típica de este tipo de materiales, caracterizada por la superposición de unidades cúbicas ordenadas para formar el cristal. Los dos catalizadores tipo beta muestran un mayor número de núcleos de crecimiento de cristales más pequeños y con geometría esférica. El bajo contraste entre las partículas metálicas del rutenio o paladio y la estructura dificulta enormemente su distinción en ambas estructuras. Por el contrario, la gran diferencia con la estructura de sílice permiten definir perfectamente las zonas más brillantes de la micrografía como aquéllas zonas enriquecidas en metal. El análisis pormenorizado de estas cristalitas se estudiará mediante micrografía de transmisión (TEM).

3.3.4. COMPOSICIÓN QUÍMICA: EDX E ICP-MS

Al microscopio SEM se le acopló un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX), permitiendo así un análisis semi-cuantitativo de la composición química, mediante el análisis de regiones completas o zonas concretas. En la Tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos, como valores medios de al menos 5 puntos estudiados para cada catalizador, expresados en porcentaje másico.

Tabla 3.3: Composición química según análisis SEM-EDX

Catalizador	% O	% Al	% Si	% Ru	% Pt
5% Ru-SiO ₂	56.0 ± 0.4	-	40.2 ± 0.1	3.8 ± 0.1	-
5% Ru-MCM-48	56.6 ± 0.5	1.5 ± 0.1	38.2 ± 0.1	3.5 ± 0.1	-
2% Pt-MCM-48	56.8 ± 0.5	1.6 ± 0.1	40.5 ± 0.2	-	1.1 ± 0.3
5% Ru-β-11	65.3 ± 0.5	2.7 ± 0.1	27.8 ± 0.1	4.1 ± 0.1	-
1% Pt-β-25	65.1 ± 0.5	0.8 ± 0.1	36.8 ± 0.2	-	0.7 ± 0.1

Los porcentajes de todos los elementos no suman exactamente 100% porque en todos los casos se encontraron pequeños picos, con intensidad insuficiente para ser identificados, posiblemente relacionados con trazas de elementos tales como Na o Cl procedentes de los precursores en las síntesis. Los valores más altos de las desviaciones en los resultados se corresponden al porcentaje másico del oxígeno, elemento claramente mayoritario en todos los casos, cuyo pico en el espectro se distorsiona en mayor proporción.

Los resultados obtenidos son bastante congruentes con los esperados teóricamente. En todos los casos, la carga del metal es menor que la nominal, debido a imperfecciones en el proceso de impregnación por intercambio iónico. Los dos catalizadores soportados sobre MCM-48 mantienen porcentajes másicos de los elementos fundamentales muy similares. Además, en el caso de las zeolitas beta se observa mayor relación Si/Al en el β-25 que en el β-11.

La composición química global ha sido analizada mediante ICP-MS. En la Tabla 3.4 se muestran los resultados obtenidos, referidos únicamente al rutenio y/o paladio.

Tabla 3.4: Porcentaje metálico según análisis de ICP-MS.

Catalizador	% Ru	% Pt
5% Ru-SiO ₂	4.7	-
5% Ru-MCM-48	4.5	-
2% Pt-MCM-48	-	1.40
5% Ru-β-11	4.3	-
1% Pt-β-25	-	0.95

Para realizar este análisis, las muestras de los catalizadores sólidos se disolvieron en una mezcla de HNO₃ y HCl (1:3) denominada agua regia. En este caso, el estudio estuvo enfocado a comprobar si el porcentaje metálico teórico o nominal de cada muestra corresponde con el realmente presente, evaluando la eficacia del método de impregnación. Como se puede observar, en general existe una buena correlación entre el valor nominal y el experimental.

3.3.5. DISPERSIÓN METÁLICA

La dispersión metálica se analizó por dos técnicas de caracterización: quimisorción de H₂ y TEM. Además, de los difractogramas obtenidos en DRX se pueden obtener valores de diámetros de cristalita a partir del ancho de pico representativo de cada metal. Los análisis se muestran individualmente y, posteriormente, se comparan los valores obtenidos.

3.3.5.1. QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO

Los análisis de quimisorción se basan en la interacción química entre una molécula sonda y las partículas metálicas de la superficie del catalizador. Esta interacción tiene una estequiometría particular para cada pareja adsorbente-adsorbato, factor fundamental para una correcta determinación de la dispersión. En este caso, la molécula sonda es el hidrógeno. En la bibliografía, se recoge que la interacción entre el H₂ y el Ru tiene una estequiometría 1:1 [Rao et al., 1995], al igual que con Pt [Zafeiratos et al., 2005].

3.3.5.2. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Mediante el análisis con microscopio de transmisión electrónica se puede observar y cuantificar las cristalitas metálicas depositadas sobre la estructura soporte. De esta forma, además del análisis morfológico se puede determinar la dispersión metálica y, consecuentemente, el tamaño de cristalita. En cuanto al análisis morfológico, se observa una clara diferencia entre las cristalitas de rutenio, más pequeñas y esféricas, y las de platino, de conformación más cúbica y, generalmente, mayores. Las micrografías más representativas obtenidas de cada catalizador se muestran en la Fig. 3.9.

En cuanto a la determinación del tamaño de partícula, los datos mostrados en la Tabla 3.4 se corresponden con la media tras la medición del diámetro de 100 cristalitas de cada material. En la tabla, para facilitar la comparativa, se muestran también los datos de dispersión y diámetro de cristalita obtenidos con las otras dos técnicas de caracterización.

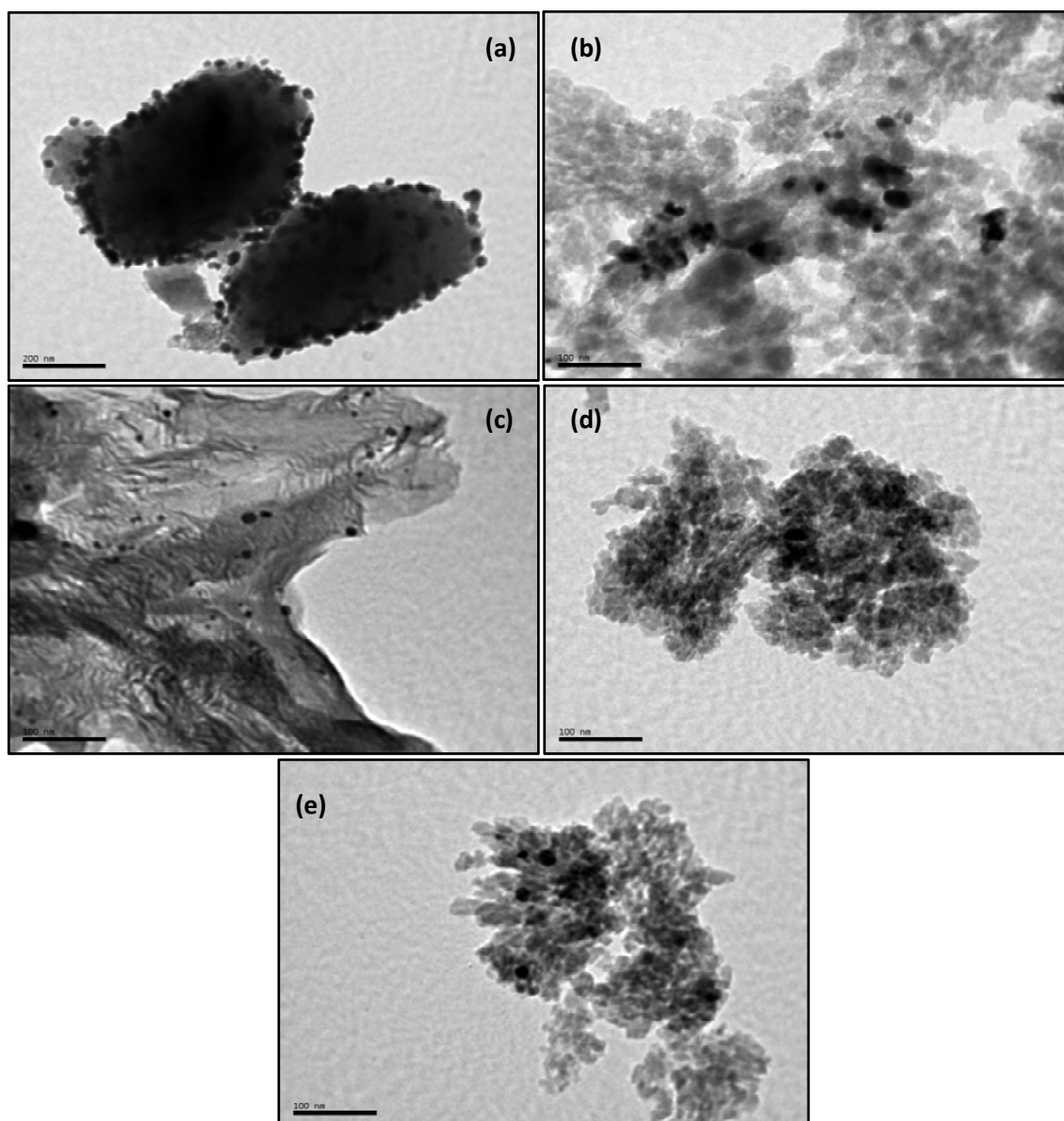


Fig. 3.9: Micrografías obtenidas por TEM. (a) Ru-MCM-48; (b) Pt-MCM-48; (c) Ru- β -11; (d) Pt- β -25; (e) Ru-SiO₂.

Referente a los catalizadores de platino, hay una buena correspondencia en los valores obtenidos por las tres técnicas. Sin embargo, los valores de diámetro de cristalita observados por quimisorción para los materiales de rutenio son sensiblemente menores que los obtenidos por las otras dos técnicas (muy proporcionados entre ellas). Esto puede ser debido a que los catalizadores no fueron sometidos a una reducción previa a la caracterización. El rutenio es mucho más fácilmente oxidable que el platino. Por tanto, las partículas detectadas por TEM y XRD se pueden corresponder, al menos en un alto porcentaje, a óxidos en vez de al metal elemental. Por el contrario, la atmósfera de hidrógeno de la quimisorción favorece que los

átomos estén en su forma elemental. Además, hay que añadir un posible proceso de spill-over que justifica una excesiva adsorción de hidrógeno sobre la superficie, dando lugar a tamaños de cristalita menores que los reales.

Tabla 3.5: Tamaños de cristalita (*dc*) y dispersión (*D*) obtenidos por XRD, quimisorción de H₂ y TEM.

Catalizador	XRD		QUIMISORCIÓN H ₂		TEM	
	dc (nm)	D (%)	dc (nm)	D (%)	dc (nm)	D (%)
5% Ru-SiO ₂	14	7.9	4	34.0	15	7.3
5% Ru-MCM-48	16	6.9	2.4	62.7	18	6.1
2% Pt-MCM-48	11	10.0			20	5.5
5% Ru-β-11	29	3.8	6	22.2	11	10
1% Pt-β-25	27	4.1	1.4	82.9	24	4.6

3.3.6. ANÁLISIS DE LA ACIDEZ: FTIR

La acidez de los catalizadores, tanto en su forma protonada como en las modificadas con metales fue determinada por infrarrojos utilizando piridina como molécula sonda. Se hicieron análisis a diferentes temperaturas (250, 350 y 450 °C). La adsorción y consiguiente desorción de piridina, analizada por espectroscopia FTIR, permite distinguir entre los centros de tipo Lewis y Bronsted, así como la determinación cuantitativa de la concentración de centros ácidos superficiales. La distinción entre ambos tipos de centros es posible gracias a que sus señales se detectan en diferentes frecuencias: 1545 cm⁻¹ (Bronsted) y 1450 cm⁻¹ (Lewis). La fortaleza se define por la temperatura a la que estos centros desaparecen, siendo más débiles cuanto menor es la temperatura de desorción a la que desaparecen. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.6.

Tal y como era previsible, los catalizadores de sílice no dieron señal de adsorción de piridina, ya que una de sus características de estos materiales es la falta de acidez. El material mesoporoso es menos ácido que el zeolítico, presentando casi exclusivamente acidez de baja fortaleza (desaparece en su práctica totalidad a 350 °C).

Tabla 3.6: Centros ácidos superficiales de los catalizadores utilizados en la hidrogenación hidrolítica

Catalizador	Ácidos Bronsted, $\mu\text{mol/g}$			Ácidos Lewis, $\mu\text{mol/g}$		
	250°C	350°C	450°C	250°C	350°C	450°C
SiO ₂	-	-	-	-	-	-
5% Ru-SiO ₂	-	-	-	-	-	-
H-MCM-48	59	18	2	63	25	7
5% Ru-MCM-48	58	7	1	69	10	1
2% Pt-MCM-48	66	9	5	63	2	1
H- β -11	269	207	120	162	128	113
H- β -25	219	187	125	82	43	25
H- β -300	54	49	23	28	9	4
5% Ru- β -11	198	3	0	92	2	1
1% Pt- β -25	361	40	34	92	7	6

El catalizador MCM-48 presenta un reparto muy equitativo entre sus centros tipo Bronsted y Lewis, mientras que en las zeolitas prevalecen los centros tipo Bronsted, muy mayoritarios incluso a altas temperaturas de desorción. Los resultados obtenidos para los tres soportes zeolíticos coinciden con los esperados, presentando mayor densidad de centros ácidos a mayor concentración de aluminio. Este efecto es mucho más notable en el catalizador H- β -300. Sin embargo, atendiendo a la fortaleza de dichos centros ácidos, es llamativo el que la zeolita H- β -300 presente una baja proporción de los más fuertes. Este hecho, en principio podría contradecir la teoría de las NNN (*next-nearest-neighbors*), según la cuál la fortaleza de un centro ácido protónico aumenta a medida que disminuye en número de átomos de aluminio en las posiciones más cercanas al silicio [Teraishi, 1998]. Sin embargo, el hecho de que la técnica empleada para estas mediciones no es continua, en cuanto a la temperatura, podría justificar estos resultados.

En este material, la mayor proporción del silicio hace que tenga una acidez equiparable a los materiales mesoporosos.

En todos los casos, la presencia de metales provoca una disminución considerable de la acidez respecto a los soportes, más notable cuanto mayor es el porcentaje de metal. Este descenso de acidez es tanto cuantitativo (menor densidad de centros) como cualitativo, disminuyendo la fortaleza de los mismos y obteniéndose una mayor proporción de centros débiles.

Mediante la diferencia de los centros presentes a cada temperatura se puede obtener la distribución entre centros ácidos débiles, medios y fuertes. La distribución de estos centros será uno de los parámetros esenciales para explicar la actividad catalítica de estos materiales. Los resultados obtenidos dan lugar a la Fig. 3.10.

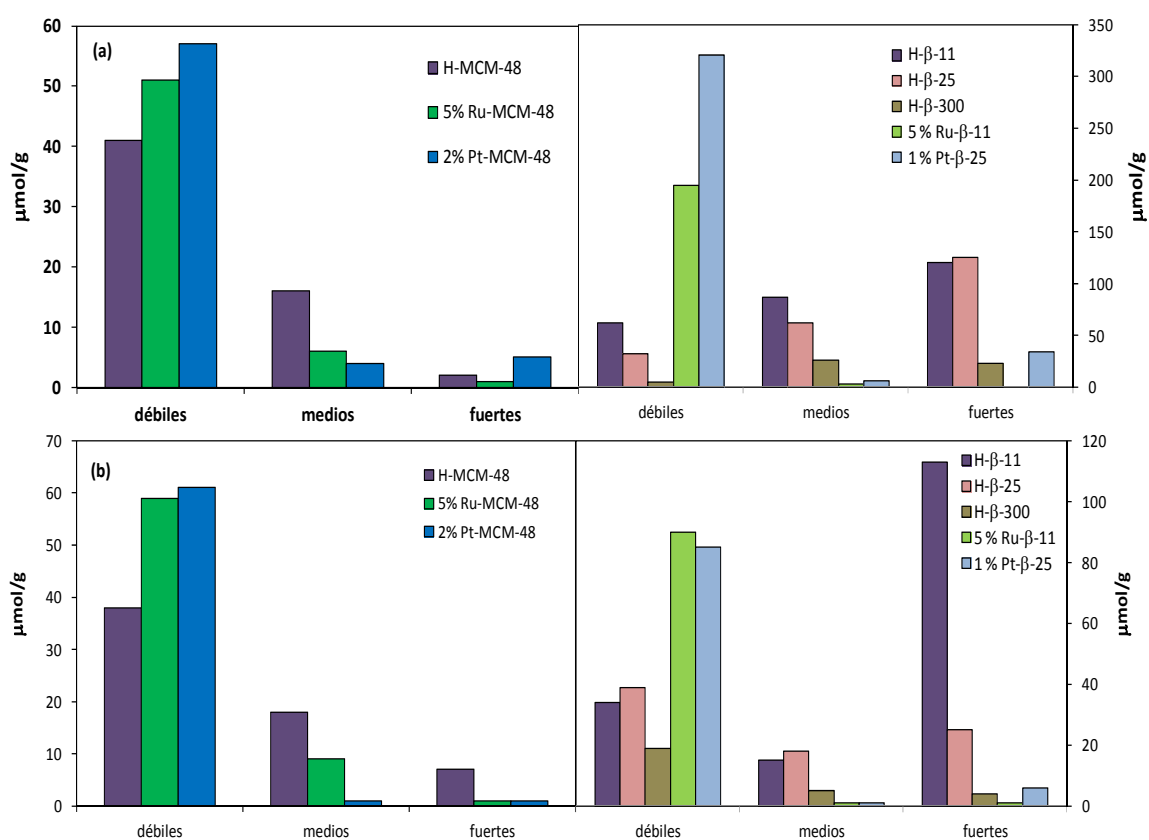


Fig. 3.10: Distribución de los distintos tipos de ácidos de Lewis (a) y Bronsted (b) según resultados de análisis FTIR

3.4. RESULTADOS DE ACTIVIDAD DE CATALIZADORES MESOPOROSOS

La hidrogenación hidrolítica de arabinogalactosa fue llevada a cabo en un reactor discontinuo presurizado con 20 bares de hidrógeno y a una temperatura de reacción de 185 °C. Las

condiciones de reacción han sido escogidas por analogía a las encontradas en bibliografía para estudios análogos utilizando otras variantes de hemicelulosas o celulosas como reactivo [Käldström et al., 2011]. Como se mencionó en la introducción, la hemicelulosa, debido a su conformación tridimensional y los enlaces entre los distintos oligómeros, es más fácilmente hidrolizable que la celulosa, por lo que se espera que los resultados, a la misma temperatura de reacción, den un mayor grado de conversión.

El mecanismo aceptado para la hidrólisis ácida de la hemicelulosa en agua se basa en la protonación del oxígeno glicosídico que se obtiene en el enlace glicosídico entre las unidades de monosacáridos que forman los azúcares [Mäki-Arvela et al., 2011]. La hidrólisis de las hemicelulosas continúa con la hidrogenación de los azúcares sencillos sobre los centros activos de los metales de los catalizadores sólidos formando polialcoholes. Al mismo tiempo, la acidez del medio puede producir la deshidratación de los azúcares, formando aldehídos de la familia de los furanos. Los aldehídos, bajo determinadas condiciones de acidez y temperatura pueden experimentar reacciones de autooxidación-autorreducción en las cuales se pueden obtener alcoholes y ácidos carboxílicos. Estas oxidaciones pueden ir acompañadas de degradaciones parciales de las moléculas, dando lugar a una gran familia de subproductos.

Por lo tanto, la hidrogenación hidrolítica de hemicelulosas tipo arabinogalactosa puede proceder por diversas rutas en función de las características de los catalizadores, pudiendo optimizarse la obtención alcoholes, aldehídos y/o ácidos. Los parámetros del catalizador más importantes son, a priori, la acidez y la carga metálica. Además, la temperatura de operación puede ser otro condicionante relevante. Éstos serán, por tanto, las principales variables estudiadas en este proceso, comenzando por el estudio de la reacción en ausencia de catalizador para analizar la posible reacción en fase homogénea.

3.4.1. ESTUDIO DE REACCIÓN EN AUSENCIA DE CATALIZADOR

En la Fig. 3.11 se observan los datos de reacción obtenidos en ausencia de catalizador. Los resultados se muestran como evolución de la selectividad de los compuestos con el tiempo, agrupando los compuestos por familias: azúcares, alcoholes y aldehídos.

Como se puede ver en la figura, la hidrólisis alcanza una conversión casi completa, con selectividades menores del 10% de reactivo a partir de las seis primeras horas. Destaca la elevada selectividad de azúcares (arabinosa y galactosa), que alcanza un máximo de 65 % a las 4 horas, a pesar de la ausencia de catalizador. Este fenómeno puede ser explicado debido a un proceso de catálisis homogénea producida por la formación de protones en el medio. Estos

protones, derivados de la disociación del agua en protones e hidroxilos, se formarían por las condiciones de operación (temperatura y presión) y actuaría como un catalizador ácido homogéneo. La mayor concentración de H^+ en estas condiciones se justifica teniendo en cuenta que el pK_w del agua a 180 °C es 11.4, sensiblemente menor que el valor a 25 °C (14) [Marshall et al., 1981].

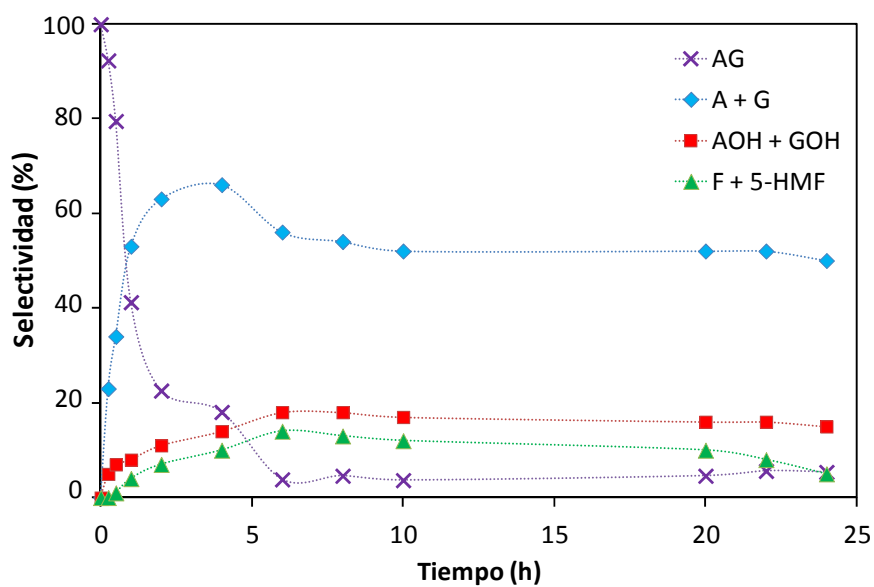


Fig. 3.11: Evolución de la selectividad de los diferentes compuestos involucrados en la hidrogenación hidrolítica de la arabinogalactosa (AG) a 185 °C en ausencia de catalizador: azúcares (A + G); alcoholes (AOH + GOH); aldehídos (F + 5-HMF)

A medida que avanza la reacción, la selectividad hacia los azúcares desciende y se observa un leve aumento en las selectividades de los alcoholes y aldehídos, indicando que las reacciones de deshidratación e hidrogenación tienen lugar en muy bajo nivel. Además de los compuestos mostrados en la figura, algunos ácidos fueron detectados, con un número de carbonos variable entre 1 y 6. Consecuentemente, se puede concluir que la acidez del medio es suficiente para la degradación total del polímero. Estos compuestos fueron identificados mediante análisis de la muestra obtenida tras 24 horas por GC-MS y concuerdan con los encontrados en la bibliografía en reacciones similares [Chang et al., 2009; Horváth et al., 2008]. Sin embargo, la gran variedad de isómeros impidió su correcta cuantificación, por lo que no se pueden incluir en los cálculos de balances al carbono o selectividades. Los ácidos más significativos fueron:

- Ácido láctico

- Ácido hidroxiacético
- Ácido 2,5-dihidroxiopropanoico
- Ácido 2,4-dihidroxiбутаноico

Además de estos ácidos, se observó la formación de compuestos de aspecto caramelizables, fruto de la degradación parcial de los azúcares. La formación de estos compuestos se observó en el cambio de tonalidad de las muestras, desde un tono blanquecino-transparente hasta un color ocre de aspecto más viscoso. Este fenómeno se ha observado también en otras reacciones similares que involucran azúcares a elevadas temperaturas [Käldstrom et al., 2011].

La posible pérdida de materia en el análisis de los productos de reacción se cuantificó mediante el balance al carbono de las muestras al final de la reacción. Se llevó a cabo por comparación del carbono orgánico total (TOC) presente en las muestras tras 24 horas de hidrogenación y la muestra inicial (disolución acuosa de arabinogalactosa). Con este análisis se considera el carbono presente en fase líquida, de forma que un mal resultado sería achacable a pérdida de materia en la fase gaseosa o sólida. El valor obtenido indica que la materia analizada en fase líquida es un 80 %. El 20 % se corresponde, íntegramente en este caso, a pérdidas en fase gaseosa, ya que no se detectaron partículas sólidas en el fondo del reactor y se trabajaba en ausencia de catalizador.

3.4.2. ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN HIDROLÍTICA CATALIZADA POR MCM-48

Los materiales mesoporosos cristalinos (MCM), y más concretamente el MCM-48, poseen una acidez similar a los catalizadores minerales más comúnmente utilizados en catálisis ácida, como el HCl o el H₂SO₄. Además, su estructura mesoporosa facilita la hidrólisis controlada de las hemicelulosas, limitando la presencia de reacciones de degradación no controlada, actuando como tamices que controlan el avance de las reacciones. La acidez tipo Bronsted que es necesaria para la ruptura (hidrólisis) de los enlaces glicosídicos del polímero se sitúa preferentemente en la superficie externa del catalizador. Consecuentemente, es en esta superficie donde tienen lugar las primeras hidrólisis que dan lugar a polímeros de tamaño suficientemente pequeño como para poder introducirse en los poros, donde interaccionan con los centros ácidos internos, completándose la hidrólisis hasta los monómeros (arabinosa y galactosa, en este caso). En el interior del poro tienen lugar también las reacciones de hidrogenación y deshidratación para formar los alcoholes y los aldehídos [Dhepe et al., 2010].

3.4.2.1. ESTUDIO DE LA REACCIÓN CATALIZADA POR H-MCM-48

La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que el experimento no catalítico y la distribución de productos obtenida en función del tiempo de reacción se muestran en la Fig. 3.12.

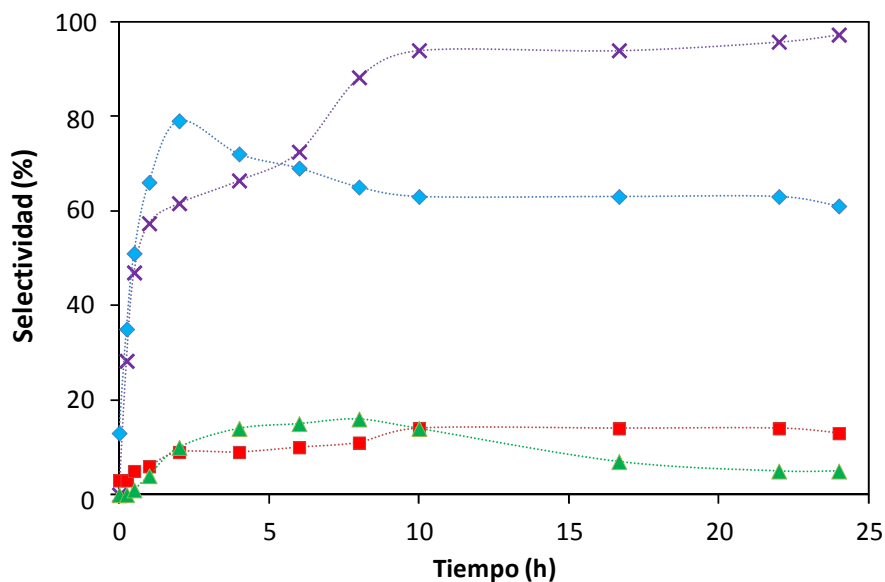


Fig. 3.12: Selectividades de los productos obtenidos en la reacción catalizada por H-MCM-48 a 185 °C y 20 bares de H_2 . Conversión de AG (x), azúcares (♦), alcoholes (▲) y aldehídos (▲).

Los productos identificados son los mismos que los obtenidos en la reacción no-catalítica, sin embargo, la distribución entre los mismos es diferente. El máximo de selectividad de los azúcares se obtuvo pasadas 2 horas, lo que implica una velocidad de conversión del polímero en monómeros el doble de rápida que para la reacción sin catalizador.

Durante los primeros momentos de la reacción, los principales productos obtenidos fueron los monosacáridos (arabinosa y galactosa), alcanzando selectividades superiores al 80 % en los primeros momentos. La acidez del catalizador es la responsable de la rápida hidrólisis del reactivo. La selectividad de los azúcares desciende a medida que avanza la reacción a expensas de la transformación de los monosacáridos en aldehídos, furfural y 5-HMF. Además, aunque con menor velocidad, se forman también pequeñas cantidades de alcoholes. Los mismos centros básicos tipo Bronsted que favorecen la hidrólisis son los encargados también de catalizar la deshidratación de los azúcares en aldehídos [Chheda et al., 2007].

La formación de los alcoholes, a pesar de no haber componentes metálicos en el catalizador, puede justificarse considerando la posibilidad de que se produzcan reacciones de reducción

por transferencia de hidrógenos (HTR) procedentes de aldehídos y cetonas hacia productos con grupos hidroxilos. Se trata de una reacción de síntesis selectiva de alcoholes en la cual el grupo carbonilo (oxidante) se pone en contacto con un reactivo donante de hidrógeno (reductor) y se produce el intercambio. Esta reacción redox tiene lugar tanto en fase gas como en fase líquida y elimina la necesidad de presurizar con hidrógeno, ya que la fuente de hidrógeno es química. Por tanto, se elimina la necesidad de un metal noble que active la reacción de hidrogenación [Cosimo et al., 2004]. Esta reacción ocurre siguiendo un mecanismo de reacción conocido como mecanismo de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), catalizada por un centro ácido tipo Lewis que favorece la polarización del grupo carbonilo y alcohol (procedente de los monómeros), tal y como se muestra en la Fig. 3.13.

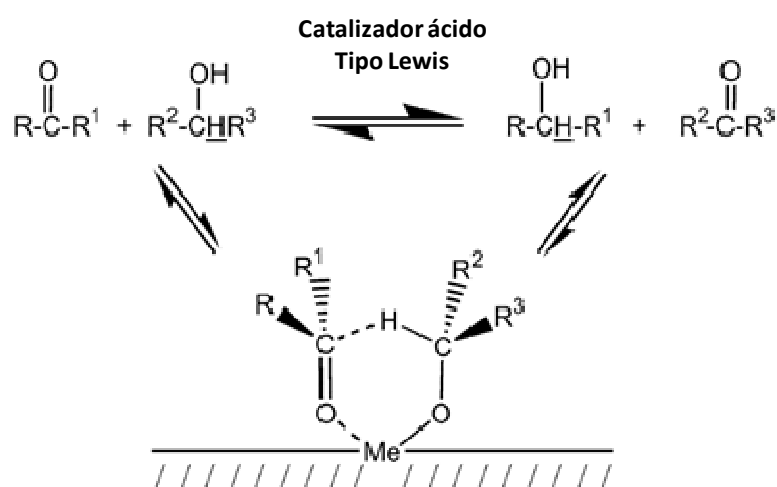


Fig. 3.13: Mecanismo de reacción MPV [Corma et al., 2003]

La misma acidez del H-MCM-48 puede justificar la formación en pequeñas cantidades de los productos de degradación de bajo peso molecular y, principalmente, de depósitos de productos insolubles que se depositan sobre las paredes del reactor y sobre la superficie del catalizador. Estos productos reciben el nombre genérico de coque y su producción coincide con el descenso en la selectividad de los aldehídos (transcurridas 8 horas) y el oscurecimiento de la disolución.

Considerando la hidrogenación como la etapa principal de consumo de hidrógeno, la concentración de los productos obtenidos permite calcular un consumo total de 0.65 mmol de H₂, teniendo en cuenta las reacciones que se muestran en las Ec. 3.1 y 3.2.



Teniendo en cuenta que la presión en el reactor se mantiene constante a 20 bares, se puede considerar que no existe limitación por defecto de hidrógeno (la constante de Henry predice una cantidad de hidrógeno presurizando de 26 mmol). Por lo tanto, las concentraciones alcanzadas para todos los productos involucrados vienen únicamente determinados por la cantidad y fortaleza de los centros activos del catalizador.

La concentración de ácidos y subproductos detectados en la muestra final de la reacción no supera el 5 % (menor proporción que en la reacción no catalítica) y presenta la misma variedad que la nombrada anteriormente, con alcoholes y ácidos de entre 1 y 6 carbonos. Esta acidez es la responsable del descenso en el valor del pH de la muestra final (4.38 tras 24 horas); parámetro que antes de la reacción tenía un valor de 6.21.

El balance de materia mediante análisis del TOC indicó que la fase líquida correspondía al 75 % de la materia carbonosa presente en la disolución original. El valor obtenido (más bajo que en la reacción no catalítica) demuestra la formación de compuestos en fase gaseosa y/o sólida. En este caso, al haber menos ácidos, el mayor peso de este descenso se corresponde con la presencia de coque depositado sobre el catalizador, pudiendo influir en el avance de la reacción por bloqueo de los poros.

3.4.2.2. ESTUDIO DE LA REACCIÓN EN PRESENCIA DE UN CATALIZADOR BIFUNCIONAL: Ru-MCM-48 Y Pt-MCM-48

Para demostrar las propiedades como catalizador bifuncional, la reacción de hidrogenación hidrolítica de arabinogalactosa fue llevada a cabo en las mismas condiciones de reacción pero utilizando 5% Ru-MCM-48 y 2% Pt-MCM-48 como catalizadores. Los perfiles obtenidos con estos catalizadores fueron análogos a los obtenidos anteriormente, por lo que los resultados se muestran como comparación entre los bifuncionales y la forma protonada, Fig. 3.14-3.17.

Como se puede observar en las Figs. 3.14-17, los perfiles obtenidos tienen un gran paralelismo con los obtenidos anteriormente, con la salvedad de que las distribuciones entre los productos son notablemente distintas. En un primer momento se produce la hidrólisis del polímero en los monómeros correspondientes, reacción asociada a la acidez tipo Bronsted del catalizador. Los azúcares obtenidos, al igual que anteriormente, son precursores de aldehídos y alcoholes. Sin embargo, la presencia del metal (Ru o Pt) favorece considerablemente la hidrogenación de estos azúcares, formándose como productos mayoritarios el arabitol y galctitol. La rápida formación de estos alcoholes justifica, además, que la concentración de azúcares no supere el 50% de selectividad en ningún momento. Los polialcoholes así obtenidos muestran perfiles

ascendentes llegando a corresponderse con un 48 % en el caso del Ru o incluso un 70 % con el catalizador de Pt tras 24 horas de reacción.

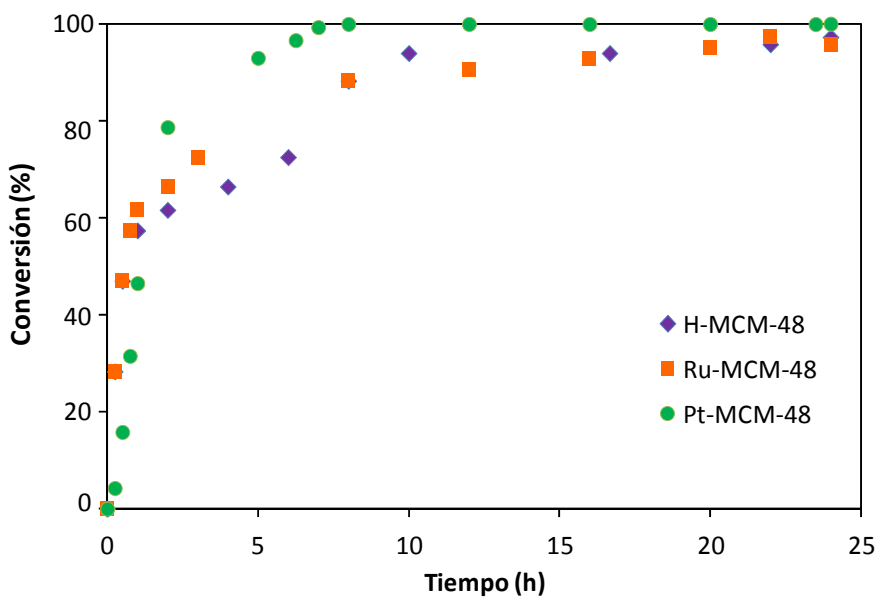


Fig. 3.14: Evolución de la conversión de la arabinogalactosa obtenida con la hidrogenación hidrolítica a 185 °C con los distintos materiales mesoporosos.

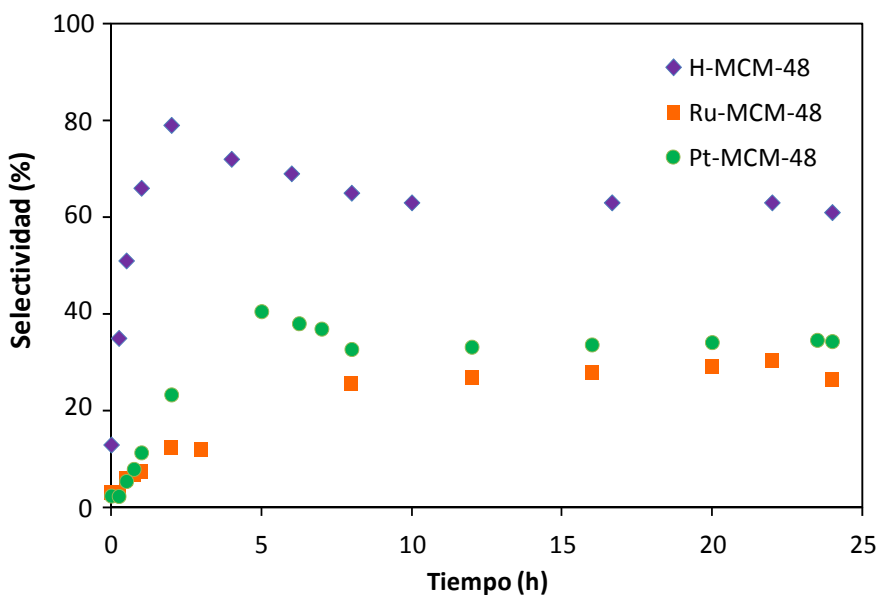


Fig. 3.15: Evolución de las selectividades a azúcares (arabinosa y galactosa) obtenidas con la hidrogenación hidrolítica a 185 °C con los distintos materiales mesoporosos.

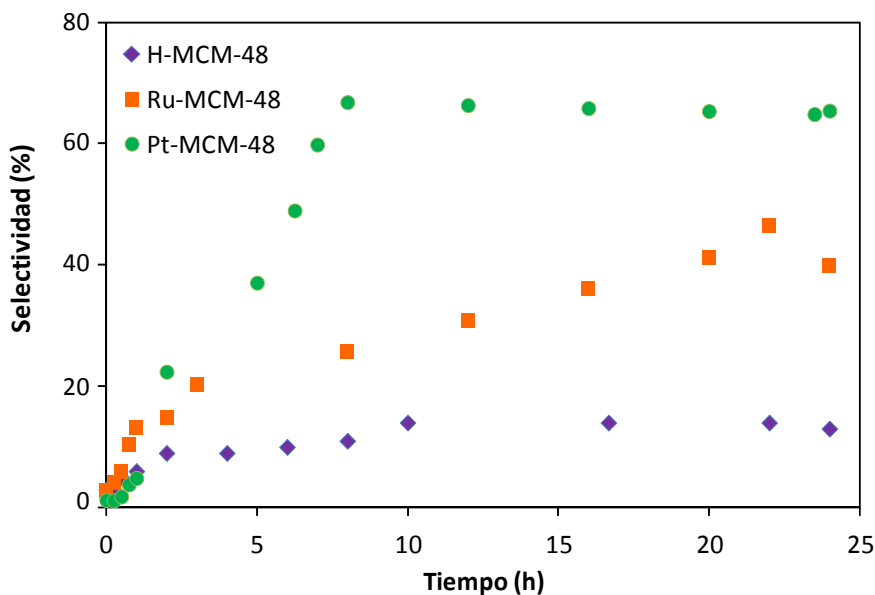


Fig. 3.16: Evolución de las selectividades a alcoholes (arabitol y galactitol) obtenidas con la hidrogenación hidrolítica a 185 °C con los distintos materiales mesoporosos.

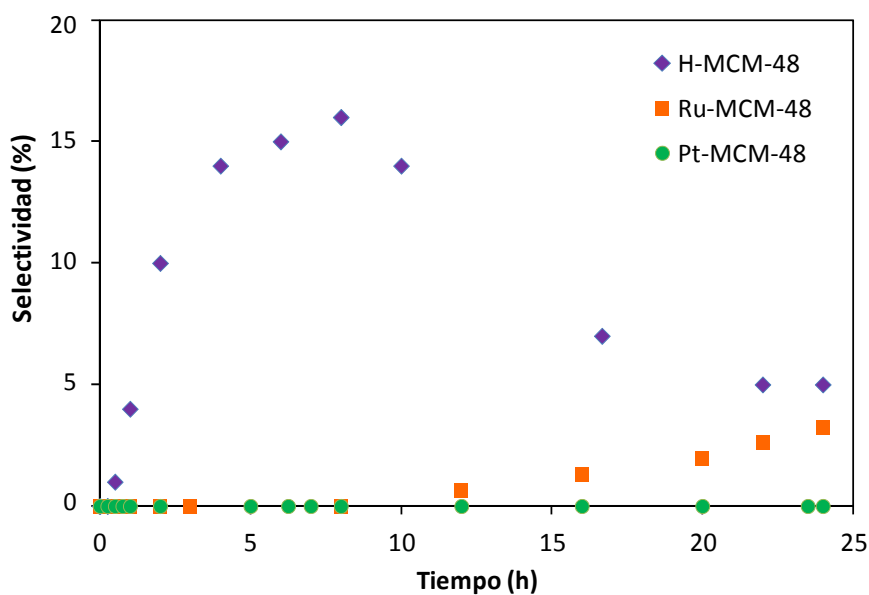


Fig. 3.17: Evolución de las selectividades a aldehídos (furfural y 5-HMF) obtenidas con la hidrogenación hidrolítica a 185 °C con los distintos materiales mesoporosos.

La gran actividad catalítica del rutenio favorece la rápida hidrogenación de azúcares, en detrimento de la reacción de deshidratación, por lo que las concentraciones de aldehídos observadas (furfural y 5-HMF) son prácticamente despreciables durante todo el proceso. En el caso del platino, este efecto es mucho más destacado, de forma que se puede afirmar que el

platino es un inhibidor de la reacción de deshidratación. Consecuentemente, se puede considerar que la presencia del metal y la atmósfera reductora favorecen la selectividad del proceso hacia alcoholes estables, inhibiendo la ruta de deshidratación (competitiva), tal y como se había observado previamente en procesos catalíticos similares [Mäki-Arvela et al., 2011].

Al igual que ocurría en el caso de la reacción catalizada por la forma protonada del MCM-48, el consumo de hidrógeno es despreciable (0.36mmol) con respecto al existente en el reactor, por lo que no hay ninguna limitación en las reacciones de hidrogenación. El balance final al carbono analizado por TOC alcanzó valores de 78 y 86 % para los catalizadores de rutenio y platino, respectivamente. Estos datos concuerdan con el hecho de que los principales subproductos no deseados se forman a partir de la degradación de aldehídos en ácidos y la formación de productos tipo alquitrán por degradación directa de los azúcares. En ambos casos, la presencia de centros ácidos de media o alta fortaleza son necesarios para catalizar la reacción; la disminución de la acidez al introducir los metales limita la formación de estos productos. Además, al inhibirse prácticamente por completo la formación de aldehídos (principalmente en el caso del platino), la degradación a partir de aldehídos es sensiblemente menor. En el análisis cualitativo de los ácidos mediante GC-MS se obtuvieron los mismos compuestos referidos anteriormente.

La existencia de depósitos de coque sobre la superficie del catalizador es una de las principales causas de pérdida de actividad por envenenamiento. En la Fig. 3.18 se muestran los perfiles obtenidos mediante análisis de TPO.

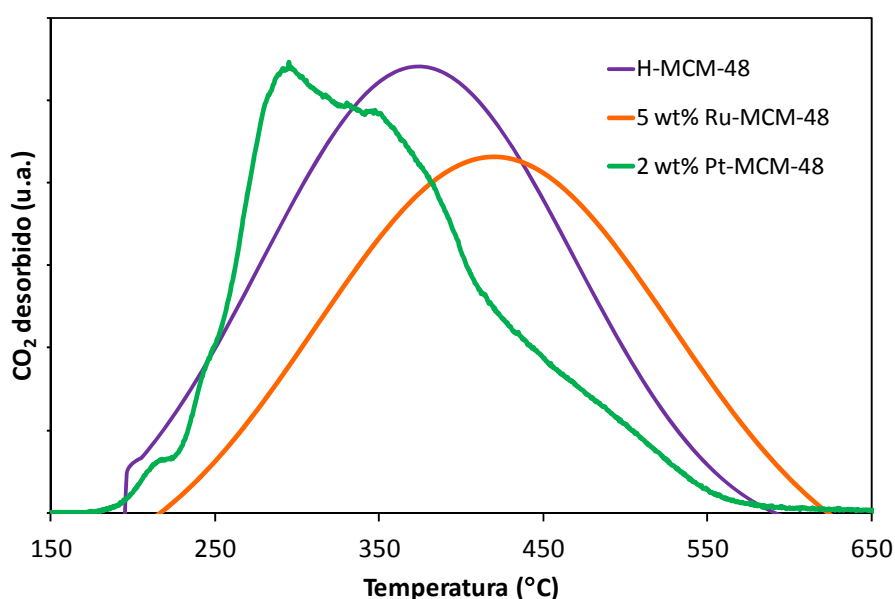


Fig. 3.18: Perfiles de TPOs de los catalizadores usados tras 24 horas de reacción.

Los perfiles obtenidos demuestran la existencia de depósitos carbonosos en los tres casos. Dado que los análisis están hechos sobre la misma masa de catalizador, se puede concluir que estos depósitos son más abundantes en el caso del H-MCM-48 (mayor área). Además, se observa una diferencia sustancial en las temperaturas de desorción, indicando distinta fortaleza de estos depósitos, con depósitos más estables para el catalizador de rutenio y más ligeros en el caso del catalizador de platino.

3.4.2.3. MECANISMO DE REACCIÓN

Para completar los datos anteriores y poder determinar el mecanismo de reacción, es necesario considerar la posibilidad de tener reacciones preferenciales que favorezcan la formación de compuestos de 5 o 6 átomos de carbono. Para ello, teniendo en cuenta que mediante GC-MS se obtuvo una relación inicial C6/C5 de 6 en el reactivo (exceso de galactosa), se comprobó si esta relación se mantenía constante en los azúcares (galactosa/arabinosa), alcoholes (galactitol/arabitol) y aldehídos (5-HMF/furfural). Los resultados se muestran en la Fig. 3.19.

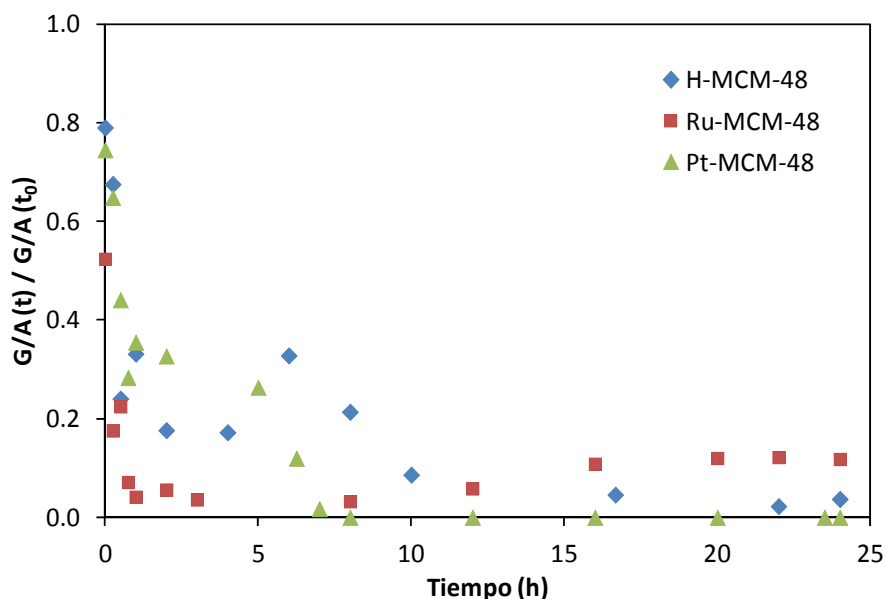


Fig. 3.19: Relaciones galactosa/arabinosa obtenidas con los distintos catalizadores mesoporosos.

Como se observa en la Fig. 3.19, en ningún momento se obtiene una relación galactosa/arabinosa igual a la relación C6/C5 inicial de la arabinogalactosa, sino que parece haber menos galactosa libre de la que cabría esperar. Este resultado podría estar relacionado con la presencia de una hidrólisis preferencial, de forma que el catalizador favoreciera el

ataque en los enlaces entre monómeros distintos. Sin embargo, esta posibilidad ha sido descartada en trabajos similares [Käldstrom et al., 2012]. El exceso relativo inicial de arabinosa está justificado por la estructura intrínseca de la arabinogalactosa, en la que las cadenas principales son galactosas, y la arabinosa se coloca como ramificaciones laterales, más cortas y accesibles para las primeras rupturas. La rápida caída en la relación galactosa/arabinosa que tiene lugar en las dos primeras horas de reacción queda justificada por la gran facilidad de la galactosa para dar lugar a alcoholes y/o aldehídos, mientras que estas reacciones sobre la arabinosa son algo más lentas. La diferente velocidad de reacción de la galactosa y la arabinosa se puede observar en los perfiles obtenidos en la reacción, desdoblado los resultados correspondientes a cada azúcar, alcohol y aldehído. En las Fig. 3.20-3.21 se observan, a modo de ejemplo, los perfiles obtenidos en la reacción catalizada por H-MCM-48.

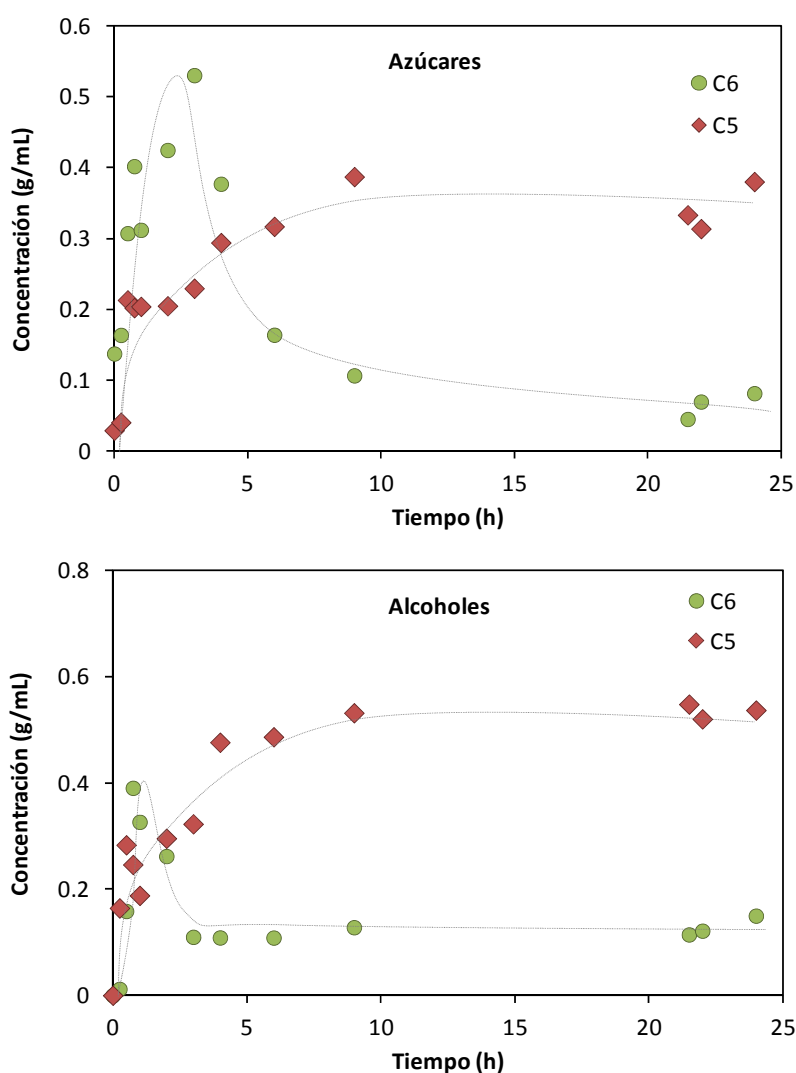


Fig. 3.20: Evolución de los perfiles de los azúcares y alcoholes obtenidos con el catalizador H-MCM-48 en la hidrogenación hidrolítica de arabinogalactosa a 185 °C

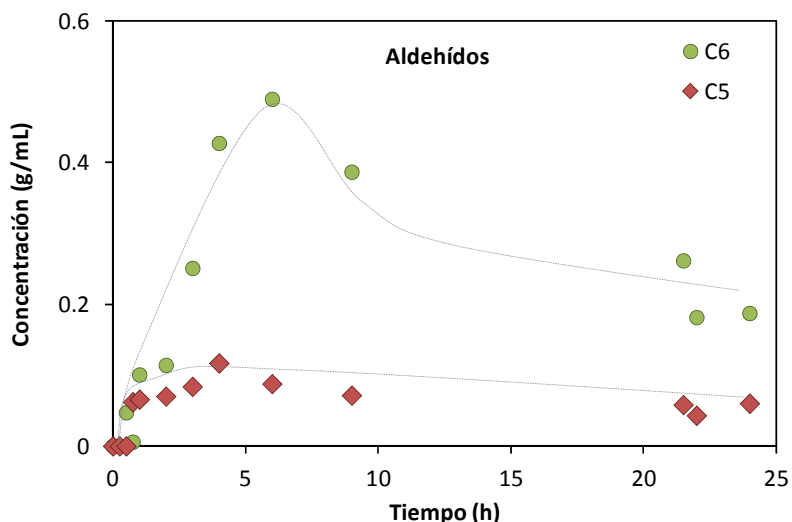


Fig. 3.21: Evolución de los perfiles de los aldehídos obtenidos con el catalizador H-MCM-48 en la hidrogenación hidrolítica de arabinogalactosa a 185 °C

Finalmente, para definir completamente el mecanismo de reacción, es necesario comprobar si existen reacciones de transformación de compuestos de seis carbonos en compuestos de cinco átomos de carbono. En este caso, dadas las condiciones de reacción, la decarbonilación es más probable entre los aldehídos, de forma que el 5-HMF podría perder un carbono y formar furfural, según el siguiente esquema de la Fig. 3.22.

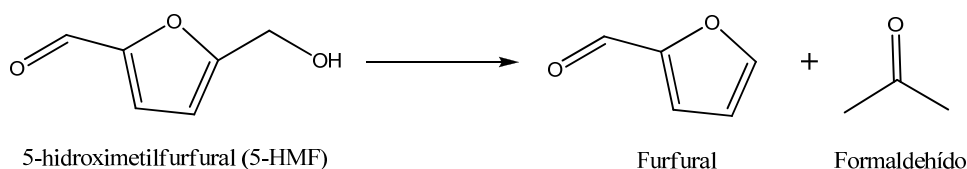


Fig. 3.22: Formación de furfural por decarbonilación del 5-HMF

Para comprobar si estas reacciones tenían lugar, bien entre aldehídos o bien entre los alcoholes (menos probable), se llevaron a cabo experimentos independientes utilizando como reactivos galactosa, galactitol y 5-HMF, con el fin de identificar posibles aductos de 5 átomos de carbono. La reacción de decarbonilación fue observada únicamente en la reacción de 5-HMF, en la que se obtuvo una selectividad máxima de 65 % de furfural, tras 24 horas.

Con todos los datos recogidos anteriormente se puede plantear el mecanismo de reacción que se muestra en el esquema de la Fig. 3.23, mecanismo análogo al expuesto en la bibliografía

para la hidrogenación hidrolítica de celulosas [Käldström et al., 2011], con la salvedad de que en este caso se obtienen compuestos de cinco y seis átomos de carbono simultáneamente.

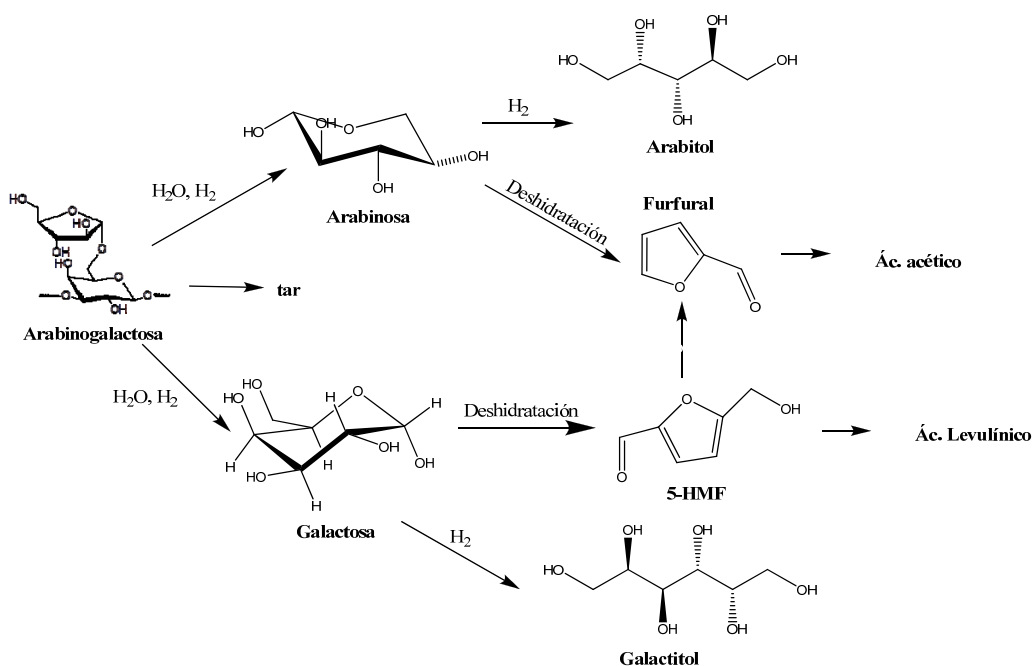


Fig. 3.23: Mecanismo de hidrogenación hidrolítica de la arabinogalactosa

3.5. RESULTADOS DE REACCIÓN CON CATALIZADORES MICROPOROSOS

Teniendo en cuenta que la acidez y la carga metálica son los parámetros más determinantes para las distintas etapas de este proceso, se hace necesario el estudio sistemático de cada uno de estos factores. Además, la temperatura de reacción puede ser un factor importante a considerar, modificando las velocidades de reacción y pudiendo influir en las selectividades obtenidas. Para realizar este estudio se escogen las zeolitas tipo beta, materiales microporosos basados en sílice y alúmina, debido a la facilidad que ofrecen para regular la acidez mediante la modificación de la relación sílice/alúmina. El estudio de la reacción a diferentes temperaturas permitirá, además, llevar a cabo un ajuste de los datos experimentales con un modelo cinético.

3.5.1. INFLUENCIA DE LA ACIDEZ DEL CATALIZADOR

Para estudiar la influencia de la acidez del catalizador en la reacción, tres diferentes zeolitas beta fueron estudiadas: H-β-11, H-β-25 y H-β-300. Teniendo en cuenta que la acidez viene

determinada por la presencia del aluminio, se considerarán también los resultados obtenidos utilizando como catalizador la sílice (SiO_2), para descartar posibles influencias del soporte no ácido. La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones de operación: 20 bares de hidrógeno y 185 °C, los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 3.24-27.

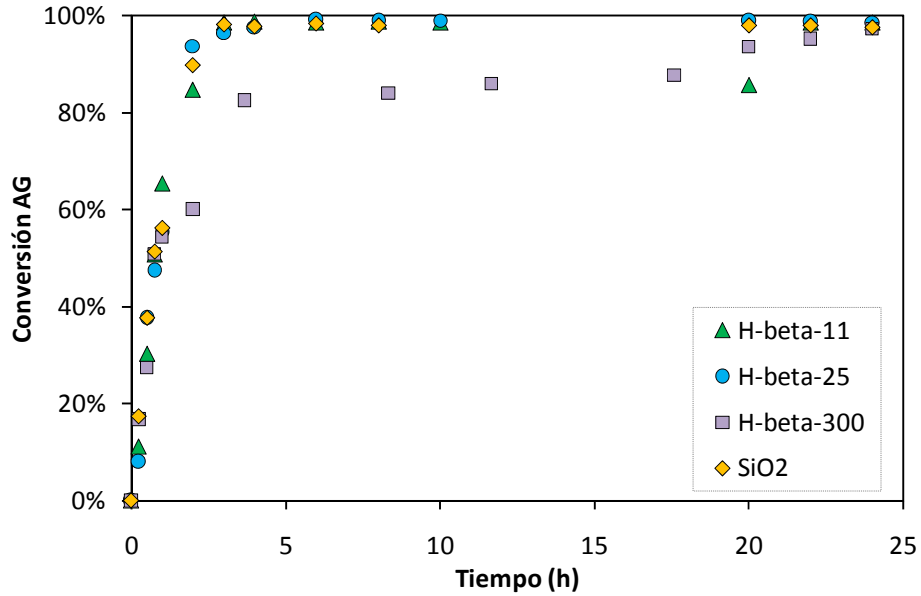


Fig. 3.24: Evolución de la conversión de la arabinogalactosa durante la hidrogenación hidrolítica a 185 °C con los distintos materiales microporosos.

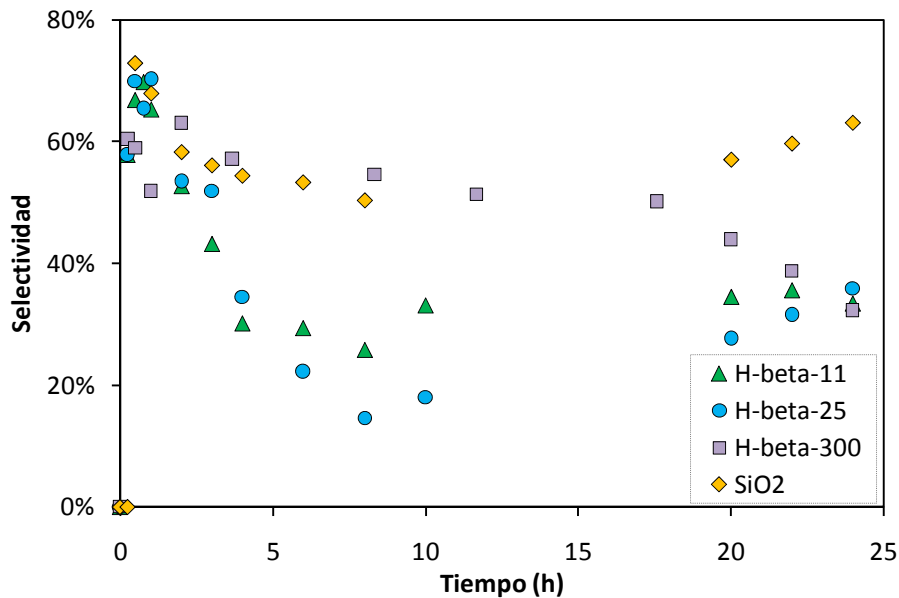


Fig. 3.25: Evolución de las selectividades a azúcares (arabinosa y galactosa) obtenidas con la hidrogenación hidrolítica a 185 °C con los distintos materiales microporosos.

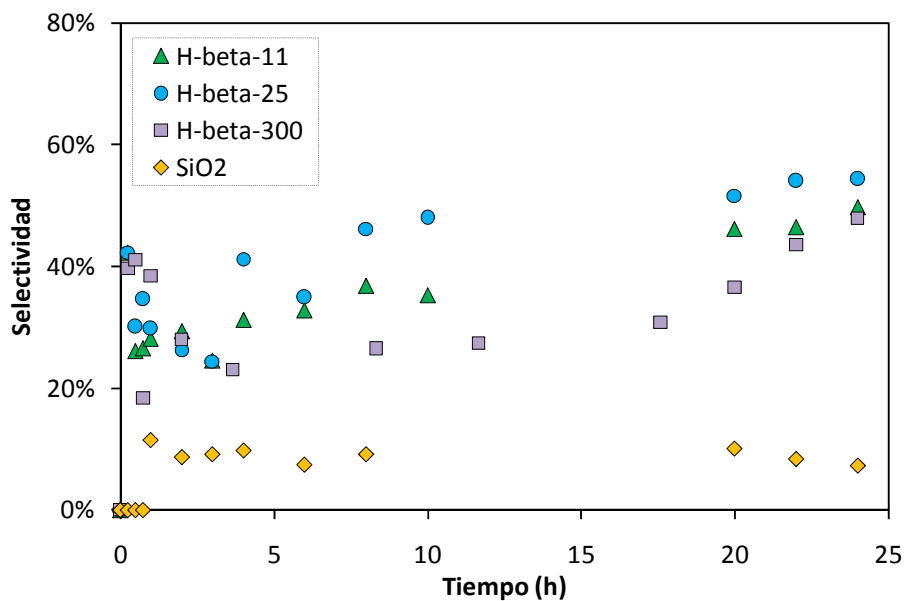


Fig. 3.26: Evolución de las selectividades a alcoholes (arabitol y galactitol) obtenidas con la hidrogenación hidrolítica a 185 °C con los distintos materiales microporosos.

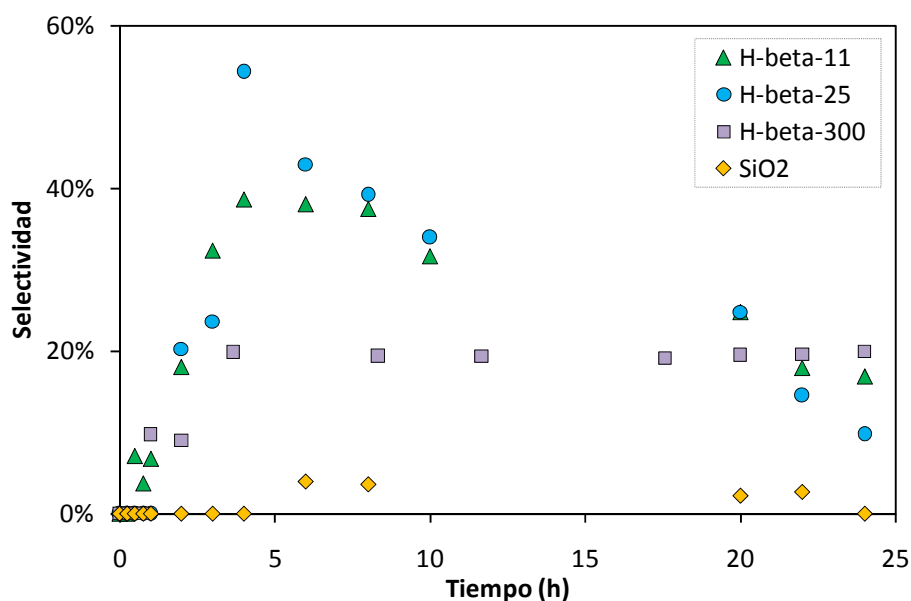


Fig. 3.27: Evolución de las selectividades a aldehídos (furfural y 5-HMF) obtenidas con la hidrogenación hidrolítica a 185 °C con los distintos materiales microporosos.

Como se puede observar en las Figs. 3.24-27, los perfiles de conversión de arabinogalactosa con los distintos catalizadores son muy similares (incluso con el SiO₂), lo cual corrobora el hecho de que las condiciones de reacción son óptimas para este proceso, trabajando a una temperatura y presión suficientes como para que la hidrólisis se produzca bajo unas

condiciones mínimas de acidez. En el caso de la reacción con SiO_2 , al igual que ocurriría con la reacción en ausencia de catalizador, la acidez vendría dada por la elevada concentración de protones existente en un medio acuoso en estas condiciones de temperatura. La influencia de la acidez de los catalizadores queda patente analizando la evolución de los oligómeros, productos intermedios entre el reactivo y los azúcares libres. La determinación de la concentración de los oligómeros no ha sido posible debido a la gran variedad de compuestos a los que hace referencia en este término, pudiendo corresponder a cualquier derivado de hidrólisis parcial de la arabinogalactosa. Sin embargo, comparando las intensidades de los picos se puede concluir que con el catalizador H- β -300 esta concentración es 6 veces mayor que con el H- β -11. La concentración de estos oligómeros es, aproximadamente, 15 veces mayor en ausencia de acidez (SiO_2). Por lo tanto, aunque las conversiones alcancen valores muy similares, el grado de hidrólisis no es el mismo, siendo mayor a mayor acidez del catalizador.

Paralelamente a los perfiles de conversión, los perfiles de la selectividad de los monómeros (galactosa y arabinosa) responden a los perfiles típicos de un producto primario de reacción, con una selectividad próxima al 80 % en los primeros momentos de reacción. Esta selectividad decrece rápidamente a medida que transcurre el tiempo, debido a la formación de alcoholes y aldehídos. La caída de selectividad es mucho más acentuada para los catalizadores H- β -11 y H- β -25, mientras que para el H- β -300 el descenso es mucho más suave y, con el SiO_2 la selectividad se mantiene en valores superiores al 60% al final de reacción. Este hecho indica muy poca descomposición de los azúcares para las reacciones de hidrogenación y deshidratación.

Una mayor acidez implica una mayor capacidad de hidrolizar la arabinogalactosa, pero también un mayor grado de deshidratación de los azúcares. La formación de alcoholes debería ser, según el mecanismo de hidrogenación, independiente de la acidez del medio. Las diferencias (en términos de centros activos) entre los catalizadores H- β -11 y H- β -25 son menores que respecto al H- β -300. Consecuentemente, los perfiles obtenidos con los dos primeros catalizadores son muy similares.

Respecto a los alcoholes, los perfiles obtenidos fueron muy similares para las tres zeolitas, con tendencias ascendientes correspondientes a un producto secundario que no da lugar a reacciones de descomposición. Destaca la gran diferencia con el perfil del SiO_2 . Los datos obtenidos con este catalizador están claramente condicionados por la baja velocidad de formación de azúcares, que limita la formación de productos secundarios. Finalmente, los perfiles de los aldehídos muestran una primera fase de ascenso (típica de un producto

secundario) seguida de una etapa de descenso, demostrando que los aldehídos (furfural y 5-HMF) son los precursores de otros productos. En este caso, además de la extensa familia de subproductos ácidos que se puede formar por oxidación total del grupo aldehído y diferentes rupturas de las moléculas; hay que tener en cuenta que la presencia de alcoholes en elevada cantidad sugiere la presencia de reacciones de reducción por transferencia de hidrógeno (HTR) con un mecanismo tipo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), tal y como se explicó en secciones anteriores. La baja densidad de centros ácidos del H- β -300 justifica que el perfil de aldehídos no alcance la etapa de descenso.

La presencia de acidez en el medio fue corroborada analizando el pH de la disolución obtenida tras 24 horas de reacción, de forma que el valor más bajo fue obtenido con el catalizador más ácido, tal y como se observa en la Tabla 3.6. En esta misma tabla se muestran los resultados del balance al carbono total (TOC) tras 24 horas, en términos de pérdida de carbono respecto al valor obtenido para la muestra de la disolución del reactivo (2176 mg/L). La pérdida de materia se puede corresponder a pérdidas por formación de productos gaseosos no analizados, tales como CO₂, (con el dispositivo experimental disponible no era posible la recogida de gases) o a productos sólidos que se depositan sobre los catalizadores bloqueando sus centros activos y provocando la pérdida de actividad del catalizador por envenenamiento. Estos depósitos modifican la morfología superficial de las zeolitas, disminuyendo la superficie específica y el volumen de poros disponible, tal y como se recoge en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7: Efecto de la desactivación de los catalizadores en los parámetros morfológicos, el pH de la disolución y el balance al carbono.

Catalizador	Superficie específica		Volumen de poros		pH de la disolución tras 24 h de reacción	Descenso en el TOC
	S (m ² /g)	Descenso	V _p (cm ³ /g)	Descenso		
H- β -11	234	67.9 %	0.18	35 %	4.18	10.2 %
H- β -25	235	60.1 %	0.17	15 %	4.20	20.6 %
H- β -300	258	60.9 %	0.31	-	4.57	16.6 %

La presencia de estos depósitos se puede comprobar mediante el análisis por TPO de los catalizadores usados. Mediante análisis análogos a los realizados con los materiales mesoporosos, se obtuvieron los siguientes perfiles, Fig. 3.28.

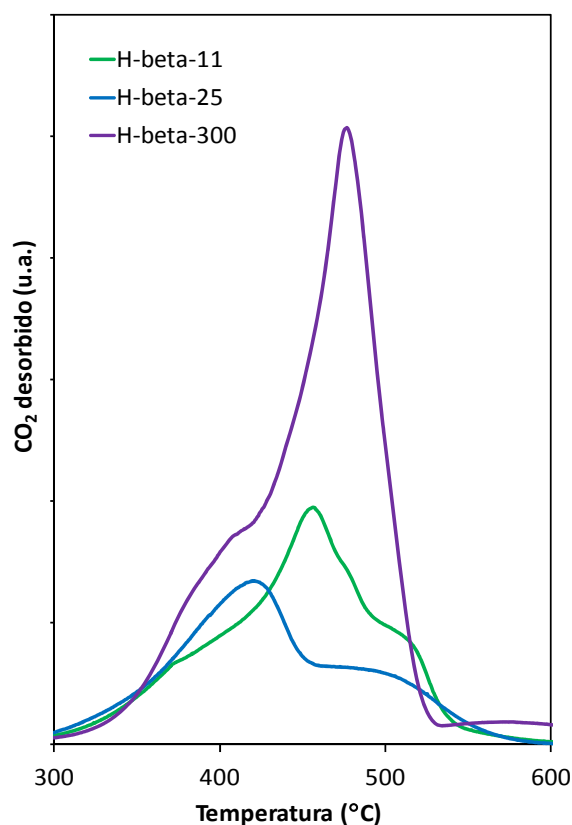


Fig. 3.28: TPOs de los catalizadores tras 24 horas de reacción.

En este caso, el catalizador menos ácido es el que muestra una mayor concentración de coque (mayor señal de desorción). Este resultado es compatible con una mayor relevancia de subproductos no solubles relacionados con la degradación de los azúcares, formando sustancias insolubles que bloquean parte de los centros activos de los catalizadores. Por tanto, los resultados obtenidos anteriormente vienen condicionados por la desactivación de las zeolitas, de forma que a menor acidez más influyente es este bloqueo.

3.5.2. CATALIZADORES BIFUNCIONALES: INFLUENCIA DE LOS DISTINTOS METALES

Teniendo en cuenta que los resultados obtenidos sobre las zeolitas H- β -11 y H- β -25 fueron muy similares, ninguno de ellos puede ser considerado como el soporte óptimo y ambos fueron elegidos para estudiar el efecto de la presencia de cristalitas metálicas activas para la hidrogenación. En este apartado se estudiaron dos metales diferentes: el rutenio y el platino. Tras realizar la síntesis de ambos metales soportados sobre ambas zeolitas y con diferente carga de metal, 5% Ru- β -11 y 1% Pt- β -25 se consideraron los más apropiados para estudiar

esta reacción, puesto que con ellos se obtuvieron los valores más similares de dispersión metálica. Este factor es más determinante que la carga total de metal, ya que la hidrogenación será más factible cuantos más centros metálicos haya expuestos [Chary et al., 2007]. Análogamente a lo expuesto anteriormente, se cogen como base los resultados obtenidos con un material que aporte el metal sin ningún centro ácido: 5% Ru-SiO₂. Los perfiles obtenidos se muestran en las Figs. 3.29-32.

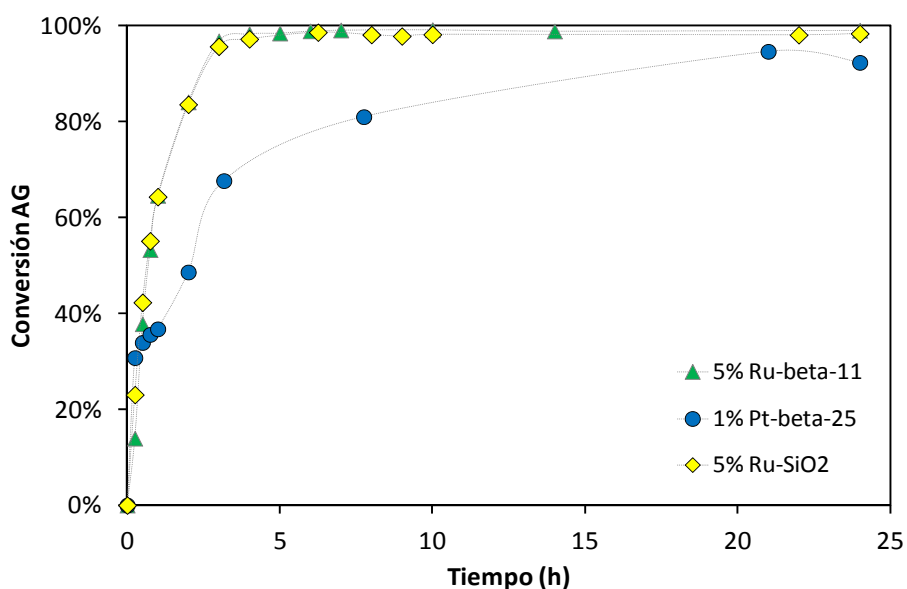


Fig. 3.29: Evolución de la conversión de arabinogalactosa obtenida en la hidrogenación hidrolítica a 185 °C con los distintos materiales microporosos.

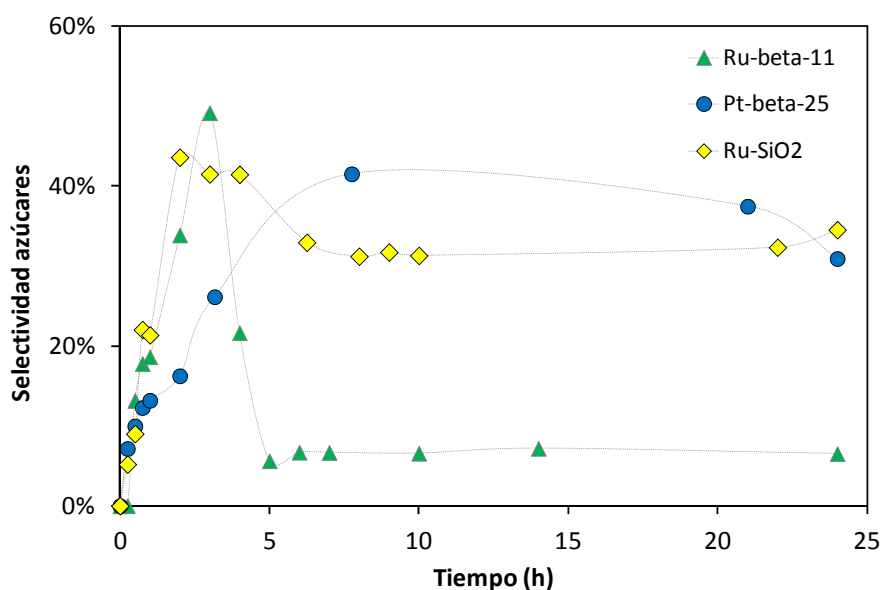


Fig. 3.30: Evolución de las selectividades a azúcares (arabinosa y galactosa) obtenidas en la hidrogenación hidrolítica a 185 °C con los distintos materiales microporosos.

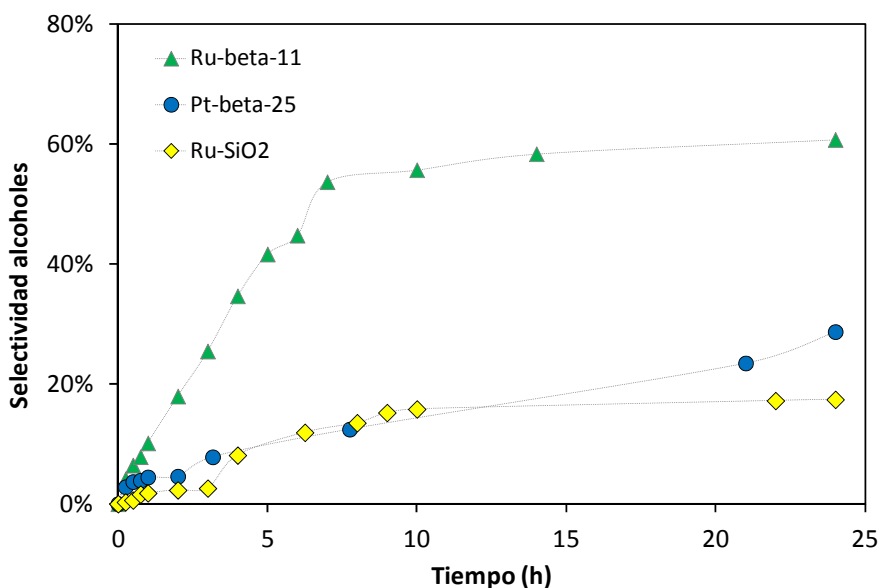


Fig. 3.31: Evolución de las selectividades a alcoholes (arabitol y galactitol) obtenidas en la hidrogenación hidrolítica a 185 °C con los distintos materiales microporosos.

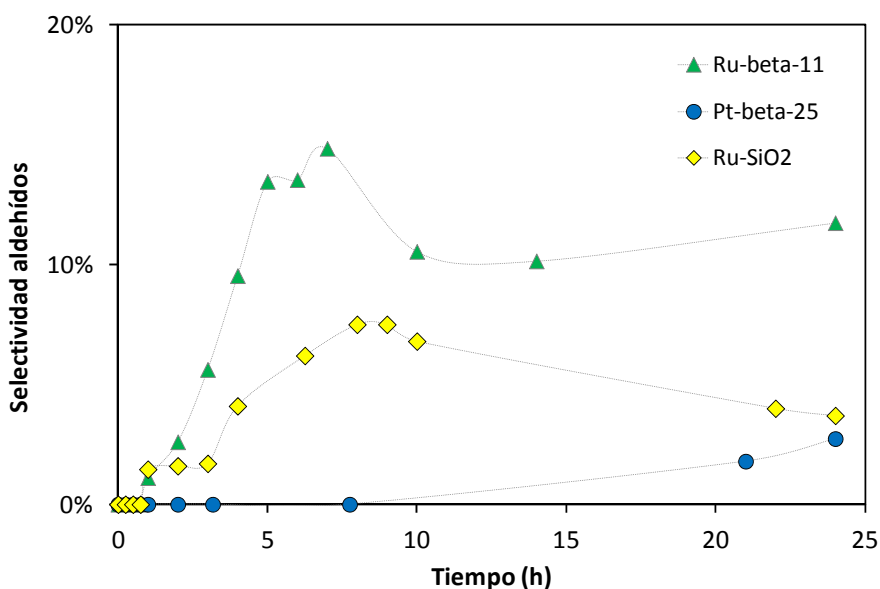


Fig. 3.32: Evolución de las selectividades a aldehídos (furfural y 5-HMF) obtenidas en la hidrogenación hidrolítica a 185 °C con los distintos materiales microporosos.

En lo referente a la conversión de arabinogalactosa, los perfiles obtenidos con los catalizadores de rutenio fueron muy similares entre ellos, alcanzándose una conversión superior al 98 % tras 4 horas de reacción. Estos perfiles fueron análogos a los obtenidos con los catalizadores protonados. Por el contrario, el perfil obtenido con el catalizador de platino mostró

conversiones sustancialmente menores, necesitando más de 20 horas para alcanzar una conversión superior al 90 %. Durante toda la reacción se han detectado cantidades relativamente altas de distintos oligómeros. Dada la gran variedad de estos productos no ha sido posible realizar una cuantificación exacta, por lo que no se muestran los perfiles. Sin embargo, comparando las áreas de los picos, se puede concluir que estos productos son mucho más relevantes en el catalizador Ru-SiO₂, indicando que aunque desaparezca el reactivo, la hidrólisis total es mucho menor cuando se utiliza este material. Tal y como cabría esperar, la presencia del metal no influye directamente en esta etapa del proceso y los resultados obtenidos se ajustan directamente con el orden de densidad de centros ácidos de los catalizadores. La ausencia de acidez del silicio dificulta la formación de monómeros. Estos resultados se pueden observar en la Fig. 3.33, en la que se muestran los valores iniciales obtenidos en función de la acidez del material. La gráfica considera las selectividades iniciales porque al ser un intermedio de reacción, a tiempos mayores hay otros factores que influyen en estos valores.

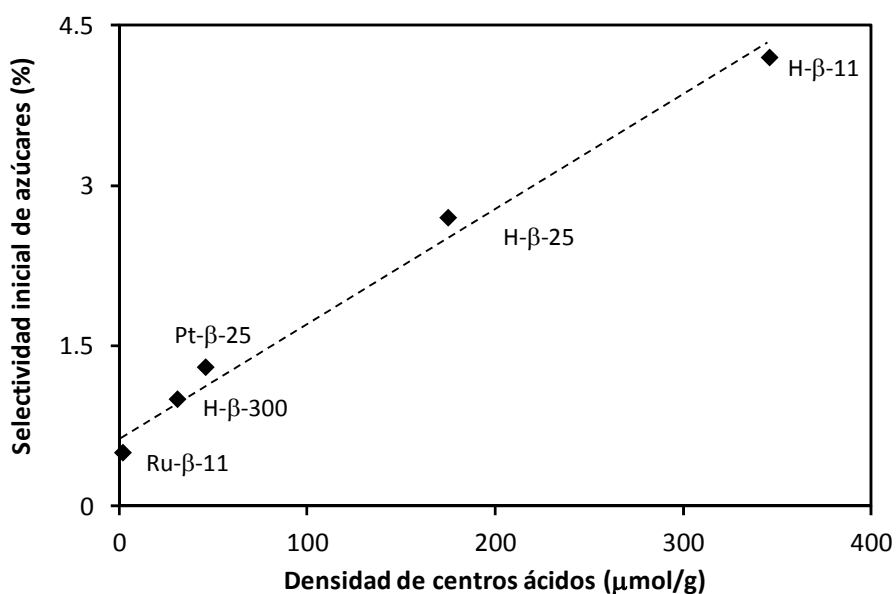


Fig. 3.33: Selectividad inicial de galactosa y arabinosa en función de la densidad de centros ácidos de los materiales.

Al igual que en los casos anteriores, los monómeros formados reaccionan para obtener alcoholes y aldehídos, por lo que los perfiles de la galactosa y arabinosa presentan un máximo de selectividad. Este máximo se alcanza tras 6 horas en el caso del Ru-beta-11, mientras que con los catalizadores Pt-beta-25 y Ru-SiO₂ el proceso es mucho más lento, por lo que se mantienen selectividades elevadas tras 24 horas de reacción. Consecuentemente, los perfiles

de alcoholes presentan el mismo paralelismo, alcanzándose con el Ru- β -11 una selectividad máxima sensiblemente mayor que con los otros materiales. Teniendo en cuenta que el factor más influyente en esta etapa es la presencia de metal y, más concretamente, la dispersión metálica, se puede concluir que el rutenio es un metal mucho más activo para la hidrogenación de estos azúcares. La gran diferencia entre los perfiles de la zeolita y la sílice se puede justificar considerando la limitación previa en la producción de azúcares.

Finalmente, en cuanto a los aldehídos, el descenso en la selectividad que presentan los catalizadores de rutenio indica que, tras alcanzarse un máximo se producen reacciones secundarias de producción de subproductos, análogas a las obtenidas anteriormente. El catalizador de platino presenta un comportamiento diferente, inhibiendo la formación de estos productos, por lo que se puede considerar un catalizador selectivo para la hidrogenación. Teniendo en cuenta que los principales productos no deseados son debidos a la degradación de estos aldehídos, el TPO del catalizador de platino mostró un perfil prácticamente plano sin poder distinguirse picos importantes de desorción, tal y como se observa en la Fig. 3.34.

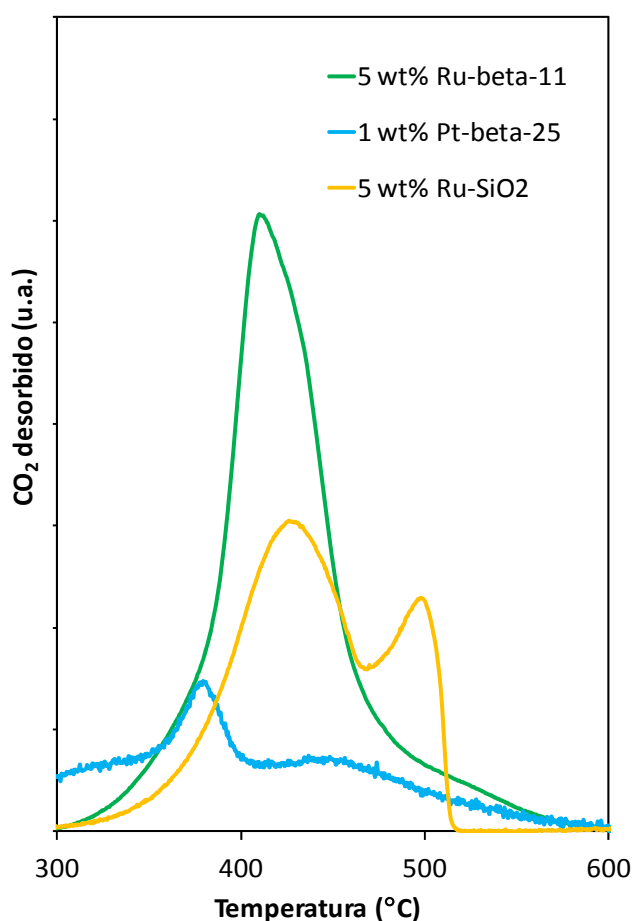


Fig. 3.34: Perfiles de TPO obtenidos con los catalizadores bifuncionales tras 24 horas de reacción.

3.5.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

Con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura en la reacción, e intentando limitar la degradación de los productos, el proceso fue estudiado a temperaturas menores, concretamente a 150 y 170°C, y los resultados obtenidos fueron comparados con los originales a 185 °C. Considerando que el catalizador más activo para esta reacción ha sido el Ru-β-11, el estudio de la influencia de la temperatura se llevó a cabo utilizando este material. Los resultados se muestran en las Figs. 3.35-3.38.

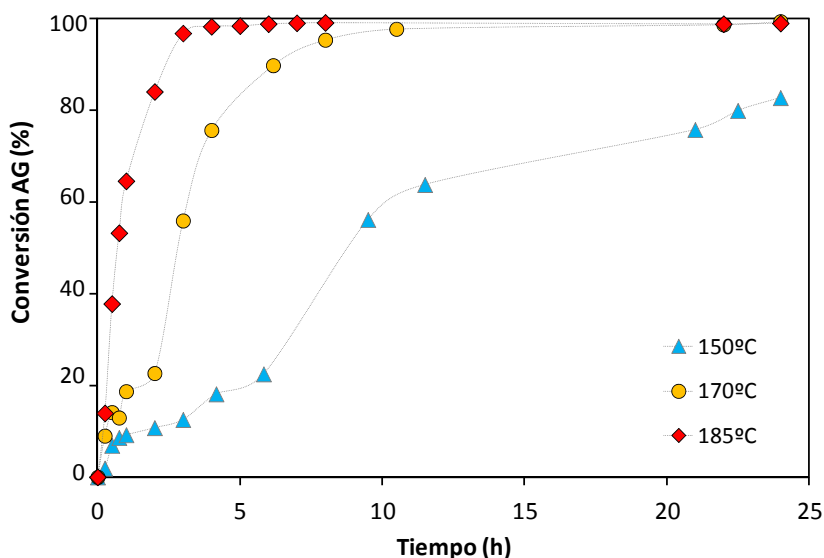


Fig. 3.35: Perfiles de conversión de AG obtenida con el catalizador Ru-beta-11 a tres temperaturas distintas.

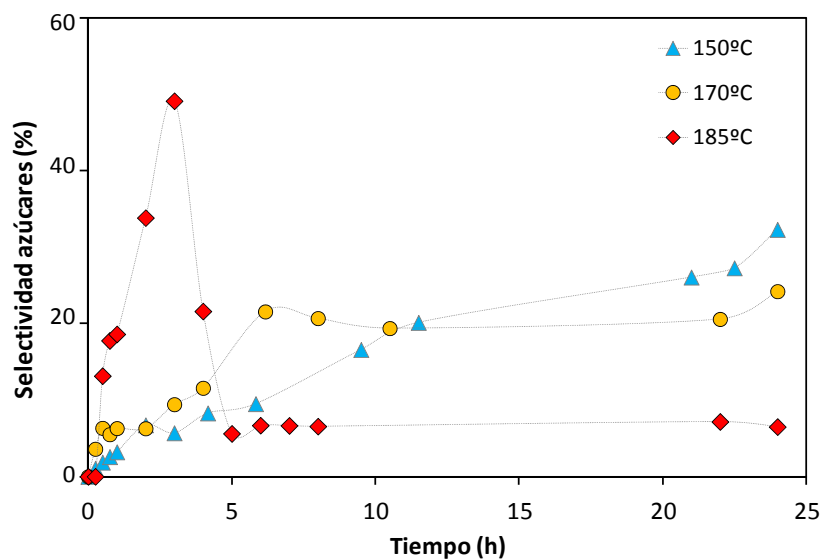


Fig. 3.36: Perfiles de azúcares (galactosa y arabinosa) obtenidos en la hidrogenación hidrolítica de AG obtenidos con el catalizador Ru-beta-11 a tres temperaturas distintas.

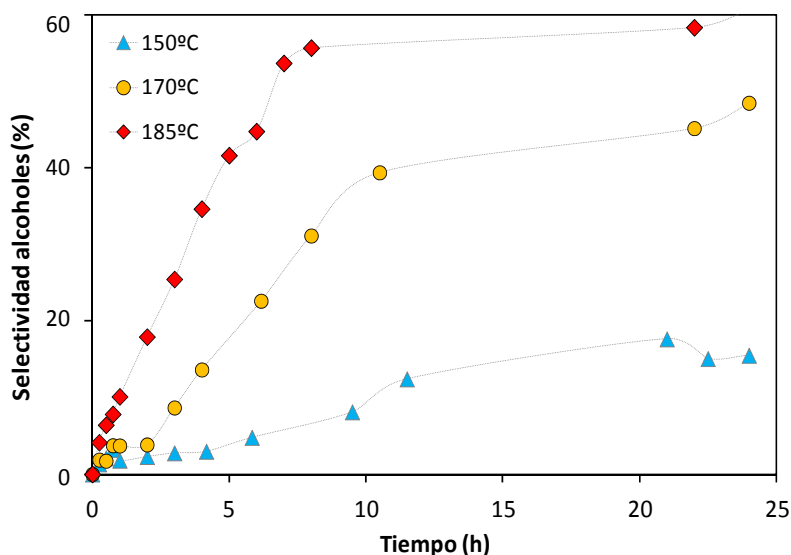


Fig. 3.37: Perfiles de alcoholes (galactitol y arabitol) obtenidos en la hidrogenación hidrolítica de AG obtenidos con el catalizador Ru-beta-11 a tres temperaturas distintas.

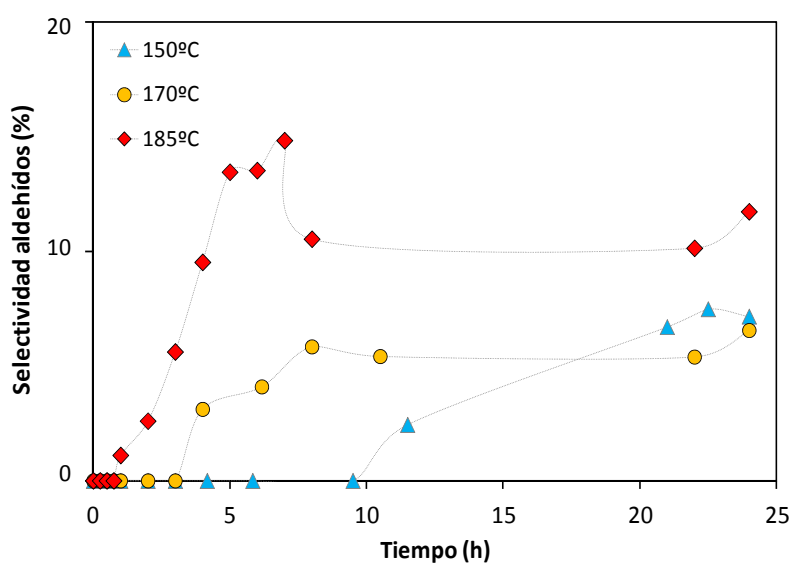


Fig. 3.38: Perfiles de aldehídos (furfural y 5-HMF) obtenidos en la hidrogenación hidrolítica de AG obtenidos con el catalizador Ru-beta-11 a tres temperaturas distintas.

Los resultados obtenidos muestran una clara dependencia de la temperatura en todas las fases. En cuanto a la hidrólisis, los perfiles obtenidos a 170 y 185 °C fueron muy similares, alcanzándose una conversión prácticamente completa en ambos casos y sólo diferenciándose en el tiempo necesario para alcanzarla. Por el contrario, a 150 °C, esta etapa es lo suficientemente lenta como para que, tras 24 horas de reacción, aproximadamente un 40 %

del reactivo aún no haya reaccionado. En cuanto a los azúcares, los valores obtenidos con las temperaturas más bajas son muy similares, con selectividades finales en torno a 20-30 %. En estos casos sólo se observa la parte ascendente de los perfiles, no llegando a alcanzar el máximo que se observa a la temperatura más alta. Consecuentemente, tampoco se observa el descenso posterior debido a la formación de alcoholes y aldehídos, productos que se forman en mucha menor proporción a medida que desciende la temperatura de reacción. En los perfiles de aldehídos se observa un mayor tiempo de retardo a medida que desciende la temperatura, no observándose descenso en la selectividad debido a la formación de subproductos no deseados.

3.6. ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDROGENACIÓN HIDROLÍTICA

Los perfiles obtenidos con los distintos catalizadores a 185 °C han sido utilizados para determinar el mecanismo de reacción y las constantes cinéticas que lo definen, mientras que los resultados a diferentes temperaturas permitieron obtener los valores de los parámetros pre-exponenciales y las energías de activación de cada etapa del proceso global.

Para desarrollar el proceso cinético, se debe considerar una cinética global de las reacciones catalizadas por catalizadores heterogéneos, en las cuales se ha de tener en cuenta tanto la cinética intrínseca como los procesos difusionales que puedan influir en los resultados globales: la difusión externa desde la fase líquida a la superficie sólida del catalizador; y la difusión interna desde la superficie del catalizador hasta los centros activos localizados en los poros del mismo, donde tiene lugar la reacción [Fogler, 2008] (Fig. 3.39).

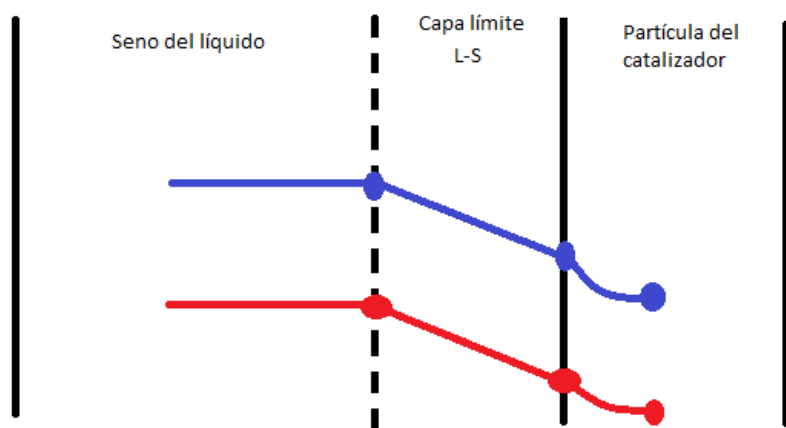


Fig. 3.39: Gradientes de concentración en las distintas fases por donde transcurre la transferencia de materia y la reacción química

Con todo ello, la ecuación que define la cinética global de la reacción es la siguiente, Ec. 3.3:

$$(-r_B) = \frac{C_{B,L}}{\frac{1}{a_C \cdot m \cdot K_{C,B}} + \frac{1}{\varepsilon_B \cdot k_{V,B}}} \rightarrow R_1 = \frac{1}{a_C \cdot m \cdot K_{C,B}}; R_2 = \frac{1}{\varepsilon_B \cdot k_{V,B}} \quad \text{Ec: 3.3}$$

El término R_1 alude a la influencia de la transferencia de materia en la fase líquida, hasta la superficie externa del catalizador (difusión externa), mientras que el término R_2 implica simultáneamente, la influencia de la transferencia de materia dentro de la estructura porosa (difusión interna) y la reacción química.

En el anexo I se realiza un estudio pormenorizado del efecto de las diferentes resistencias difusionales, concluyendo que ambas resistencias (externa e interna) tienen un efecto despreciable y que la cinética global del proceso está condicionada únicamente por la cinética química intrínseca.

3.6.1. CINÉTICA QUÍMICA INTRÍNSECA

El modelo más extendido para estudiar la cinética de las reacciones de catálisis heterogénea es el modelo de Langmuir-Hinshelwood, en el cual se considera la existencia de adsorción de los reactivos sobre la superficie catalítica como factor con influencia sobre la cinética global. En función del tipo de adsorción, se obtienen cinéticas con la siguiente forma general, Ec. 3.4.

$$(-r_A) = \frac{k \cdot C_A}{1 + K_A} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde la constante del denominador se refiere a la constante de adsorción del reactivo. La consideración de un modelo de orden global parte de la suposición de una adsorción despreciable del reactivo.

Teniendo en cuenta que la cinética de este proceso se estudia agrupando a los compuestos por familias químicas y considerando el mecanismo de reacción descrito anteriormente, se han probado diferentes órdenes de reacción para cada etapa del proceso, obteniendo los mejores resultados con reacciones de primer orden en cada etapa, de forma que el modelo cinético aplicado consta de las siguientes ecuaciones (3.5-3.9):

$$r_{AG} = -k_1 \cdot [AG] = \frac{dAG}{dt} \quad \text{Ec. 3.5}$$

$$r_O = k_1 \cdot [AG] - k_2 \cdot [O] = \frac{dO}{dt} \quad \text{Ec. 3.6}$$

$$r_S = k_2 \cdot [O] - k_3 \cdot [S] - k_4 \cdot [S] = \frac{dS}{dt} \quad \text{Ec. 3.7}$$

$$r_A = k_1 \cdot [S] = \frac{dA}{dt} \quad \text{Ec. 3.8}$$

$$r_F = k_4 \cdot [S] - k_5 \cdot [F] = \frac{dF}{dt} \quad \text{Ec. 3.9}$$

En las que AG representa el reactivo; O los oligómeros formados por la hidrólisis incompleta; S los azúcares monoméricos (suma de la arabinosa y la galactosa); A los alcoholes formados por la hidrogenación (arabitol y galactitol); y, finalmente, F los aldehídos formados por la deshidratación de los azúcares (furfural y 5-HMF). Se han considerado las reacciones de hidrólisis parcial (k_1), hidrólisis total (k_2), hidrogenación (k_3), deshidratación (k_4) y la reacción de formación de compuestos no deseados a partir de los aldehídos (k_5). En la Tabla 3.8 se recogen los valores obtenidos para las cinco constantes cinéticas con cada uno de los catalizadores estudiados, expresando las constantes cinéticas en unidades de min^{-1} .

Tabla 3.8: Valores de las constantes cinéticas obtenidas en el ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético de orden 1. Valores expresados en min^{-1} .

Catalizador	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	r^2
H-MCM-48	0.0122	0.0152	0.0027	0.0036	0.0019	0.98
5% Ru-MCM-48	0.0145	0.0285	0.003	0.0043	0.0014	0.94
2% Pt-MCM-48	0.0071	0.0038	0.0011	0.0014	0.0012	0.96
H- β -11	0.0126	0.0119	0.0105	0.0016	0.0001	0.991
H- β -25	0.0065	0.0944	0.005	0.0002	0.079	0.98
H- β -300	0.0118	0.0079	0.0025	0.0041	0.017	0.992
5% Ru- β -11	0.0129	0.042	0.0099	0.0023	0.0099	0.991
1% Pt- β -25	0.0094	0.036	0.01	0	0.099	0.990

Los valores de las constantes cinéticas van en consonancia con los datos experimentales. De esta forma, se observan valores muy similares en las zeolitas 11 y 25, mientras que los valores de la beta 300 son sensiblemente menores. La presencia de metales favorece considerablemente la formación de alcoholes (k_3) y el platino prácticamente inhibe la

formación de aldehídos, además de tener una mayor formación de productos secundarios formados a partir de los monómeros (menor valor de k_4 y mayor valor de k_5).

Las Figs. 3.40-3.42 muestran la comparativa entre los resultados obtenidos experimentalmente y los que ofrece el ajuste cinético aplicado.

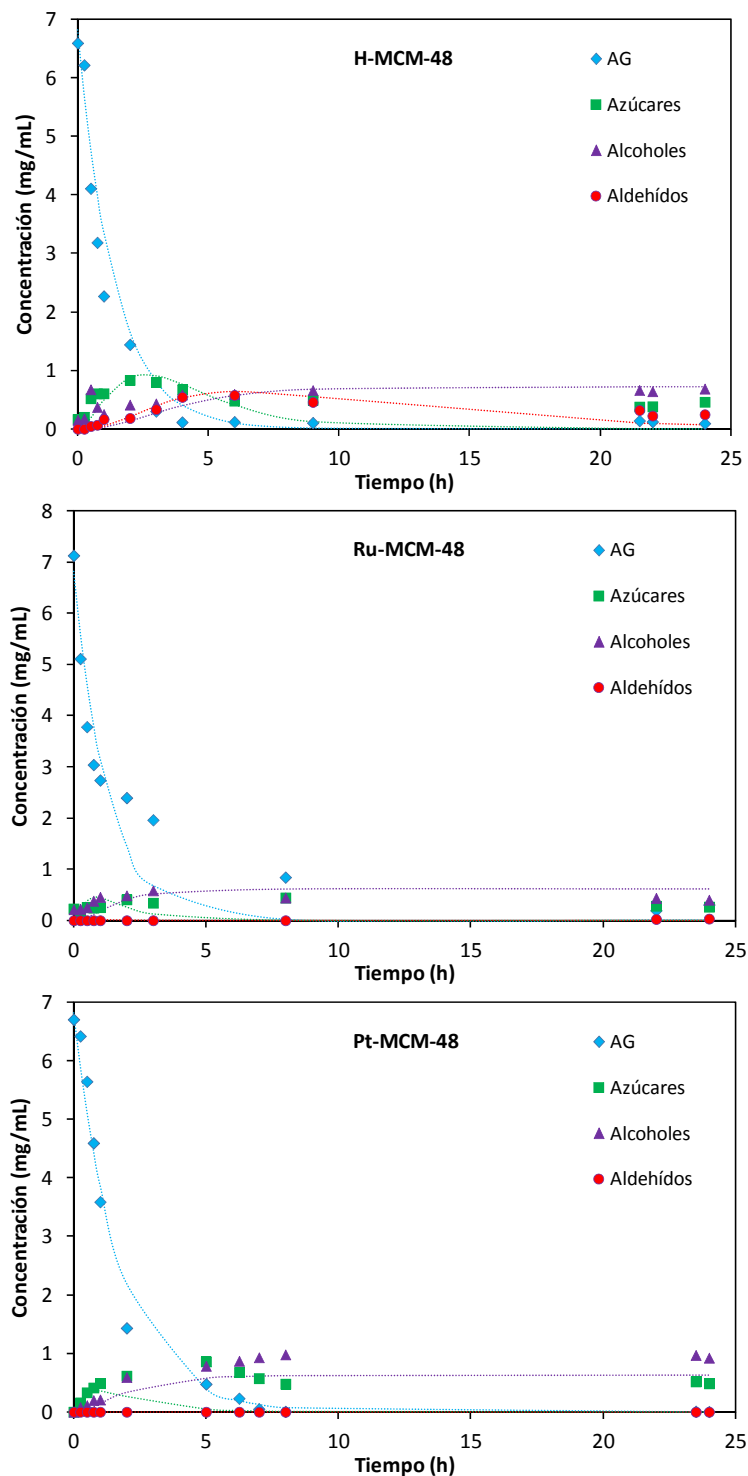


Fig. 3.40: Comparación de los datos experimentales (símbolos) y los obtenidos por el ajuste cinético (líneas punteadas) para la reacción catalizada por los materiales mesoporosos.

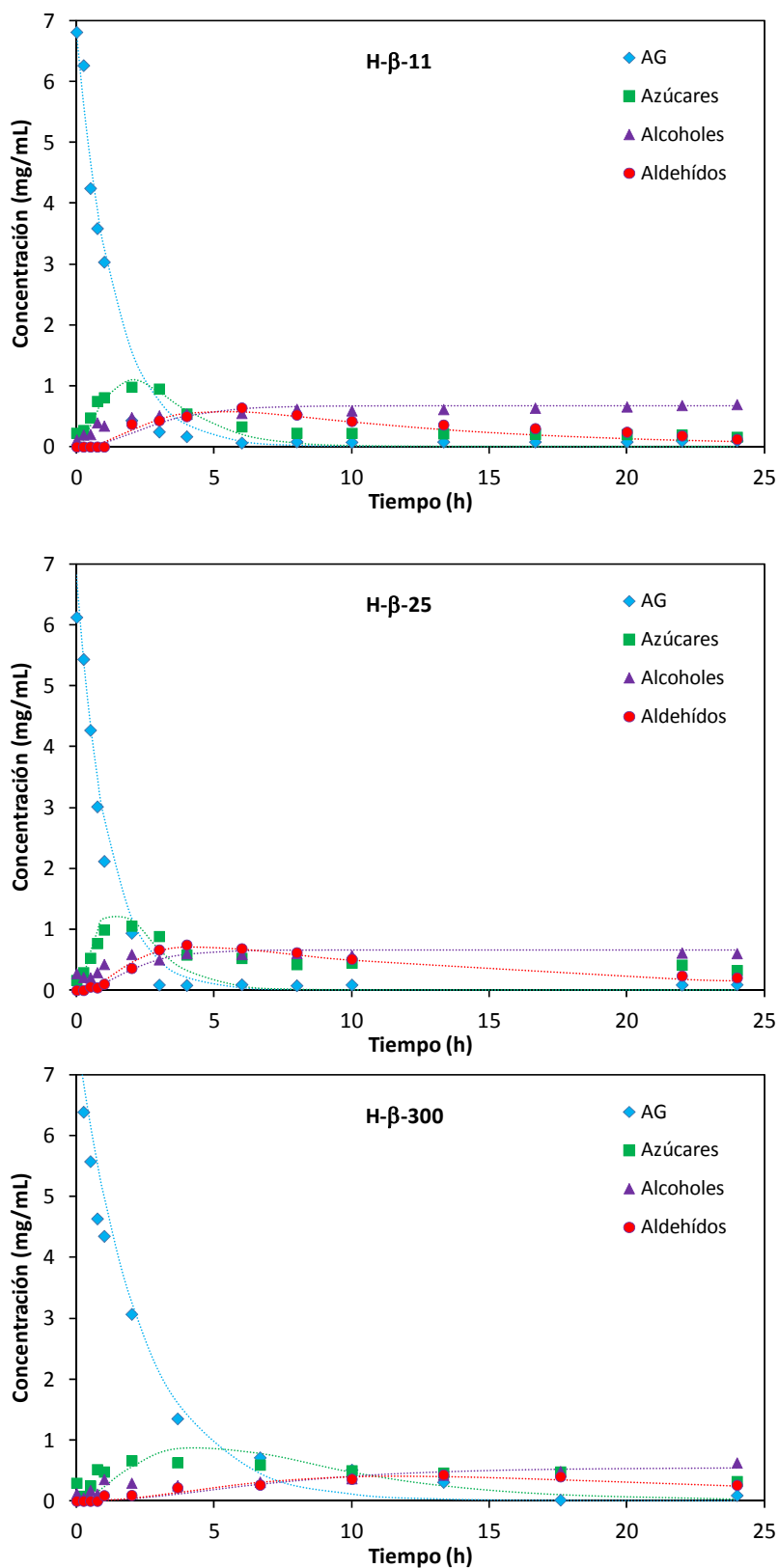


Fig. 3.41: Comparación de los datos experimentales (símbolos) y los obtenidos por el ajuste cinético (líneas punteadas) para la reacción catalizada por los diferentes materiales microporosos en su forma protonada.

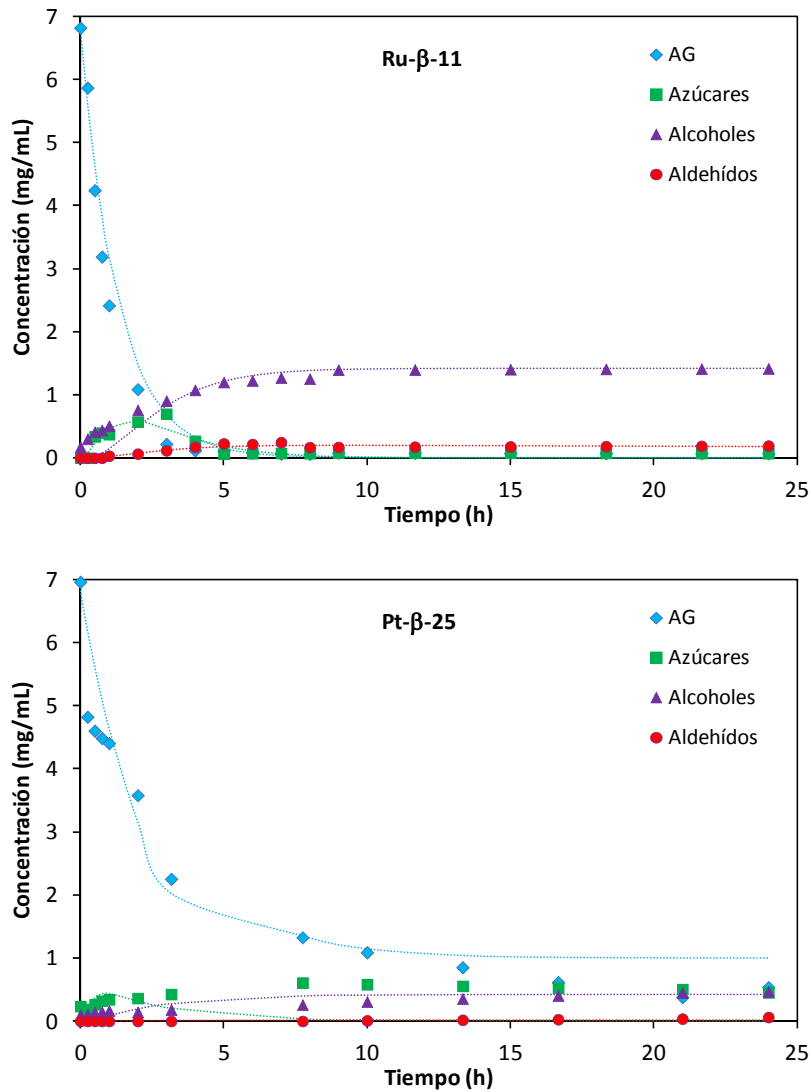


Fig. 3.42: Comparación de los datos experimentales (símbolos) y los obtenidos por el ajuste cinético (líneas punteadas) para la reacción catalizada por los diferentes materiales microporosos con fase activa metálica.

Teniendo en cuenta que los resultados llevados a cabo a diferentes temperaturas con el catalizador Ru-β-11, se puede aplicar un ajuste tipo Arrhenius para determinar factores cinéticos como la energía de activación y el factor preexponencial que se definen en la Ec. 3.10.

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad \text{Ec. 3.10}$$

En la Tabla 3.9 se muestran los valores de las constantes cinéticas explicadas anteriormente en función de la temperatura de reacción. Con estos valores, según la Fig. 3.43, se obtienen los valores de energía de activación y el factor preexponencial.

Tabla 3.9: Valores de las constantes cinéticas correspondientes a un modelo cinético de orden 1 para la reacción catalizada por Ru-β-11 a distintas temperaturas. Valores expresados en min⁻¹.

Temperatura	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	r ²
150 °C	0.0126	0.0119	0.0105	0.0016	0.0001	0.991
170 °C	0.0041	0.0075	0.0031	0.0005	2·10 ⁻¹⁷	0.96
185 °C	0.0013	0.0066	0.0006	0.0002	8·10 ⁻²⁰	0.991

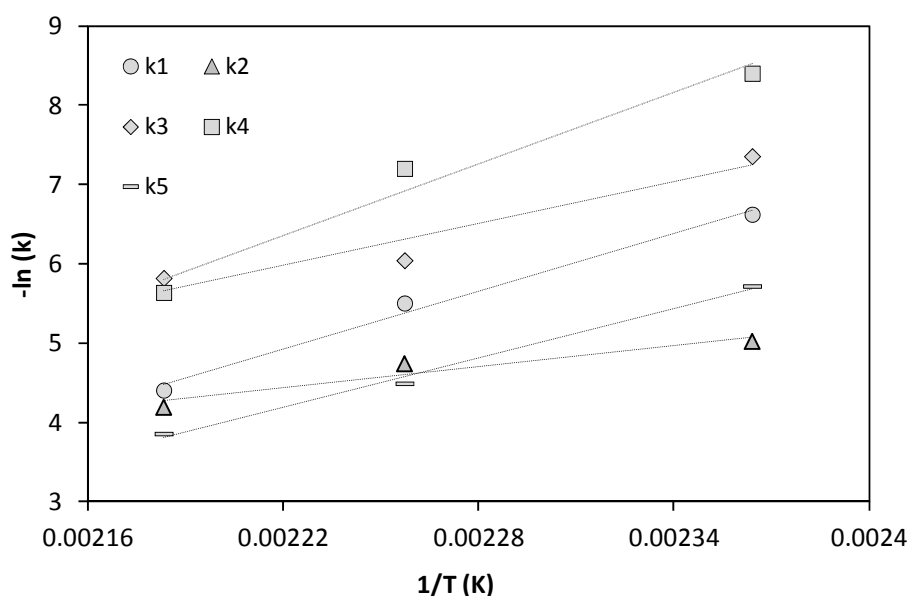


Fig. 3.43: Evolución de las constantes cinéticas k₁₋₅ (min⁻¹) en función de la temperatura según la correlación de Arrhenius.

Con estas tendencias se obtienen los siguientes valores resumidos en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10: Resumen de los datos cinéticos obtenidos en los experimentos catalizados por Ru-β-11. R está expresado en kJ/(K·mol).

Kinetic step	K ₀ (min ⁻¹)	Ea (kJ/mol)
k ₁	2.7 · 10 ⁻¹⁰	101.00
k ₂	3.5 · 10 ⁻³	37.68
k ₃	1.4 · 10 ⁻⁶	72.92
k ₄	1.9 · 10 ⁻¹²	124.82
k ₅	1.2 · 10 ⁻²⁵	164.37

3.7. CONCLUSIONES

- ✓ Ambos catalizadores muestran una buena actividad catalítica en el proceso de hidrogenación hidrolítica. La acidez de ambos materiales favorece la hidrólisis, obteniéndose conversiones completas en menos de 2 horas.
- ✓ Los catalizadores impregnados en Ru favorecen la hidrogenación, obteniéndose mayores selectividades de alcoholes. Por el contrario, los catalizadores bifuncionales presentan mayor dificultad para obtener una hidrólisis total, inhiben la formación de estos productos y tienen una mayor proporción de productos secundarios obtenidos a partir de la degradación de los azúcares.
- ✓ Las selectividades más elevadas a aldehídos (productos deseados) se obtienen con las zeolitas más ácidas en su forma protonada: H- β -11 y H- β -25.
- ✓ Esta reacción está condicionada por la temperatura de reacción, de forma que a temperaturas menores de 170 °C el descenso en la velocidad de hidrólisis es tan notable que modifica los perfiles del resto de productos e intermedios.
- ✓ Se ha presentado un mecanismo de reacción y un modelo cinético de primer orden que ofrece buena correspondencia con los datos experimentales.
- ✓ Los principales resultados obtenidos en este capítulo se resumen en las siguientes publicaciones, adjuntas en el anexo correspondiente:
 - *“Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose over metal modified mesoporous catalyst”* Bright T. Kusema, Laura Faba, Narendra Kumar, Päivi Mäki-Arvela, Eva Díaz, Salvador Ordóñez, Tapio Salmi, Dmitry Yu. Murzin, *Catalysis Today*, 196 (2012) 26-33.
 - *“Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose over metal modified beta zeolites”* Laura Faba, Bright T. Kusema, Narendra Kumar, Päivi Mäki-Arvela, Eva Díaz, Salvador Ordóñez, Tapio Salmi, Dmitry Yu. Murzin, (en preparación)

4. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y ACETONA: OPTIMIZACIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y ANALÍTICO

Los primeros estudios experimentales de este proceso, realizados por el grupo del Profesor Dumesic (Universidad de Wisconsin-Madison, Estados Unidos), abordaron la reacción en fase acuosa, utilizando el óxido mixto de magnesio-zirconio como catalizador [Barrett et al., 2006]. En estos estudios se aborda el proceso combinado de condensación e hidrogenación parcial conjuntamente, debido a la dificultad de analizar los productos de condensación con el método analítico utilizado; dificultades achacadas a la baja insolubilidad de los compuestos condensados en agua. La hidrogenación parcial produce compuestos con grupos funcionales hidroxilos, de mayor solubilidad.

En este capítulo se aborda este mismo proceso, con el fin de optimizar el procedimiento experimental y analítico. Por un lado, se aborda la optimización del catalizador, analizando diferentes óxidos mixtos para determinar las propiedades físico-químicas más influyentes. Por otro lado, se estudia la posible optimización del método analítico para permitir el estudio independiente de las fases de condensación e hidrogenación.

4.1. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DE MATERIALES

Los catalizadores utilizados en este capítulo, para el estudio de la reacción de condensación del furfural y acetona y posterior hidrogenación parcial de los aductos formados, se han escogido tras considerar los materiales recogidos previamente en la bibliografía para ésta y otras reacciones similares. Finalmente, se ha optado por tres óxidos mixtos (Mg-Zr, Mg-Al y Ca-Zr) que, tras ser impregnados con Pd poseen los centros básicos y metálicos necesarios para la condensación e hidrogenación, respectivamente.

El Mg-Zr se ha elegido en base a ser el soporte estudiado específicamente para este proceso que mejores resultados ha dado [Barret et al., 2006, Huber et al., 2006, Di Cosimo et al., 1996]. Este óxido mixto tiene una mayor concentración de centros básicos respecto a los óxidos individuales y ha sido utilizado previamente en otras reacciones como la conversión de 2-propanol en propanona [Mckenzie et al., 1992], la descomposición del 2-metil-3-bunil-2-ol [Aramendía et al., 2004], transesterificaciones [Sree et al., 2009], condensación de Knoevenagel [Rojas-Cervantes et al., 2004] o la condensación aldólica [Chheda et al., 2007].

Se ha considerado también, el óxido mixto obtenido tras la calcinación de una hidrotalcita (Mg-Al), basándose en estudios previos de nuestro grupo de investigación, en los que se ha

optimizado el procedimiento de preparación para maximizar sus propiedades básicas (interesantes en este proceso) [León et al., 2010]. Estos materiales tienen un bajo coste y pueden ser utilizados tanto a nivel de laboratorio [Tichit et al., 2002] como a nivel industrial [Valente et al., 2000]. Además, ofrecen una gran versatilidad, de forma que controlando la concentración de átomos de oxígeno asociados al magnesio (es decir, controlando el número de defectos estructurales) se influye directamente en la superficie específica y la basicidad de los mismos. La fuerza básica de las hidrotalcitas calcinadas las cataloga como superbásicas, sin embargo, la presencia de agua como disolvente en la mayoría de las reacciones, reduce esta fuerza hasta niveles moderados [Climent et al., 2004].

Finalmente, se ha estudiado la capacidad catalítica del óxido mixto Ca-Zr, material mesoporoso de gran basicidad con el que se han obtenido buenos resultados en reacciones de transesterificación [Wang et al., 2006, Liu et al., 2009]. Este catalizador combina la gran basicidad del óxido de calcio con la estabilidad que le aporta la estructura cristalina del óxido de zirconio.

Todos ellos se han sintetizado siguiendo los procedimientos recogidos en la bibliografía. A continuación se describe la sistemática general de preparación de estos materiales, para puntualizar la preparación de cada uno de ellos posteriormente.

4.1.1. SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS MIXTOS

La síntesis comienza con la preparación de la disolución de las sales precursoras (con las concentraciones correspondientes que se detallan en cada caso); la mezcla se somete a un proceso de envejecimiento, manteniendo la mezcla a una temperatura controlada durante un periodo comprendido entre 24 y 72 horas, con una ligera agitación que permita la homogeneización de la misma. Durante esta etapa, se forma un sólido blanco, precursor de los óxidos finales, pero altamente hidratado.

Posteriormente se filtra, y la fase sólida obtenida se lava con agua destilada sucesivas veces para eliminar posibles impurezas procedentes de los reactivos. La muestra filtrada y lavada se seca en estufa a 100 °C durante 24 horas para, finalmente, proceder a la calcinación en flujo de oxígeno, a la temperatura necesaria en cada caso. Esta es la última etapa del proceso de síntesis de los catalizadores que no contienen el componente metálico, catalizadores utilizados para el estudio de la fase de condensación.

Para los catalizadores que contienen paladio, una vez finalizadas las etapas anteriores, se procede a la impregnación con la disolución metálica mediante la técnica de impregnación

seca, con la consiguiente calcinación y reducción del mismo, tal y como se detalla posteriormente.

4.1.1.1. SÍNTESIS DE MgO-ZrO₂

El procedimiento de síntesis se basó en la técnica sólido-gel desarrollada previamente en la bibliografía [Aramendía et al., 2004].

Los reactivos empleados para la preparación de estos óxidos fueron los siguientes:

- Nitrato de magnesio, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich
- Nitrato de zirconio, ZrO(NO₃)₂, Aldrich.
- NaOH, para ajustar el pH.

En un litro de agua desionizada se disuelven 50.9 gramos del nitrato de magnesio y 4.04 de nitrato de zirconio. La mezcla se agita a temperatura ambiente y se añade NaOH al 25% hasta conseguir un pH de 10. El gel obtenido se envejece durante 72 horas a 50 °C para ser posteriormente filtrado y lavado sucesivas veces para eliminar los iones Na⁺ que puedan haber quedado sobre la superficie del gel. El gel se seca a 100 °C durante 24 horas para, finalmente, ser tratado en flujo de oxígeno con una rampa de temperatura durante 3 horas hasta alcanzar los 600 °C, que se mantienen durante otras 3 horas.

El óxido obtenido, tamizado para obtener un tamaño de partícula homogéneo entre 50 y 80 µm (con el fin de conseguir una suspensión estable del catalizador en el medio de reacción y minimizar la existencia de efectos difusionales), será utilizado en los ensayos de reacción bajo la denominación de Mg-Zr.

4.1.1.2. SÍNTESIS DE MgO-Al₂O₃

La síntesis de este óxido se basó en la técnica de co-precipitación a sobresaturación baja con ultrasonidos, según procedimientos optimizados en nuestro grupo de investigación y recogidos en la bibliografía [León et al., 2010].

Los reactivos empleados para la preparación de las muestras fueron los siguientes:

- Mg(NO₃)₂·6H₂O y Al(NO₃)₃·9H₂O, sales que aportan los cationes a la estructura.
- K₂CO₃ y Na₂CO₃, para las disoluciones con el anión interlaminar.
- NaOH, para ajustar el pH.

Sobre 100 mL de disolución acuosa 0.2 M de K_2CO_3 , se fueron añadiendo gota a gota 150 mL de la disolución 1M de Mg y Al, en proporción molar 3:1. El pH se mantuvo constante en un valor en torno a 10, mediante adición de NaOH 1.6M. El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente, con el reactor suspendido en un baño de ultrasonidos y sometido a una agitación de 300 rpm, mediante un agitador de turbina. La mezcla obtenida se deja envejecer a 50 °C durante 24 horas, en un baño con una leve agitación. El sólido se filtra y lava para eliminar posibles restos de sales. La hidrotalcita así obtenida se somete a un proceso de calcinación en flujo de aire, con una rampa de 5 °C/min hasta llegar 700 °C, temperatura que se mantiene constante durante 3 horas, para garantizar la calcinación completa y homogénea de la muestra.

El óxido obtenido, tamizado igualmente entre 50 y 80 μm se utilizará en los ensayos de reacción, cuyos resultados serán identificados como Mg-Al.

4.1.1.3. SÍNTESIS DE CaO-ZrO_2

El procedimiento de síntesis de este óxido se basó en el método sólido-gel desarrollado por Liu [Liu et al., 2008].

Los reactivos utilizados para esta síntesis son:

- Solución de copolímeros de bloque polióxido de alquileo (PEO20PPO70PEO20, Pluronic P123).
- Etanol, como disolvente del polímero
- Nitrato de calcio
- *n*-Propóxido de zirconio (IV)
- Acetilacetona

El catalizador a preparar tendrá una relación molar Ca/Zr de 0.5. Para prepararlo, en primer lugar, se disuelve 1 g de P-123 en 40.21 mL de etanol. A esta disolución se le añade 1.01 gramos de la sal de calcio. Por otro lado, se prepara una disolución de 0.514 mL de acetilacetona con 3.86 mL de la sal de zirconio.

Estas dos disoluciones se mezclan en condiciones de agitación intensa, para evitar la hidrólisis del propóxido, agitación que se mantiene constante durante 1 hora, al cabo de la cual se añade, gota a gota, 1.8 mL de agua desionizada. La mezcla se somete a un proceso de envejecimiento de 24 horas con agitación suave a 50 °C. La resina así obtenida se tritura y se pone en contacto con una disolución 0.3 M de Na_2CO_3 durante 24 horas.

Tras filtrarla y lavarla con agua desionizada, la resina se calcina en flujo de gas inerte, en este caso He, con un programa de temperatura de 5 °C/min hasta 700 °C, temperatura que se mantiene durante 3 horas. El óxido obtenido, tamizado igualmente entre 50 y 80 µm se utilizará en las reacciones, cuyos resultados serán identificados como Ca-Zr.

4.1.2. SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES

Dado que se pretende estudiar conjuntamente la fase de condensación e hidrogenación, los catalizadores anteriores que ya poseen centros básicos y ácidos han de ser impregnados con una fase activa para la segunda etapa. La reacción de hidrogenación es catalizada por elementos como el níquel o metales nobles tales como el paladio, platino, rutenio, etc. Este metal es necesario para favorecer la adsorción tanto del hidrógeno como de la sustancia insaturada y así activar la reacción de hidrogenación. Considerando los estudios del grupo del Prof. Dumesic que se toman como punto de partida, el metal escogido es el paladio. Este metal ofrece buenos resultados en este tipo de reacciones dada su elevada capacidad de adsorción de H₂ (a temperatura ambiente, el Pd es capaz de adsorber 900 veces su volumen en hidrógeno [Dominguez-Quintero et al., 2003]) y la gran capacidad de acoplarse entre los enlaces C-C de hibridación sp² [Heck, 1985].

En todos los casos, la concentración de Pd será de un 2%, y en todos ellos se parte de la sal nitrato de tetraaminpaladio (II). Para llevar a cabo la impregnación con Pd de los catalizadores, se han seguido dos procedimientos diferentes. Una vez impregnado el óxido, los dos pasos restantes son comunes, independientemente del método de impregnación.

En primer lugar se trata nuevamente el óxido, también en flujo de oxígeno, con la misma rampa de temperatura que las veces anteriores pero alcanzando, únicamente, 450 °C. Finalmente, se procede a la reducción del catalizador, para obtener el metal que actualmente está en forma de óxido como Pd. Para ello se introduce la muestra en el reactor de cuarzo en el que se lleva a cabo la calcinación. La reducción se realiza a 200 °C (con una rampa previa de 10 °C/min) en un flujo de 50 mL/min de H₂.

4.1.2.1. SÍNTESIS POR IMPREGNACIÓN EN PUNTO ISOELÉCTRICO

Este método, detallado por Jiao y Regalbuto [Jiao et al., 2008], se basa en la tesis de que una impregnación bajo las condiciones de acidez y basicidad óptimas favorece una mayor homogeneidad y dispersión del metal. En primer lugar, se preparan disoluciones de distintos pH en las que se suspende la misma cantidad del óxido. Mediante un medidor de potencial Z

se determina para cuál de las disoluciones el introducir la suspensión del óxido no ha producido una variación del pH. Esa disolución determinará el punto isoeléctrico.

Con ese pH se prepara una disolución en la que se suspende óxido hasta tener una suspensión que signifique un total de 104 m²/L expuestos. Para ello es necesario el dato de la superficie específica del óxido, obtenido mediante porosimetría BET. Se le añade la disolución necesaria para que el volumen de poros expuestos del sólido tenga un 2% en Pd. La concentración de volúmenes de poros se obtiene, al igual que la superficie específica, con el BET.

Este método de impregnación sólo se llevó a cabo con el óxido MgAl y, dado que los resultados no fueron los esperados, no se aplicó para los otros casos.

4.1.2.2. SÍNTESIS POR IMPREGNACIÓN DE MOJADO INCIPIENTE

Mediante este procedimiento, también denominado de impregnación seca, se pretende tener la certeza de que todo el material que se pone en contacto con la superficie del sólido queda impregnado sobre la misma, de forma que se pueda afirmar que la concentración de Pd que se quiere introducir es realmente introducida.

Se prepara una disolución que tenga el mismo volumen que el volumen de poros disponible en la masa de soporte a impregnar. Se calcula la concentración en la sal de paladio que tendrá que tener esta disolución para cumplir el 2% en el material y se impregna el óxido, gota a gota, manteniendo una continua mezcla para favorecer una impregnación lo más homogénea posible.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Con el fin de comprender los mecanismos de las reacciones catalíticas involucradas en los procesos estudiados, así como justificar las diferencias observadas entre los distintos catalizadores utilizados, se hace necesaria una caracterización exhaustiva de las propiedades morfológicas, cristalográficas y físico-químicas de estos materiales.

4.2.1. FISISORCIÓN DE N₂

El área superficial, así como el tamaño de poros de los materiales sintetizados, se determinó mediante ensayos de adsorción-desorción de nitrógeno, dando lugar a las isothermas que se muestran en la Fig. 4.1. Todas las isothermas obtenidas responden a un modelo tipo IV, según la

clasificación de la IUPAC, tipo característico de los materiales mesoporosos. Como corresponde a este tipo de isothermas, en todos los casos se aprecia un bucle de histéresis compuesto por una rama inferior, relativa a la adsorción y una rama superior, correspondiente al proceso de desorción.

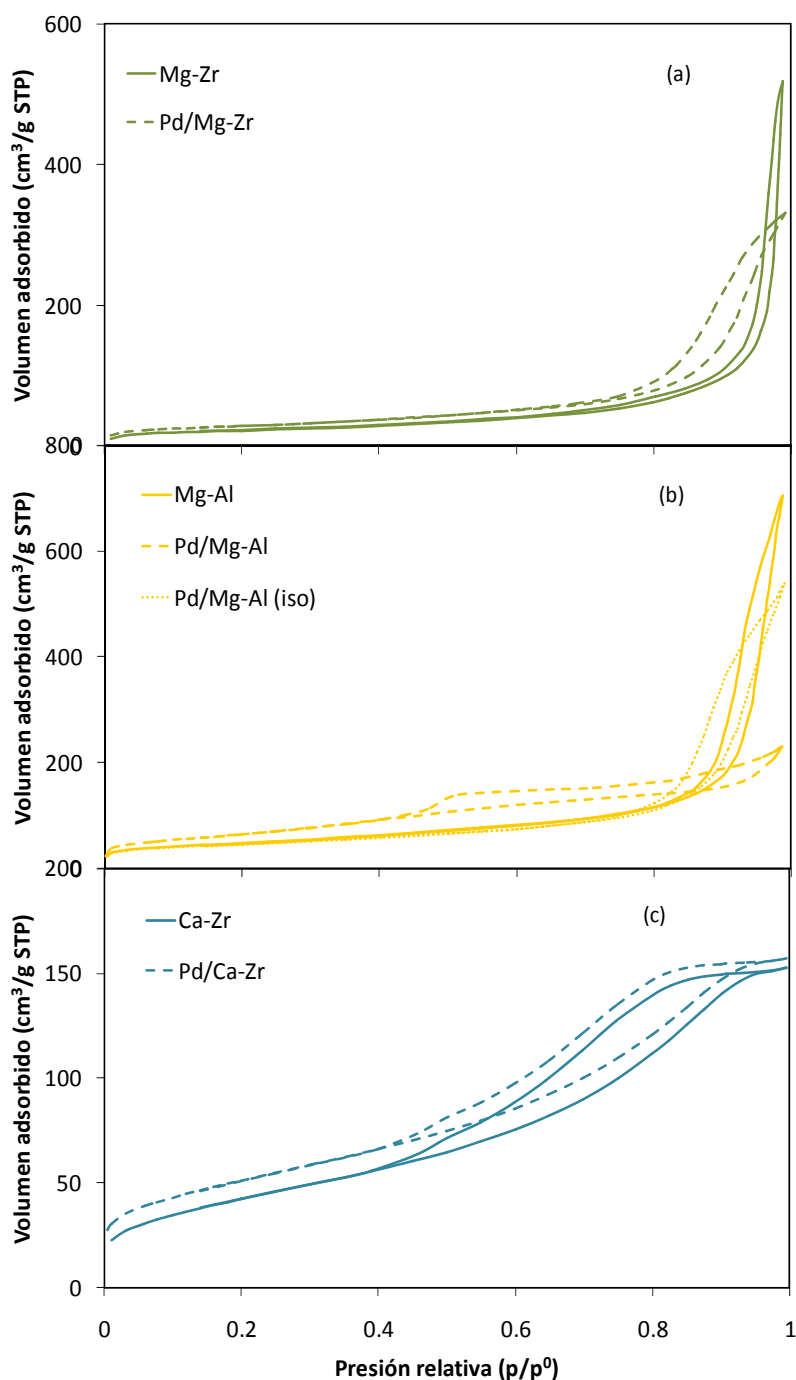
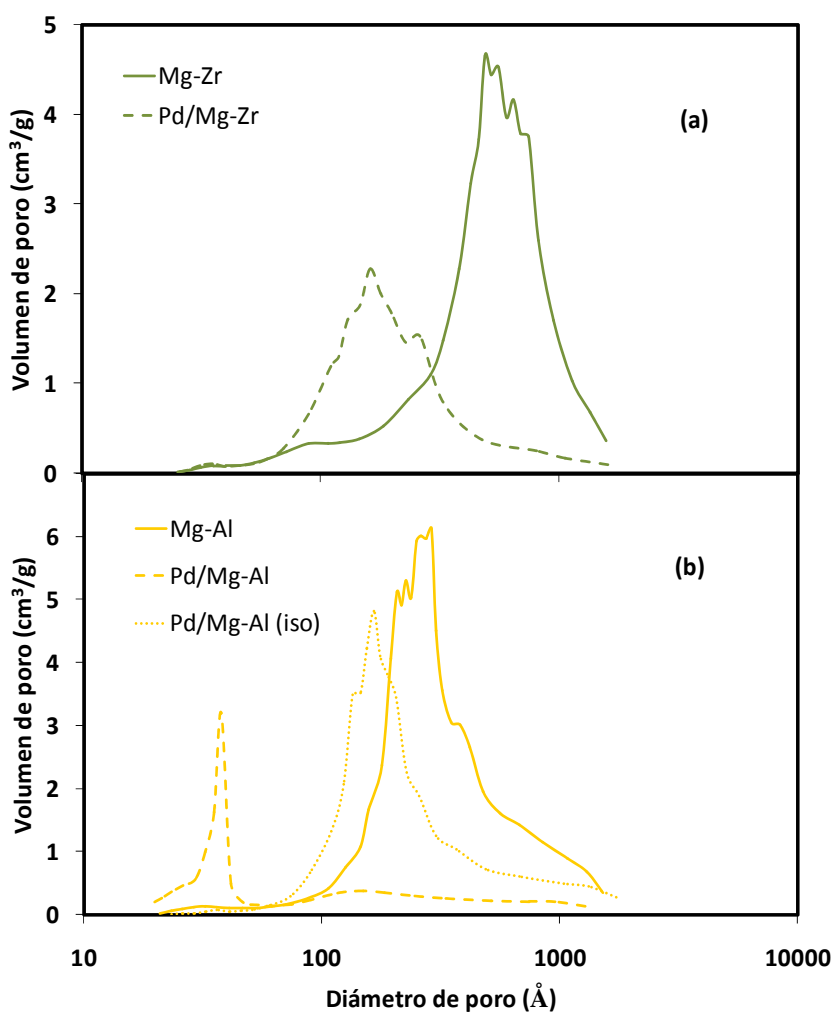


Fig. 4.1: Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196 °C correspondientes a Mg-Zr (a), Mg-Al (b) y Ca-Zr (c). Las líneas continuas se corresponden con el óxido mixto y las discontinuas con los correspondientes catalizadores bifuncionales

Las isotermas de las Fig. 4.1 a y b, correspondientes a los catalizadores de Mg-Zr y Mg-Al, no presentan límite de adsorción a presiones relativas altas, lo cual es característico de sólidos que presentan agregados de partículas laminares que dan lugar a poros en forma de rendija (histéresis tipo H3). Por el contrario, la Fig. 4.1c muestra que los catalizadores de Ca-Zr sí presentan esta saturación a presiones relativas elevadas, dando lugar a ciclos de histéresis tipo H2. La correspondencia de estos ciclos con propiedades de los poros de los materiales no está bien definida; si bien antes se consideraba que la causa de esta histéresis se debía a la presencia de poros con forma de cuello de botella, la tendencia actual se decanta por la existencia de interconexiones en la red porosa [Sing et al., 1985]. Las formas de las isotermas obtenidas en estos análisis concuerdan con las referidas en trabajos bibliográficos anteriores [Othman et al., 2006, Valente et al., 2000].

En todos los casos, el tamaño de los bucles de histéresis se puede relacionar con el volumen de poros, de forma que aquellos catalizadores que presentan bucles más pronunciados se corresponden con los catalizadores de mayor volumen de poros. Las gráficas de distribución de tamaños de poros se muestran en la Fig. 4.2.



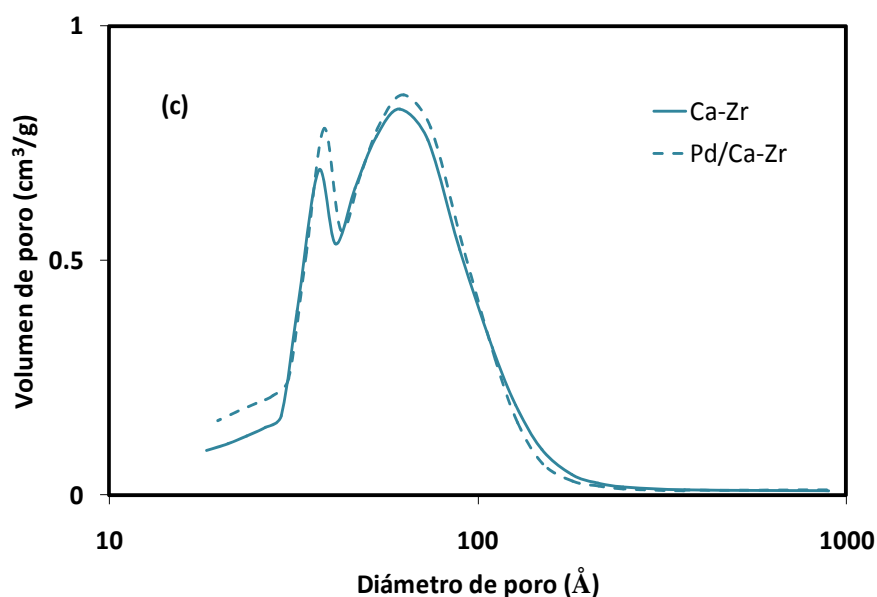


Fig. 4.2: Distribución de tamaños de poros correspondientes a Mg-Zr (a), Mg-Al (b) y Ca-Zr (c).
(código de colores en Fig. 4.1).

Tal y como se observa en las gráficas, la presencia del Pd sobre el óxido Ca-Zr apenas modifica la distribución de poros del material original; por el contrario, en los casos de Mg-Zr y Mg-Al el principal efecto de la presencia de paladio es un notable desplazamiento de la distribución de los poros hacia tamaños menores. Esto es debido a que el paladio se deposita sobre los poros de mayor tamaño aumentando, por tanto, la proporción de los de menor diámetro. Este bloqueo de poros produce un hinchamiento de la estructura del soporte óxido, incrementando el área original, tal y como se recoge en la Tabla 4.1, en la que se resumen los datos obtenidos por fisisorción de N₂.

Tabla 4.1: Propiedades texturales de los catalizadores

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	Dp (nm)	V meso (cm ³ /g)	V micro (cm ³ /g)
Mg-Zr	78	34.2	0.80	0.005
Pd/Mg-Zr	101	17.2	0.51	0.005
Mg-Al	168	23.5	1.09	0.012
Pd/Mg-Al	242	5.5	0.37	0
Pd/Mg-Al (iso)	162	19.9	0.84	0.014
Ca-Zr	156	5.7	0.25	0
Pd/Ca-Zr	184	5.4	0.26	0

Los resultados obtenidos para los óxidos mixtos presentan una buena concordancia con los valores recogidos en la bibliografía: $167 \text{ m}^2/\text{g}$ para Mg-Al [Silva et al., 2010] y $161 \text{ m}^2/\text{g}$ para Ca/Zr [Liu et al., 2009]. Los correspondientes a los catalizadores con metal no han sido comparados por no haberse encontrado catalizadores preparados con las mismas condiciones.

4.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Los catalizadores fueron sometidos a un análisis de difracción de rayos X para detectar las posibles estructuras cristalinas presentes en cada muestra. En las Figs. 4.3-4.5 se pueden observar los difractogramas obtenidos.

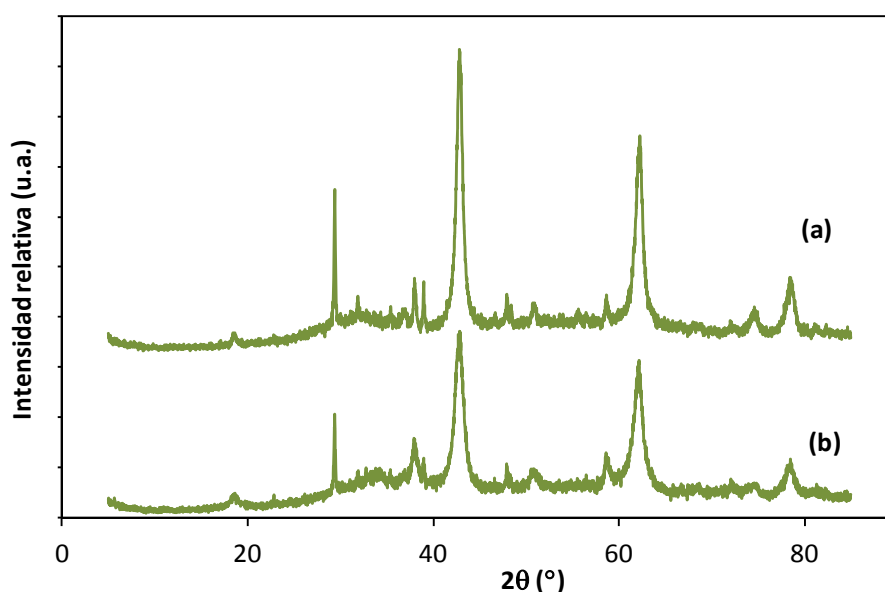


Fig. 4.3: Difractogramas obtenidos por DRX para los materiales: (a) Mg-Zr; (b) Pd/Mg-Zr.

Tal y como se observa en la Fig. 4.3, la presencia de Pd sobre la superficie de Mg-Zr apenas modifica la estructura cristalina del soporte, si bien se parecía un descenso y ensanchamiento en las intensidades de todos los picos, indicando una pérdida de cristalinidad. La fase mayoritaria es la periclasa (MgO), con picos representativos en $2\theta = 37, 43, 62$ y 78° . También es notable la presencia de ZrO_2 tetragonal, con sus picos mayoritarios localizados en $2\theta = 30^\circ$ y 49° . Los resultados obtenidos concuerdan con los encontrados en la bibliografía para este óxido mixto [Campanati et al., 2004].

En lo concerniente a los catalizadores en base Mg-Al (Fig. 4.4), el efecto de la presencia de Pd es más notable, modificando la estructura y provocando una considerable pérdida de cristalinidad (tendencia hacia menores picos y menos definidos), principalmente notable en el

caso del catalizador preparado por el método del punto isoeléctrico. La fase mayoritaria en este tipo de catalizadores es la periclasa (MgO), al igual que en el caso anterior. También es notable la presencia de MgO cúbico, cuyos picos representativos se encuentran en $2\theta = 29$ y 38° . Esta fase es la más afectada por la incorporación del paladio. No se aprecian picos relacionados con óxidos de aluminio, de lo que se deduce que este metal podría encontrarse de forma muy dispersa, amorfa o formando parte de la estructura cristalina [Carriazo et al., 2007]. La presencia o ausencia de este metal se comprobará mediante otras técnicas de caracterización: XPS, SEM, ICP.

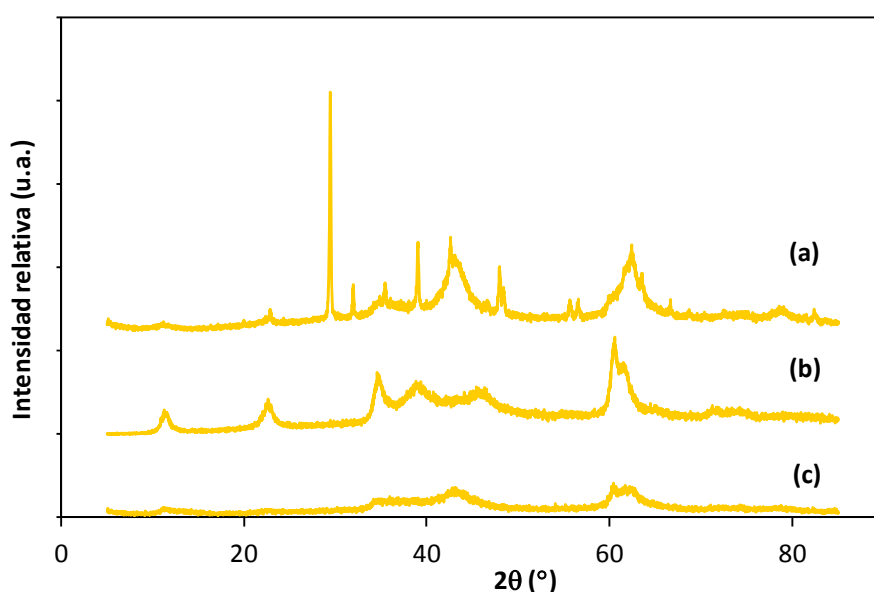


Fig. 4.4: Diffractogramas obtenidos por DRX para los materiales: (a) Mg-Al; (b) Pd/Mg-Al y (c) Pd/Mg-Al (iso).

De forma general, la presencia de Pd provoca un desplazamiento de las fases existentes (sin introducir ninguna nueva) hacia ángulos ligeramente menores, con un desplazamiento de aproximadamente de cinco grados. Esto es debido a que entre materiales con morfología laminar (como es el caso), el agua se puede introducir entre las láminas, aumentando la distancia entre éstas. De esta forma y teniendo en cuenta la ley de Bragg, $\text{sen}\theta/d = \text{cte.}$, un aumento de la distancia produce un descenso en el ángulo de refracción.

Finalmente, relativo a los óxidos de Ca-Zr (Fig. 4.5), destaca que el aspecto general es mucho menos definido, denotando una menor cristalinidad respecto a los anteriores. La causa de este aspecto amorfo es debida a la presencia del calcio, elemento que dificulta la formación de

fases cristalinas. Además, el método de síntesis sólido-gel puede afectar a la estructura final: si alguno de los precursores es una sal soluble (en este caso el nitrato cálcico) se producen fuertes interacciones que dan lugar a fases menos cristalinas que los procedimientos por co-precipitación. Por tanto, una mayor relación Ca/Zr en el óxido misto provoca una menor cristalinidad del sólido.

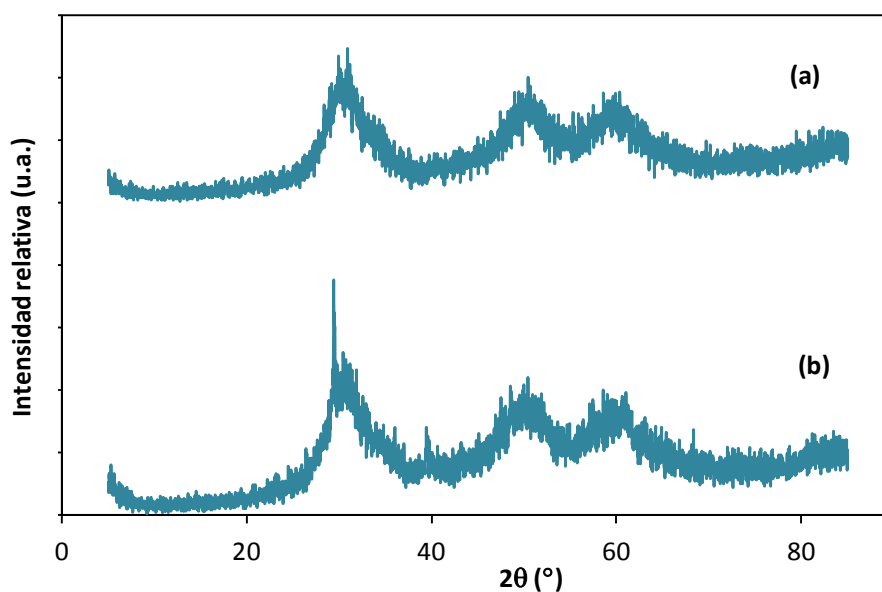


Fig. 4.5: Diffractogramas obtenidos por DRX para los materiales: (a) Ca-Zr; (b) Pd/Ca-Zr.

Este hecho ha sido previamente estudiado y en la bibliografía se recoge el valor de 0.5 como el mínimo que ha de alcanzar la relación Ca/Zr para poder apreciar los primeros signos de fases cristalinas del calcio [Liu et al., 2009]. En este caso, los picos observados se corresponden con los mayoritarios de la fase cristalina ZrO_2 tetragonal, con $2\theta = 30, 49$ y 59° .

Para completar los resultados anteriores, los catalizadores bifuncionales se han sometido a un análisis más exhaustivo en el rango $2\theta = 35^\circ - 47^\circ$ a una velocidad de barrido 10 veces menor. Con este segundo análisis se pretende identificar las posibles fases cristalinas del Pd, pudiendo determinar el tamaño medio de cristalita del metal con buena precisión para cristalitas mayores de 2 nm [Pinna, 2001]. En el caso del Pd/Ca-Zr, la baja cristalinidad de la muestra dificultó la identificación del pico, mientras que los otros catalizadores mostraron un pico a $2\theta = 40^\circ$, correspondiente al plano cristalográfico (111) del paladio. Aplicando la ley de Scherrer, a partir de la altura y el ancho de mitad de pico, se puede determinar la dispersión metálica y el tamaño de cristalita de paladio. Los resultados obtenidos se corroboraron con las técnicas

específicas de determinación de dispersión metálica que se muestran a continuación: quimisorción y TEM. Para facilitar la comparación de los resultados obtenidos, se muestran el resumen conjunto de resultados (Tabla 4.2).

4.2.3. DISPERSIÓN METÁLICA

Para analizar el tamaño de cristalita de la especie metálica de los catalizadores impregnados con paladio, así como el grado de dispersión del metal sobre el soporte se han realizado, asimismo, análisis de quimisorción de hidrógeno y de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

4.2.3.1. QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO

Para el análisis de cristalitas de paladio, el adsorbato más adecuado es el hidrógeno, el cual tiene una estequiometría 1:1 de adsorción sobre dicho metal [Benson et al., 1973]. La temperatura de análisis (100 °C) ha de ser lo suficientemente elevada para evitar la formación de hidruros. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2, dentro del apartado de microscopía electrónica, para facilitar la comparación de los resultados obtenidos por diversas técnicas de caracterización.

4.2.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Los datos de dispersión obtenidos mediante XRD y quimisorción fueron corroborados mediante análisis TEM. En la Fig. 4.6 se muestran algunas de las micrografías más representativas obtenidas para cada material.

En general, se observa que el paladio se presenta en forma de cristalitas hemiesféricas dispersas de forma aleatoria sobre todo el soporte óxido. La disposición amorfa del Pd/Ca-Zr queda patente; por el contrario, las cristalitas son perfectamente identificables en los otros dos catalizadores. Éstas y otras micrografías se han utilizado para contabilizar aproximadamente 100 nanopartículas de paladio, para poder determinar la dispersión metálica y el tamaño de cristalita. Esta falta de cristalinidad del Pd/Ca-Zr impide el recuento de partículas homogéneas necesario para determinar la dispersión metálica de este catalizador. De igual forma, el catalizador Pd/Mg-Al(iso) no presenta una cristalinidad suficiente como para discriminar las partículas individuales. Tal y como se muestra en la Fig. 4.6, las micrografías obtenidas muestran zonas de elevada densidad donde se almacena principalmente el óxido

mixto y en el que parece distinguirse zonas más oscuras que se corresponderían con las cristalitas de paladio. Sin embargo, esta identificación no es suficientemente clara como para determinar la dispersión. Los resultados obtenidos mediante TEM, así como un resumen de los obtenidos con las otras técnicas se muestran en la Tabla 4.2.

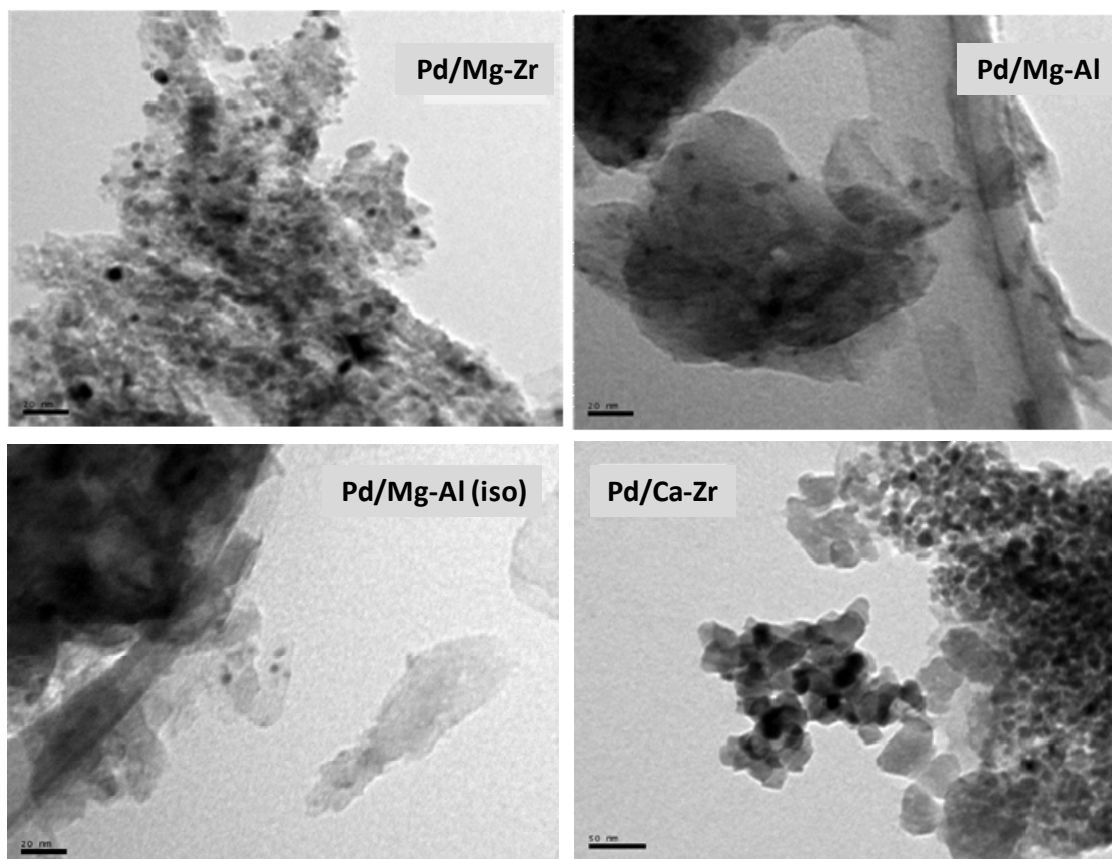


Fig. 4.6: Micrografías representativas de la morfología de los catalizadores Pd/Mg-Zr, Pd/Mg-Al, Pd/Mg-Al(iso) y Pd/Ca-Zr.

Tabla 4.2: Resultados de dispersión metálica y tamaño de cristalita obtenidos mediante XRD, quimisorción de H₂ y TEM.

CATALIZADOR	XRD		Quimisorción H ₂		TEM	
	D (%)	d (nm)	D (%)	d (nm)	D (%)	d (nm)
Pd/Mg-Zr	50	2.2	61.1	1.8	38.6	3.0
Pd/Mg-Al	23.4	4.7	21.2	5.2	22.0	5.0
Pd/Mg-Al (iso)	-	-	9.0	12	-	-
Pd/Ca-Zr	-	-	61.9	1.8	-	-

Como se puede observar en la Tabla 4.2, los valores de dispersión obtenidos para el Pd/Mg-Zr muestran una muy buena dispersión de las cristalitas metálicas, mientras que los valores obtenidos en el caso del Pd/Mg-Al no son tan buenos. Destaca que el tamaño de cristallita obtenido por el método de impregnación por punto isoelectrico es sensiblemente peor que el obtenido por impregnación seca. Por tanto, en este aspecto, el método de impregnación por punto isoelectrico no parece ofrecer claras ventajas sobre la impregnación seca.

4.2.4. COMPOSICIÓN QUÍMICA GLOBAL Y SUPERFICIAL

Se ha recurrido a análisis de ICP-MS y XPS para corroborar si la composición porcentual esperada para cada catalizador se corresponde con la obtenida en la práctica. Los análisis de composición global indican la fiabilidad de los métodos de síntesis de los óxidos mixtos, especialmente la efectividad del proceso de precipitación de las sales al elevar el pH a 10. Además, se puede observar si el porcentaje metálico esperado coincide con el obtenido por la impregnación (en principio deberían ser valores muy próximos porque en el método de impregnación seca no hay pérdida de materia). Por el contrario, el análisis superficial ofrece una lectura más relacionada con la actividad catalítica, ya que ésta viene determinada por los átomos expuestos superficialmente. Mediante XPS se puede obtener la relación entre los óxidos superficiales que puede coincidir con la global o indicar una distribución heterogénea.

4.2.4.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA GLOBAL: ANÁLISIS ICP-MS

Los resultados obtenidos tras disolver las muestras de los catalizadores y someterlas a análisis de ICP-MS muestran una distribución muy distinta entre los diferentes materiales. El Mg-Zr presenta un gran exceso de magnesio, lo cual es acorde con los porcentajes teóricos. Por el contrario, la concentración de aluminio en el Mg-Al es mayor que la esperada. El catalizador Ca-Zr presenta una concentración mucho más equilibrada entre ambos metales. Los datos de los porcentajes metálicos se resumen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: *Porcentaje másico de los diferentes elementos existentes en los óxidos mixtos.*

Catalizador	% Mg	% Zr	% Al	% Ca
Mg-Zr	62.9	14.0	-	-
Mg-Al	15.6	-	59.4	-
Ca-Zr	-	13.2	-	16.5

Dado que la impregnación no implica ninguna disolución de la muestra, no es posible una pérdida de material, por lo que los catalizadores con paladio tienen que presentar la misma composición. En los tres casos, la concentración de paladio se encuentra entre el 1.8 y el 1.93 %, indicando una buena impregnación.

4.2.4.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL: ANÁLISIS XPS

Tal y como se comentó anteriormente, los análisis de concentración de metales superficiales se han llevado a cabo mediante análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. En estos casos, la impregnación del paladio sí puede modificar los resultados ya que, si bien no implica pérdida global de masa, puede alterar la composición superficial. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Porcentaje másico de los diferentes elementos existentes en los catalizadores con y sin paladio

Catalizador	% Mg	% Zr	% Al	% Ca	% O
Mg-Zr	41.0	0.4	-	-	58.6
Pd/Mg-Zr	41.8	0.6	-	-	47.6
Mg-Al	24.9	-	15.6	-	59.5
Pd/Mg-Al	26.4	-	24.3	-	40.8
Ca-Zr	-	27.5	-	20.7	51.9
Pd/Ca-Zr	-	24.3	-	19.5	50.3

La principal conclusión de estos resultados es la diferencia existente entre los catalizadores de Mg-Zr y el resto de materiales. En los primeros, existe una gran predominancia del Mg en la superficie, tanto con como sin metal. Por el contrario, el resto de catalizadores tienen una relación próxima al 1:1 entre ambos metales.

Además de estos datos, mediante la técnica XPS se puede obtener una visión general de la fuerza básica de los materiales, analizando el pico O1s, tal y como se muestra en la Fig. 4.7.

En todos los casos se observa un desplazamiento de los picos hacia energías de enlace menores, indicando una basicidad global ligeramente más fuerte que en los óxidos mixtos originales. Según los espectros obtenidos, el orden de basicidad sería el siguiente:

Ca-Zr (528.0 eV) > Pd/Mg-Zr (528.6 eV) > Pd/Ca-Zr (528.7 eV) > Pd/Mg-Al (528.8 eV) > Mg-Zr (529.0 eV) > Mg-Al (530.0 eV).

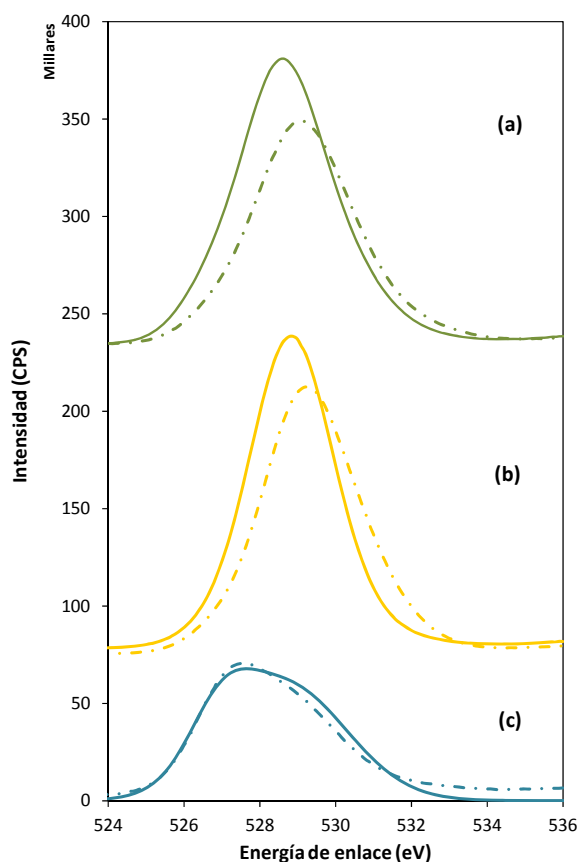


Fig. 4.7: Espectros XPS correspondientes al pico O1s de los materiales con y sin paladio (líneas continuas y discontinuas, respectivamente). Datos relativos a: (a) Mg-Zr; (b) Mg-Al; (c) Ca-Zr.

La diferencia es, en todos los casos, mínima, por lo que la actividad catalítica va a estar más influenciada, previsiblemente, por la distribución de esa basicidad (resultados de TPD-CO₂) que por este dato.

4.2.5. ESTUDIO DE LA ACIDEZ/BASICIDAD DE LOS CATALIZADORES

4.2.5.1. ESTUDIO DE LA BASICIDAD: TPD-CO₂

La basicidad de estos materiales se ha estudiado mediante un ensayo de adsorción-desorción de CO₂ con un gradiente de temperatura. Mediante estos análisis se obtiene información acerca de la fuerza de los centros básicos (a mayor temperatura de desorción, mayor fuerza) y de la cantidad de centros, mediante el calibrado del área de los picos obtenidos. Como

resultado de los análisis de CO₂ emitido por cada muestra a medida que la temperatura aumentaba, se obtuvieron los perfiles que se muestran en la Fig. 4.8. La señal obtenida es, en realidad, la suma de la contribución de varios picos, correspondientes a varios tipos de centros básicos. Para poder analizarlos y compararlos, se llevó a cabo la deconvolución de la envolvente, utilizando para ello el programa de análisis de datos *OriginPro 8* y considerando que los picos obtenidos son todos del tipo gaussiano (suposición habitual en este tipo de deconvoluciones). Se dieron por buenas las deconvoluciones que presentan un coeficiente de correspondencia de, al menos, 0.99. La deconvolución se ha utilizado, además de para los TPD-CO₂, para los TPD-NH₃ y los TPO.

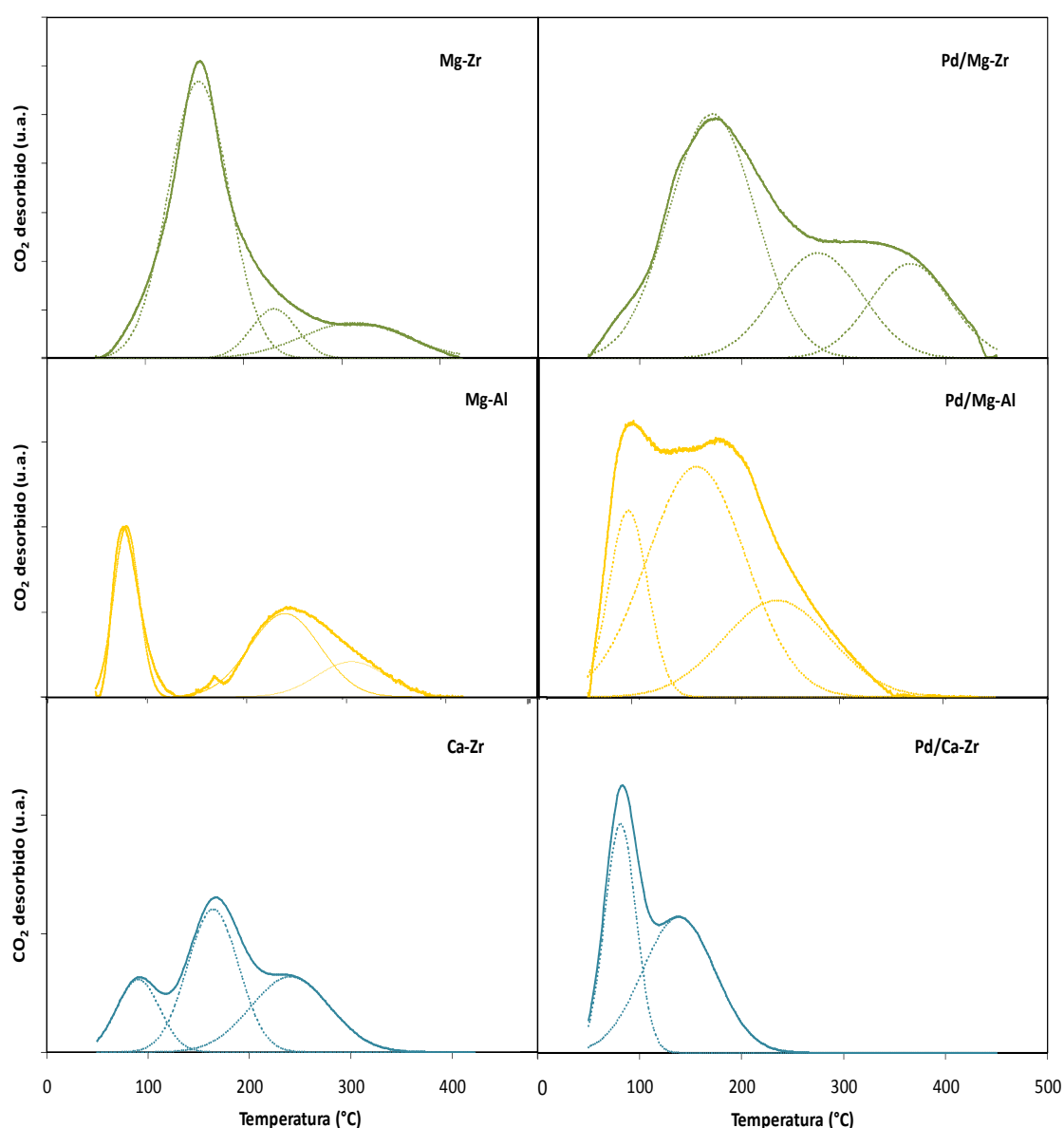


Fig. 4.8: Perfiles obtenidos por análisis de TPO-CO₂ obtenidos con cada material y sus deconvoluciones.

Como se observa en la Fig. 4.8, en todos los casos se obtuvieron tres picos, correspondientes a tres centros básicos distintos. La fuerza de estos centros viene determinada por la temperatura de desorción. El área de los picos indica la concentración de centros básicos de una determinada fortaleza. Esta cantidad, con ayuda de un calibrado de la señal de CO₂, se puede expresar como moles de CO₂ por unidad de superficie o masa. Además, experimentos realizados mediante FTIR, permiten correlacionar la distribución de los centros básicos con el tipo de centro básico que representa, pudiendo distinguirse cuatro tipos de centros, que representan cuatro posibles interacciones compuesto-superficie del catalizador [León et al., 2010]. En la Tabla 4.5 se muestran los distintos tipos de centros, así como su temperatura de desorción y la interacción con la molécula de CO₂.

Tabla 4.5: Clasificación de los centros básicos [Cosimo et al., 2005]

T ^a (°C)	0 - 100	100 – 200	200 – 300	> 300
Tipo de centro	Bicarbonatos	Carbonatos bidentados puente	Carbonatos bidentados quelato	Carbonatos monodentados
Esquema				

Consecuentemente, de la integración de las señales obtenidas se pueden obtener densidades de centros básicos presentes en cada catalizador, por unidad de masa o superficie específica.

En la Tabla 4.6 se puede observar que los resultados referidos por unidad de masa presentan una gran variación. Los valores obtenidos para los óxidos Mg-Al y Mg-Zr (y sus derivados bifuncionales) tienen una concentración similar entre ellos, con predominancia de los centros de fuerza media (bidentados). Por el contrario, los materiales de Ca-Zr presentan una concentración sensiblemente menor, con mayor porcentaje de centros débiles (bicarbonatos). Sin embargo, los datos referidos a unidad de superficie muestran unos resultados mucho más homogéneos y con ligeras variaciones en el orden siendo, en este caso, el Mg-Zr el catalizador de mayor densidad básica, principalmente de tipo bidentado.

Tabla 4.6: Centros básicos de los catalizadores Mg-Al, Mg-Zr y Ca-Zr y sus correspondientes catalizadores bifuncionales, expresados por unidad de masa o superficie específica.

Catalizador	Tipo	T ^a , °C	μmol/g	S _{BET}	μmol/m ²
Mg-Al	Bicarbonatos	80	59.10		0.35
	Bidentados	245	79.37	168	0.47
	Monodentados	307	33.45		0.19
	Total		171.93	Total	1.00
Pd/Mg-Al	Bicarbonatos	89	17.14		0.07
	Bidentados	156	54.31	242	0.22
	Monodentados	235	25.00		0.10
	Total		96.45	Total	0.40
Pd/Mg-Al (iso)	Bicarbonatos	93	22.84		0.14
	Bidentados	143	64.41	162	0.39
		204	44.6		0.27
	Total		131.85	Total	0.81
Mg-Zr	Bidentados	154	21.63		0.27
		231	99.61	78	1.27
	Monodentados	312	13.34		0.17
	Total		134.18	Total	1.72
Pd/Mg-Zr	Bidentados	171	56.75		0.56
		275	20.24	101	0.20
	Monodentados	365	25		0.24
	Total		102.00	Total	1.00
Ca-Zr	Bicarbonatos	90	15.6938		0.1006
	Bidentados	164	12.7323	156	0.0816
		240	6.5071		0.0417
	Total		34.9332	Total	0.2239
Pd/Ca-Zr	Bicarbonatos	81	17.5		0.1
	Bidentados	138	24.43	184	0.13
	Total		41.93	Total	0.23

4.2.5.2. ESTUDIO DE LA ACIDEZ: TPD-NH₃

La acidez de los materiales se ha estudiado mediante un ensayo de desorción de NH₃ a temperatura programada. En este caso, el pretratamiento a temperatura moderadamente

elevada (450 °C) es necesario para eliminar el agua, evitando así posibles interferencias en el espectrómetro de masas, dada la proximidad de las masas del agua y el amoniac. Los espectros obtenidos se muestran en la Fig. 4.9.

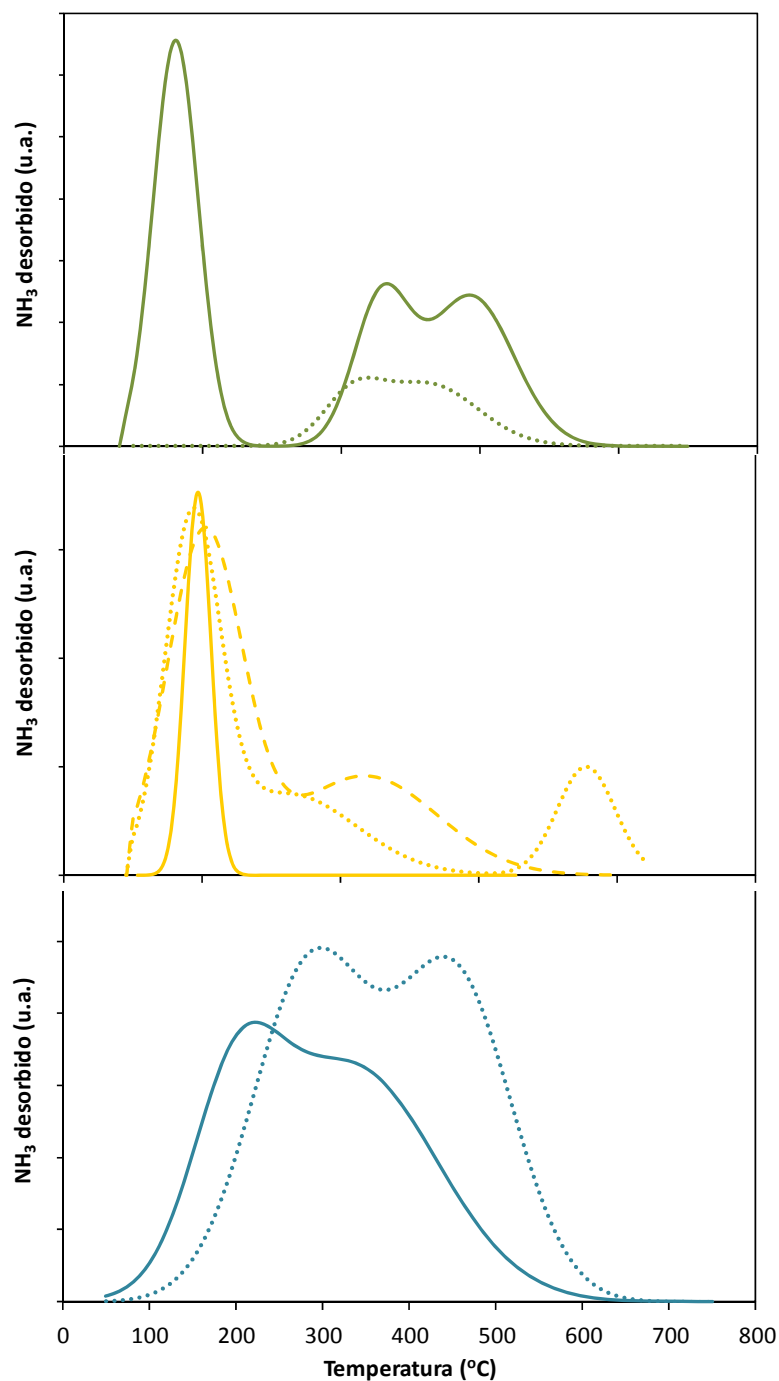


Fig. 4.9: Espectros obtenidos en el análisis TPD-NH₃ de los óxidos mixtos (línea continua) y los catalizadores bifuncionales (líneas punteadas). Mg-Zr (verde); Mg-Al (amarillo); Ca-Zr (azul).

Mediante el consiguiente calibrado, las señales obtenidas se pueden transformar en densidad de centros ácidos, obteniéndose la distribución que se muestra en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7: Centros ácidos de los catalizadores Mg-Al, Mg-Zr y Ca-Zr y sus correspondientes catalizadores bifuncionales, expresados por unidad de masa o superficie específica.

Catalizador	Tipo	T ^a , °C	μmol/g	S _{BET}	μmol/m ²
Mg-Al	Fisisorbido	97	0.08	168	13.9
	Total		0.08	Total	13.9
Pd/Mg-Al	Fisisorbido	93	0.04		9.7
	Lewis	162	0.001	242	53.4
		377	0.22		
	Total		0.26	Total	63.2
Pd/Mg-Al (iso)	Lewis	108	0.003	162	0.5
		241	0.02		3.2
	Total		0.02	Total	3.7
	Mg-Zr	Fisisorbidos	80	0.8	
Lewis		229	0.4	78	73.6
		293	0.5		
Total			1.7	Total	135.9
Pd/Mg-Zr	Lewis	208	0.01	101	1
		260	0.02		2
	Total		0.03	Total	3
Ca-Zr	Fisisorbido	200	0.002	156	0.30
	Lewis	335	0.005		0.80
	Total		0.007	Total	1.1
Pd/Ca-Zr	Lewis	287	0.004	184	0.7
	Fuertes	452	0.003		0.5
	Total		0.007	Total	1.2

4.3. ESTUDIOS DE REACCIÓN: CONDENSACIÓN E HIDROGENACIÓN EN UNA ETAPA

Siguiendo la metodología de trabajo del Prof. Dumesic, se llevaron a cabo ensayos de reacción completa (fase de condensación aldólica y posterior hidrogenación parcial) con los distintos catalizadores bifuncionales (impregnados con paladio) a fin de determinar cuál presenta mejor comportamiento y estudiar las variables de reacción susceptibles de optimización. Para

facilitar las comparaciones, se han mantenido las condiciones de operación utilizadas por Dumesic en sus trabajos [Barret, 2006].

La fase de condensación se llevó a cabo a 53 °C y 10 bares de atmósfera inerte (N₂), con una agitación constante de 1000 rpm. La fase de condensación dura 24 horas y el reactor se alimenta con 250 mL de disolución acuosa con un 5 % de concentración de productos orgánicos y relación 1:1 entre los reactivos, lo que se traduce en 6 mL de acetona y 6.7 mL de furfural. En todos los casos se introducen 2 gramos de catalizador.

La fase de hidrogenación se inicia elevando la temperatura a 120 °C, con una presión de hidrógeno de 45 bares. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, la presión se eleva a 55 bares, a los que se mantendrá durante las 24 horas de reacción. Las condiciones de agitación no varían y la reacción comienza sobre la disolución obtenida en la fase anterior, sin introducir ninguna modificación.

Para el análisis se obtuvieron muestras a diferentes tiempos a lo largo de ambas fases y se sometieron a una extracción en éter, para poder llevar a cabo su análisis por cromatografía de gases. El disolvente utilizado también fue elegido en base a la revisión bibliográfica [Barret, 2006]. La relación volumétrica entre la muestra y el disolvente de extracción es de 1:1. Las muestras que se recogen tienen un volumen variable de entre 1 y 1.2 mL, por lo que se puede suponer que los efectos de disminución del volumen total de reacción son despreciables.

En la toma de muestra del reactor se colocó un filtro, de forma que se puede garantizar que los sólidos permanecen en el reactor durante toda la reacción. Aún así, la fase superior de la extracción se recoge con una jeringuilla a la que se le acopla un filtro que retiene todas las partículas de tamaño igual o mayor de 1 µm. De esta forma, se evitan posibles partículas del catalizador en el cromatógrafo que puedan dañar la jeringuilla de inyección o acumularse en la columna.

4.3.1. ESTUDIOS DE REACCIÓN CON ÓXIDOS MIXTOS

El perfil de concentraciones obtenido concuerda con el referenciado en la bibliografía [Dumesic et al., 2006] para el Pd/Mg-Zr. El furfural reacciona con la acetona para formar el primer producto de condensación (furfurildeneacetona), identificado como C8. El C8 aún posee capacidad de condensación, por lo reacciona con otra molécula de furfural, dando lugar al segundo producto de condensación (1,5-bis(2-furanil)-1,4-pentadien-3-one), identificado como C13. Estos productos sufren hidrogenación en la segunda etapa de reacción, dando lugar

a los derivados correspondientes. Estos aductos deberían sufrir reacciones de rupturas de ciclos y pérdidas de oxígenos (deshidratación combinada con hidrogenación) para transformarse en los alcanos correspondientes; octano y tridencano, con propiedades análogas al diesel mineral. El mecanismo de la reacción se resume en el esquema de la Fig. 4.10.

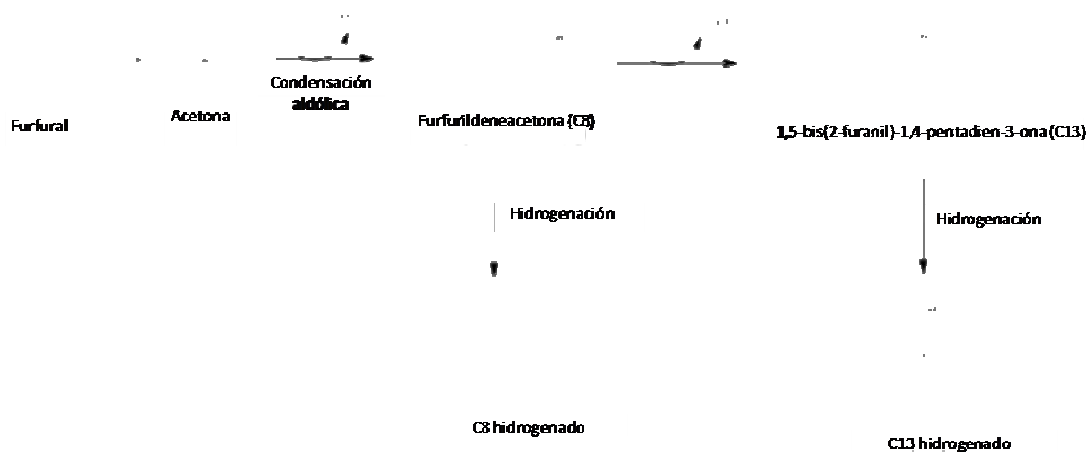


Fig. 4.10: Mecanismo de reacción de condensación aldólica e hidrogenación del furfural y la acetona.

En la Fig. 4.11 se observa la evolución del furfural para los distintos catalizadores bifuncionales probados. El perfil obtenido fue análogo en todos los casos, tanto para la evolución de la conversión de los reactivos como para el resto de parámetros de seguimiento de la reacción. Se marca con una línea vertical el paso de la fase de condensación a la de hidrogenación.

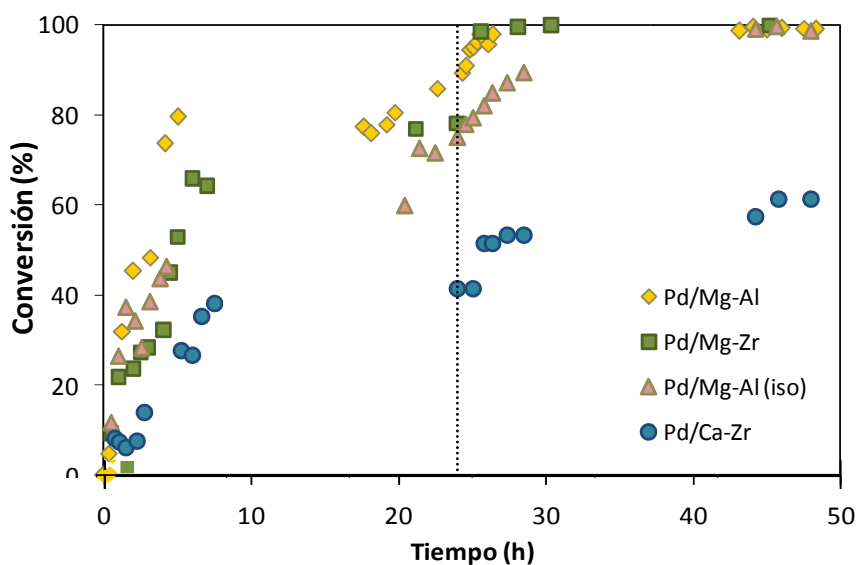


Fig. 4.11: Evolución de la conversión de furfural con el tiempo para los diferentes catalizadores

Como se observa en la Fig. 4.11, en la etapa de condensación, el catalizador Pd/Mg-Al muestra el mejor comportamiento en términos de conversión de furfural, obteniéndose valores ligeramente superiores a los de Pd/Mg-Zr y Pd/Mg-Al(iso). Sin embargo, al comenzar la etapa de hidrogenación, el comportamiento de los tres catalizadores se iguala, desapareciendo las diferencias anteriores. Por el contrario, el catalizador Pd/Ca-Zr presenta una actividad sensiblemente menor en ambas etapas; más acusado, si cabe, en la etapa de hidrogenación. El seguimiento de las concentraciones de los productos da lugar a la Fig. 4.12. En ella se puede ver que la concentración del producto C13 es prácticamente nula hasta el comienzo de la hidrogenación.

Existen varias razones que pueden justificar estos perfiles:

1. Por un lado, es lógico que el C13 tenga una evolución retrasada en comparación con el C8, ya que la formación del C13 requiere que el C8 esté previamente formado (precursor).
2. Teniendo en cuenta que la hidrogenación se lleva a cabo a 120 °C y la condensación a 50 °C, los perfiles obtenidos pueden tener relación con un efecto térmico, según el cual al mantener los centros activos de condensación en la fase de hidrogenación, la condensación se acelera en esta segunda etapa.
3. Por otro lado, se pueden estar evidenciando problemas de solubilidad de los compuestos condensados, que sólo se hacen visibles tras ser hidrogenados.

Para analizar la reacción de forma global, uno de los parámetros con mayor interés es la selectividad. Los análisis de las reacciones y las conclusiones que de ellos se deriven se basarán, fundamentalmente, en este parámetro. Los perfiles obtenidos se muestran en la Fig. 4.13, expresando las selectividades a cada uno de los compuestos en función de las unidades de carbono presentes en cada molécula según las siguientes Ecs. 4.2-4.3.

$$\varphi_{C8} \% = \frac{8 \cdot \text{mol C8}}{5 \cdot \text{mol C5}_{t=0} + 3 \cdot \text{mol C3}_{t=0}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 4.2}$$

$$\varphi_{C13} \% = \frac{13 \cdot \text{mol C13}}{5 \cdot \text{mol C5}_{t=0} + 3 \cdot \text{mol C3}_{t=0}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 4.3}$$

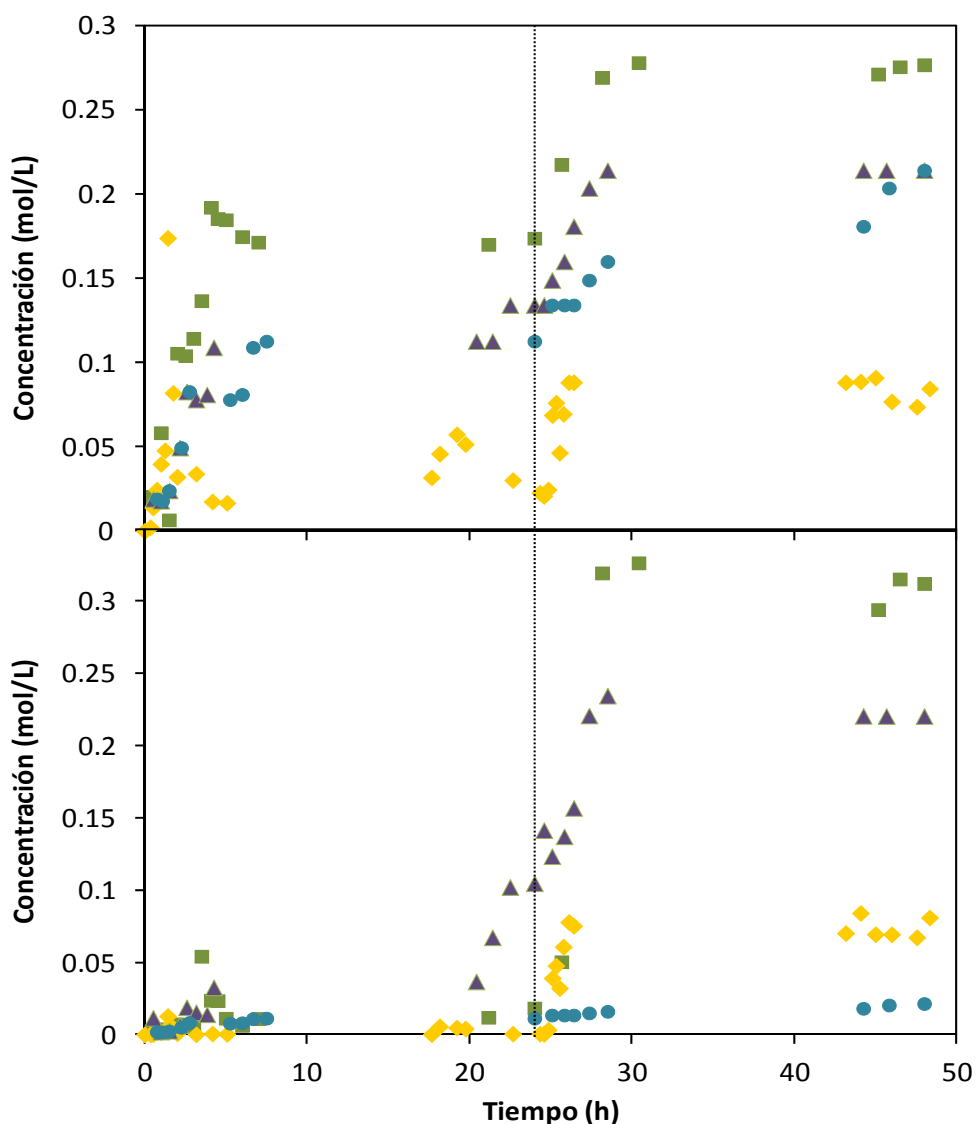


Fig. 4.12: Evolución de las concentraciones de C8 y C13 en función del catalizador utilizado: Pd/MgZr (verde); Pd/MgAl (amarillo); Pd/MgAl(iso (morado); Pd/CaZr (azul).

En la Fig. 4.13 se observa que la selectividad al primer aducto (C8) es sistemáticamente mayor durante la fase de condensación que la del C13, mientras que el C13 aumenta considerablemente durante la etapa de hidrogenación. Esto puede indicar que la condensación continua durante la fase de hidrogenación, o que una importante fracción del C13 no es detectada durante la condensación, haciéndose visible durante la fase de hidrogenación. Esta posibilidad introduce una posible imperfección en el método analítico: los mismos perfiles pueden ser obtenidos en el caso de que la solubilidad limitada sea la de los condensados en el disolvente orgánico utilizado para la extracción y análisis (éter). Si esto ocurre, los datos de conversión, selectividad y balances al carbono estarían falseados durante el periodo de la

condensación, mostrando valores menores que los reales. El aumento de la solubilidad de los productos una vez hidrogenados haría que los resultados obtenidos durante la hidrogenación fueran más fiables. En este caso, el problema sería metodológico y se resolvería modificando el procedimiento de análisis.

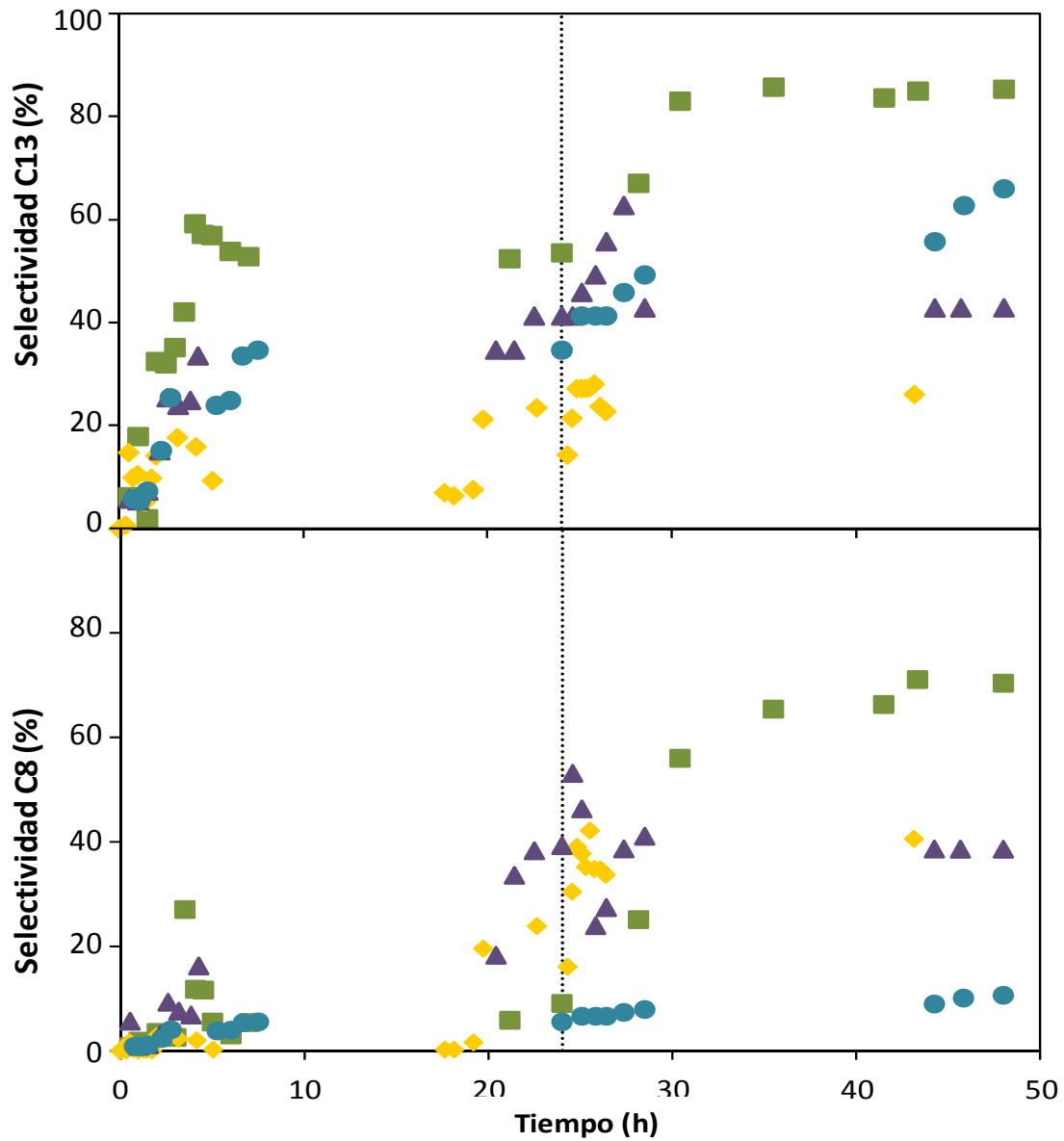


Fig. 4.13: Evolución de las selectividades de C8 y C13 en la reacción de condensación-hidrogenación de furfural y acetona con los catalizadores: Pd/Mg-Zr (■); Pd/Mg-Al (◆); Pd/Mg-Al(iso) (▲); Pd/Ca-Zr (●).

Para comprobar cuál de las dos opciones es la causa real del cambio en los perfiles, se llevó a cabo la reacción completa (ambas fases) a la misma temperatura (75 °C). Los resultados obtenidos revelaron los mismos saltos en los perfiles, con un aumento de las conversiones iniciales, pero manteniendo la discontinuidad entre la condensación e hidrogenación. Consecuentemente, el efecto térmico puede ser descartado y los datos obtenidos en la etapa de condensación no son reales. Durante la fase de condensación, se aprecia una elevada conversión de los reactivos, pero esta conversión no se traduce en selectividades altas del C8 y C13. Por tanto, sólo se pueden considerar reales las selectividades obtenidas en los análisis de los últimos puntos de reacción.

La validez de la hipótesis anterior es corroborada haciendo un balance al carbono, que permite determinar el porcentaje de materia que está siendo analizado y discernir si es un porcentaje representativo o no. El balance al carbono se calculó según la ecuación 4.4.

$$\% C = \frac{3 \cdot \text{mol } C_3 + 5 \cdot \text{mol } C_5 + 8 \cdot \text{mol } C_8 + 13 \cdot \text{mol } C_{13}}{3 \cdot \text{mol } C_{3_0} + 5 \cdot \text{mol } C_{5_0}} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 4.14.

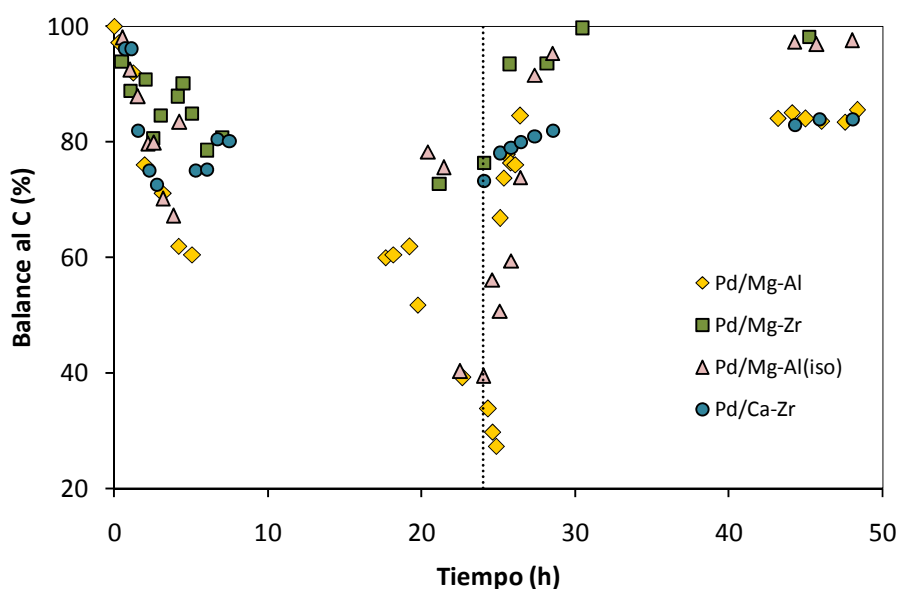


Fig. 4.14: Evolución del balance al carbono durante las reacciones de condensación e hidrogenación

En todos los casos destaca el notable cambio en los perfiles que se observa en torno a las 24 horas de reacción, momento en el que se pasa de la fase de aldolización a la de

hidrogenación. A medida que avanza la fase de condensación, los balances al carbono descienden, principalmente en las reacciones catalizadas por Pd/Mg-Al y Pd/Mg-Al(iso). Este descenso llega a alcanzar valores inferiores al 40 %, por lo que los valores de selectividad a estos tiempos no se puedan considerar válidos. Tras modificar las condiciones de reacción para comenzar la fase de hidrogenación, los balances al carbono se recuperan, consiguiendo retomar valores superiores al 80 %, alcanzándose casi el 100 % en los casos de Pd/Mg-Zr y Pd/Mg-Al(iso). El 20 % restante cuando se utiliza Pd/Mg-Al y Pd/Ca-Zr indica que hay otros subproductos que no se están teniendo en cuenta en los análisis mostrados. La posible existencia de subproductos puede ser debida a reacciones de autocondensación de acetona (produciendo óxido de mesitilo) o a la formación de productos pesados que se depositan sobre la superficie del catalizador. Las reacciones secundarias se analizarán en profundidad posteriormente.

4.3.2. ESTUDIOS DE REACCIÓN CON CATALIZADORES ORGÁNICOS

Según el mecanismo general de la reacción de condensación aldólica, la reacción necesita un catalizador básico para ser llevada a cabo. Además de en los óxidos mixtos de alcalinotérreos (materiales inorgánicos), este tipo de centros se encuentran en otro tipo de materiales de naturaleza orgánica, como pueden ser los carbonosos dopados con grupos nitrogenados.

Los nanotubos de carbono (CNT) son una forma alotrópica del carbono formada por láminas de grafito enrolladas sobre sí mismos resultando tubos de distinto diámetro (del orden de los nanómetros) y geometría interna, tal y como se muestra en la Fig. 4.15.

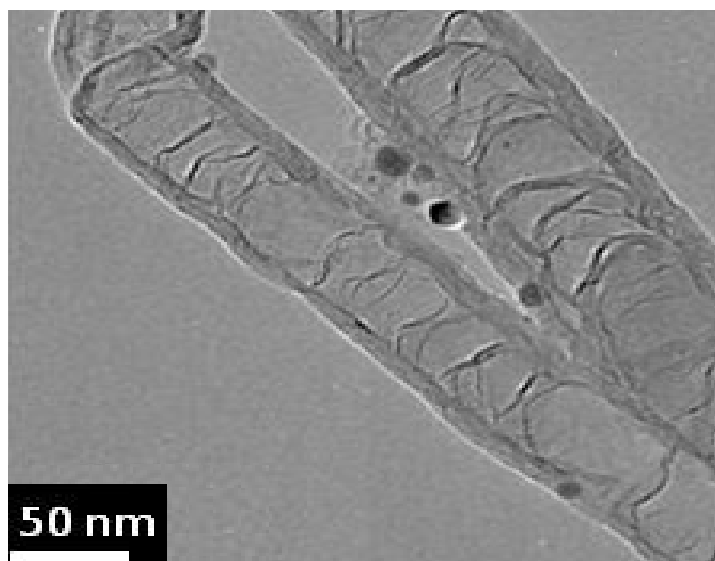


Fig. 4.15: Micrografía típica de un CNT obtenida por TEM.

Estos materiales han sido utilizados en numerosas reacciones catalíticas [Serp et al., 2003]. Además de otorgar un soporte de una elevada superficie específica (facilitando la dispersión de las fases activas), las propiedades de los CNT pueden ser adaptadas incorporando heteroátomos en sus estructuras. La incorporación de átomos de nitrógeno adsorbidos (N-CNT) permite incrementar la basicidad de estos materiales [Arrigo et al., 2010].

Para la preparación de este material se utilizó la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) impregnada al 5 % en gel de sílice (Kiesegel 60, Fluka) como precursor. Tras la impregnación, el Ni/SiO_2 obtenido fue secado durante 24 horas a 100 °C en flujo de aire. El Ni/SiO_2 así obtenido fue utilizado como catalizador para la síntesis de los N-CNT, llevada a cabo mediante la técnica de deposición catalítica en fase vapor (CVD) de acetonitrilo, siguiendo el procedimiento desarrollado por el grupo de A. Guerrero-Ruiz [Pérez-Caberto et al., 2003]. Las muestras secas de Ni/SiO_2 fueron sometidas a un flujo de H_2/N_2 ($50/700 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$) incrementando la temperatura desde la ambiental hasta 900 °C a razón de 10 °C/min. La mezcla de reacción fue saturada en acetonitrilo a 12 °C y mantenida a 900 °C durante 4 horas. Tras las 4 horas, el flujo de N_2 se mantiene durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente. El material obtenido se lavó con HF y agua destilada hasta pH neutro y se introdujo en un horno a vacío a 120 °C durante 10 horas. El paladio fue añadido mediante el método de impregnación seca, especificado anteriormente.

El catalizador obtenido tiene un área específica de $325 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de mesoporos de $0.29 \text{ cm}^3/\text{g}$ y está formado por tubos de diámetro externo e interno de 112 y 74 nm, respectivamente (datos obtenidos por fisisorción de N_2 y TEM, respectivamente). La basicidad de estos materiales está condicionada por la naturaleza de las diferentes especies nitrogenadas superficiales y sus interacciones con los átomos de sus alrededores [Dommele et al., 2009]. En concreto, el carácter básico de los N-CNT es atribuida, principalmente, a la presencia de nitrógenos piridínicos, localizados en las irregularidades de los bordes de las capas gráficas [Dommele et al., 2006; Burg et al., 2002]. La relevancia del resto de interacciones con el nitrógeno (nitrógeno cuaternario, nitrógeno pirrolítico o nitrógeno piridínico oxidado), si bien está menos estudiada, es prácticamente despreciable. La basicidad de este material fue analizada mediante XPS, obteniendo una distribución de 32 % de nitrógeno piridínico; 46 % de nitrógeno pirrolítico; 12 % de nitrógeno cuaternario y 11 % de nitrógeno oxidado.

La actividad catalítica de este material ha sido estudiada manteniendo las condiciones de operación pormenorizadas anteriormente, con 24 horas de condensación y 24 horas de

hidrogenación. En la Tabla 4.8 se muestran los resultados obtenidos tras el final de la etapa de condensación e hidrogenación con el catalizador Pd/N-CNT.

Tabla 4.8: Resultados obtenidos con Pd/N-CNT tras 24 horas de condensación y 24 horas de hidrogenación.

	Conv. C3 (%)	Conv. C5 (%)	Select. C8 (%)	Select. C13 (%)	B. C. (%)
24 h Cond.	28.7	44.9	0.4	0.1	65.0
24 h Hidro.	33.9	87.4	0.3	0.1	44.3

Los resultados reflejados en esta tabla reflejan un mal comportamiento de este catalizador, con una considerable conversión pero sin detectar cantidades apreciables de ninguno de los productos, ni en la fase de condensación ni en la de hidrogenación. Además del efecto observado en las condensaciones catalizadas por óxidos mixtos, estos resultados pueden estar también condicionados por una fuerte adsorción de productos y reactivos sobre la superficie del catalizador, fenómeno propio de este tipo de materiales [Díaz et al., 2004] y que explica también los bajos valores del balance al carbono obtenidos en la etapa de hidrogenación.

4.3.3. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO: SELECCIÓN DE DISOLVENTE

Todos los resultados analizados anteriormente, tanto los obtenidos con óxidos mixtos como los obtenidos con los nanotubos, evidencian un problema en el análisis de los compuestos en la fase de condensación, con balances al carbono que descienden hasta cerca del 40 % en muchos casos. Como se comentó anteriormente, una vez descartado el efecto térmico, estos resultados pueden ser debidos a una muy baja solubilidad de los productos condensados o a una mala elección del disolvente orgánico con el que se extraen las muestras para analizar por cromatografía. En este apartado se analiza esta última posibilidad, comprobando los efectos de modificar el disolvente de extracción.

Considerando que los productos a disolver tienen carácter orgánico, es decir, que su solubilidad en agua es muy limitada, la polaridad del disolvente será el factor clave a tener en cuenta. La estructura de los productos implicados se basa, fundamentalmente, en insaturaciones y grupos carbonilos. En ellos, la elevada electronegatividad del oxígeno provoca

una carga parcial positiva sobre el carbono, por lo que se puede considerar que son moléculas con una polaridad considerable.

La polaridad de un disolvente viene determinada por una elevada constante dieléctrica; arbitrariamente, y como punto de referencia, se consideran polares los disolventes con un valor de dicha constante igual o superior a 15. Teniendo en cuenta que el éter tiene un valor relativamente bajo de esta constante, cabe pensar que otros disolventes de mayor constante dieléctrica sean más efectivos en la extracción de los compuestos condensados. En la Tabla 4.9 se recogen algunos de los disolventes más utilizados y su constante dieléctrica.

Tabla 4.9: Constantes dieléctricas de los principales disolventes [Perry, 1998]

Disolvente	Constante dieléctrica	Tipo de disolvente
Hexano	2.0	Disolventes no polares
Benceno	2.3	
Tolueno	2.4	
Éter dietílico	4.3	
Acetato de etilo	6.0	Disolventes polares no próticos
Tetrahidrofurano (THF)	9.1	
Acetona	21.0	
Isopropanol	18.0	Disolventes polares próticos
Etanol	24.0	

Dadas las características de los compuestos a analizar, el éter dietílico puede tener un valor de la constante dieléctrica demasiado bajo, siendo más adecuado un disolvente perteneciente al conjunto de disolventes polares no próticos. Entre estos disolventes se descarta la acetona (por ser un reactivo de la reacción de interés), el THF (por poder interferir con el furfural) y otros usados comúnmente, como el diclorometano o el acetonitrilo (por introducir elementos no presentes en la reacción: Cl y N). De entre el resto de disolventes de este grupo, los mejores resultados de solubilidad se obtuvieron con el acetato de etilo, disolvente con una mayor polaridad que el éter dietílico, por lo que los resultados concuerdan con las previsiones teóricas.

Otro factor a tener en cuenta para la elección del disolvente es que se obtenga una buena separación en el cromatógrafo. En este caso, el acetato de etilo presentó un tiempo de retención adecuado, no coincidiendo con los picos de ninguno de los compuestos. Se obtuvo, además, una ventaja adicional: el tiempo de retención tiene, utilizando las mismas condiciones de operación, una mayor separación con respecto al tiempo de retención de la acetona, pudiendo identificarse con plena seguridad tanto el reactivo, como los productos de autocondensación del mismo (subproductos de la reacción principal).

Tras considerar que el acetato de etilo cumple los requisitos, tanto químicos como prácticos, necesarios para ser un buen disolvente para esta reacción, se realizó un nuevo calibrado, comprobando mediante balances de materia que, en el intervalo de concentraciones utilizado en las reacciones, la solubilidad de los productos fuera la correcta. Las muestras correspondientes a las 24 horas de la etapa de condensación obtenidas con los catalizadores bifuncionales fueron analizadas de nuevo, obteniendo los siguientes resultados, Tabla 4.10.

Tabla 4.10: Resultados obtenidos tras 24 horas de condensación y extracción de muestras con acetato de etilo.

Catalizador	Conv. C3	Conv. C5	Select. C8	Select. C13	B.C.
Pd/Mg-Zr	58 %	74 %	29 %	32 %	86 %
Pd/Mg-Al	41 %	53 %	12 %	4 %	75 %
Pd/Ca-Zr	14 %	39 %	5 %	1 %	78 %
Pd/N-CNT	29 %	40 %	2 %	0.4 %	68 %

Los resultados obtenidos demuestran que los perfiles anteriores estaban condicionados por limitaciones en la extracción de muestras a la fase orgánica. El conseguir un éster que disuelva plenamente estos compuestos permite estudiar de forma independiente la fase de condensación, pudiendo obtener perfiles de concentraciones y selectividades correctos.

4.3.4. IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS

Durante toda la exposición de los resultados, se hace alusión a los productos como C8 y C13. Sin embargo, esta terminología implica una familia de compuestos que tienen en común ese número de átomos de carbono. En todos ellos hay presencia de dobles enlaces y grupos funcionales que pueden dar lugar a numerosos isómeros, ópticos y estructurales.

Para la identificación de los productos de reacción se han combinado, tal y como se indica en el capítulo 2, las técnicas de HPLC, para el fraccionamiento de las muestras en alícuotas que contengan un solo compuesto, y RMN, para identificación de cada compuesto. La identificación no se pudo realizar por GC-MS directamente porque los compuestos utilizados no se encuentran en las librerías.

4.3.4.1. IDENTIFICACIÓN DE LOS C₈

El furfurildeneacetona (C₈) es el producto de la primera condensación de la acetona con el furfural. Se trata de un producto comercial, cuya identificación en el espectro del GC se llevó a cabo por comparación con el patrón. Al analizar el patrón se observaron los mismos dos picos que aparecen en el espectro de las muestras de reacción, que constituyen los isómeros cis y trans de dicha molécula. Por tanto, la identificación de estos productos consiste únicamente en diferenciar estos dos estereoisómeros.

Para diferenciar los estereoisómeros se utiliza el espectro de resonancia correspondiente al núcleo atómico ¹H. Con ayuda del programa de simulación de espectros de resonancia magnética *ChemNMR* se llevó a cabo la estimación de las vibraciones que producirían los isómeros cis y trans del furfurildeneacetona. Se muestran en la Fig. 4.16.

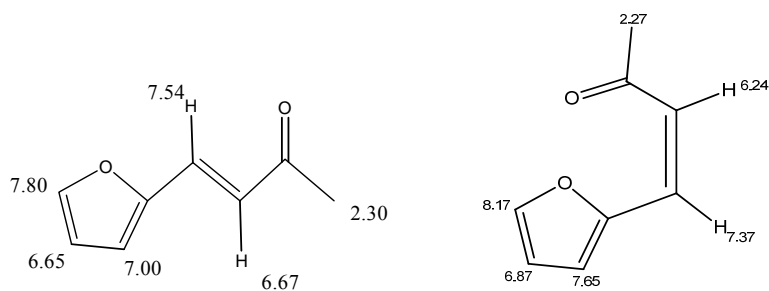


Fig 4.16: Estimación de los desplazamientos químicos para los isómeros cis (a) y trans (b)

La orientación de la molécula entorno al doble enlace modifica levemente el desplazamiento químico de los hidrógenos anexos pero, sobre todo, implica una distancia entre ellos propia de cada isómero. Esta distancia se denomina constante de acoplamiento *J*.

En este caso, los desplazamientos químicos son iguales para ambos isómeros. Hay que tener en cuenta que la simulación se lleva a cabo suponiendo el tetrametilsilano (TMS) como patrón de desplazamiento químico, mientras que en los análisis se utiliza cloroformo deuterado, por lo que pueden aparecer ligeramente desplazados.

Con la misma aplicación se pueden obtener los valores teóricos de las constantes de acoplamiento, para el caso de isómero cis esta constante tiene un valor de 10.9; para el isómero trans, este parámetro vale 15.1. Estos valores también pueden sufrir variaciones con el cambio de disolvente. En la Fig. 4.17 se muestra el espectro de resonancia obtenido para la muestra que contenía el segundo pico de los identificados como C8.

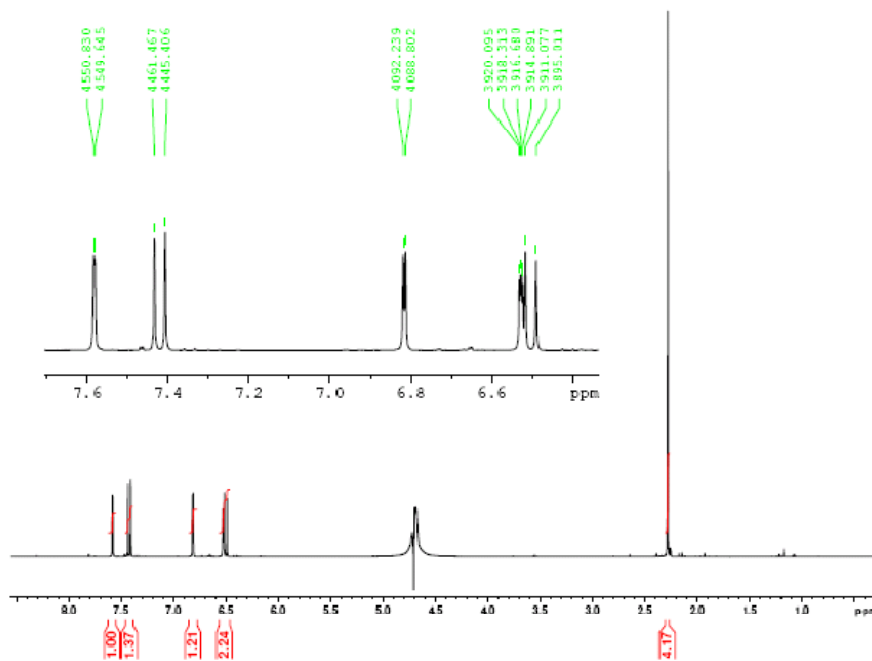


Fig 4.17: Espectro RMN de muestra de C₈

Numéricamente, se obtuvieron los siguientes datos, Tabla 4.11.

Tabla 4.11: Datos obtenidos en el análisis ¹H de RMN de la muestra de C₈.

Pico	ν (ppm)	ν (Hz)	Identificación	Molécula
1	7.5168	4511.208	H _δ	
2	7.3024	4383.616	J=4383.616-4367.712 → J=15.9; H _χ	
4	7.2777	4367.712		
5	6.6861	4012.663	H _τ	
6	6.6804	4009.242		
7	6.6433	3986.976	J=3986.976-3971.073 → J=15.9; H _β	
8	6.6168	3971.073		
9	6.5033	3902.955	H _ε	
10	2.3419	1405.491	H _α	

Como se puede ver en la Tabla 4.12, la constante de acoplamiento tiene un valor de 15.9, por lo que se trata de una muestra del isómero trans. La intensidad del pico correspondiente al Ha es mucho mayor que el resto ya que el grupo metilo implica tres hidrógenos de las mismas características.

4.3.4.2. IDENTIFICACIÓN DE LOS C₁₃

La identificación de los productos de la condensación del furfurildeneacetona con otra molécula de furfural se realizó por el mismo procedimiento. Sin embargo, la baja concentración de cada uno de los picos por separado hizo imposible la identificación individual. Por ello, se extrajo como única fracción, la correspondiente a todos los compuestos C8 y C13. Para concentrar la muestra y eliminar el agua y metanol de la fase móvil del HPLC, así como el acetato de etilo de la muestra, la fracción se mantuvo durante 8 horas en el rotavapor, obteniéndose un concentrado de aspecto viscoso. La relación de intensidades de los picos obtenidos por RMN es equivalente a la relación de concentración de cada producto en la muestra, por lo que el análisis sigue siendo válido.

En este caso, la presencia de dos dobles enlaces da lugar a un mayor número de isómeros. Al igual que para los C8 se realizó la simulación de los compuestos. Dado que los resultados de los desplazamientos químicos son análogos para todas las moléculas, la Fig.4.18 muestra el todo trans a modo de ejemplo.

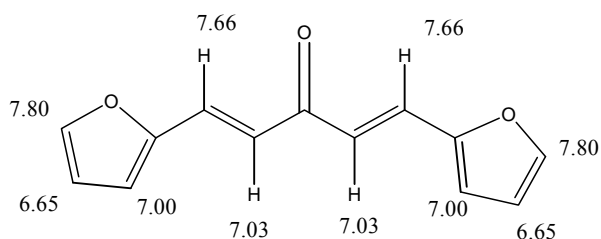


Fig. 4.18: Simulación de los desplazamientos químicos para la molécula del C₁₃.

De igual forma que con los C8, el parámetro más relevante para la identificación es la constante de acoplamiento. Para el caso de que la molécula sea trans para los dos dobles enlaces, sólo se encontrará los picos cuya distancia es alrededor de 15.1. Si la molécula es cis para los dos dobles enlaces (opción altamente inestable) sólo se encontrarán distancias de alrededor de 10. Si se encuentran ambas distancias es que se corresponde a la molécula que sería cis para uno y trans para el otro.

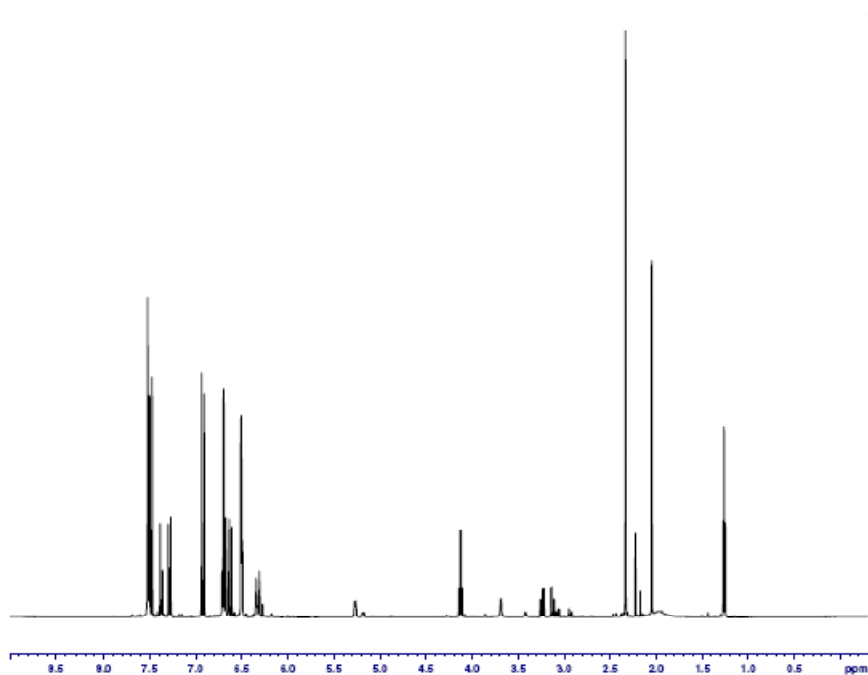


Fig. 4.19: Espectro de RMN de la muestra de C_{13} .

En la Fig. 4.19, destaca la presencia de pico en torno a las 2.5 ppm; estos valores corresponde con grupos metilos, los cuales sólo existen en los C8. Son un indicativo de la presencia de C8 en la muestra, lo que implica que varios de los demás picos también pueden ser del C8; esto puede dificultar las conclusiones, ya que los desplazamientos químicos del ciclo furano son iguales en ambos compuestos, y los de los protones de la cadena muy similares. Haciendo una comparativa entre la intensidad del pico del metilo en el análisis del C8 y en el actual, se puede extraer una relación de proporcionalidad (referente a la concentración en la misma) que se puede extrapolar a los demás picos. Esto permite saber que los picos más representativos de la estereoisomería (los relacionados con el doble enlace) se corresponden a una señal tanto del C8 como del C13.

Una vez eliminada la influencia del C8, se toman como referencia dos picos comunes a todos los isómeros, en este caso el 7.66 y 7.00 (los más destacados). Estos picos sólo se corresponden al C13, y están en todos los isómeros por lo que se puede utilizar como referencia. Analizando sus constantes de acoplamiento, se observa la presencia de los dos valores, 15.1 y 10, lo que implica que están presentes tanto el isómero todo trans como el todo cis y el intermedio (cis-trans).

De la proporción existente entre estos valores se concluye que el compuesto mayoritario es el isómero todo trans y que el todo cis (los dos dobles enlaces en forma cis) es prácticamente inexistente, correspondiéndose al menor de los 3 picos del C13 condensado.

4.4. REVERSIBILIDAD DE LA REACCIÓN DE CONDENSACIÓN

Durante la identificación de los productos de la reacción se llevaron a cabo reacciones intermedias de cara a separarlos por familias. Entre ellas, destacaron la hidrogenación de los productos condensados (comerciales) con un catalizador que poseyera paladio para la hidrogenación, pero sin centros básicos (Pd/carbón activo). En estos análisis, en los que se pretendía comprobar si se mantenía el intervalo de tiempos de retención considerado en la condensación, se encontraron concentraciones significativas de furfural, introduciendo la suposición de reversibilidad para los productos de condensación.

Para comprobar si la reacción de condensación es reversible, se llevó a cabo la reacción utilizando como único reactivo disoluciones de C8 y de C13, comerciales, de forma independiente. En ambos casos, tras 24 horas de reacción, se analiza una muestra en éter y se obtienen concentraciones pequeñas de C5 y C3, en el caso del C8; y C5 y C8 en el caso del C13; por lo que la reacción de condensación es reversible.

Estos resultados concuerdan con la existencia de retro-aldolización propuesta en trabajos anteriores [Noda et al., 2004]. El mecanismo general de la reacción se detalla en la Fig. 4.20.

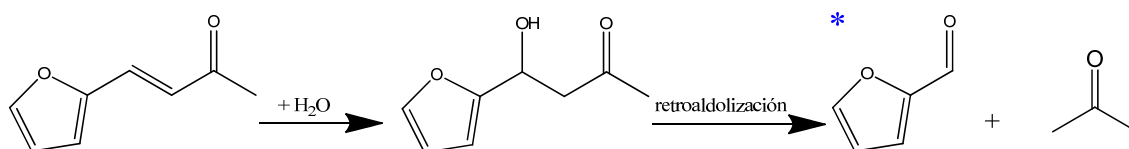


Fig. 4.20: Reacción de retroaldolización del C8

Para corroborar la presencia de retroaldolización se prepararon dos disoluciones de C8 y C13 comercial y se sometieron a las condiciones de reacción en presencia de Pd/carbón activo (Pd/CA, catalizador activo para hidrogenación pero sin centros básicos) y Pd/Mg-Al. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.12.

Los resultados obtenidos concuerdan con la existencia de reacción de retroaldolización, principalmente en la segunda etapa (formación del C13 a partir del C8 y del C5). La presencia de centros básicos disminuye el efecto, puesto que el catalizador favorece la reacción directa de formación de C8 y C13.

Tabla 4.12: Distribución de productos obtenida en disoluciones de C8 y C13 sometidas a las condiciones de reacción en presencia de Pd/CA o Pd/Mg-Al como catalizadores. Resultados expresados en términos de selectividad.

Catalizador	Reactivo	Productos		
		C5	C8	C13
Pd/CA	C8	0.4 %	94.0 %	5.6 %
	C13	0.4 %	18.6 %	81.0 %
Pd/Mg-Al	C8	1.3 %	82.4 %	16.3 %
	C13	0.7 %	3.0 %	96.0 %

Estos datos serán útiles a la hora de analizar los posibles modelos cinéticos, justificando el que se consideren reacciones reversibles.

4.5. REACCIONES SECUNDARIAS

4.5.1. AUTOCONDENSACIÓN DE ACETONA

La autocondensación de acetona es la principal reacción secundaria presente en este proceso. Tiene lugar cuando dos carbonos α , uno de cada molécula de acetona, reaccionan mediante condensación y da lugar a diacetona alcohol. En medio acuoso este compuesto es inestable, por lo que tiene una gran tendencia a sufrir deshidratación y, bien sea por catálisis homogénea o heterogénea, interacciona con centros ácidos débiles, formándose el óxido de mesitilo. Este compuesto sigue poseyendo capacidad de condensar, ya que mantiene un grupo cetónico unido a un carbono α libre, por lo que el proceso podría seguir adelante para dar lugar a los trímeros (foronas, isoforonas y óxidos de mesitileno). Sin embargo, a temperaturas moderadas, y siempre que en el medio haya otros compuestos susceptibles de sufrir condensación con mayor facilidad, no suelen detectarse los trímeros, más difíciles de formar que el óxido de mesitilo (necesitan centros básicos más fuertes).

La reacción de autocondensación de acetona en fase gaseosa está considerada un buen modelo de reacción para estudiar la basicidad de catalizadores, teniendo en cuenta que el estudio mecanicista en fase gaseosa es más sencillo. Por lo tanto, en capítulos posteriores será estudiada en mayor profundidad como método complementario a la caracterización para identificar la mayor actividad catalítica de los materiales estudiados. El esquema general de la

reacción de autocondensación de acetona, centrado en las etapas de formación de dímeros, se muestra en la Fig. 4.21.

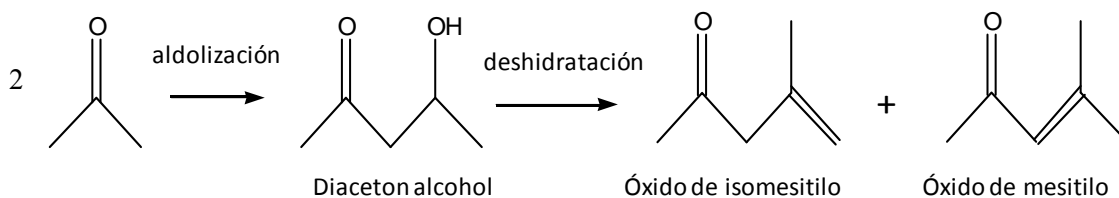


Fig. 4.21: Esquema de autocondensación de acetona en fase líquida

4.5.2. FORMACIÓN DE DEPÓSITOS DE COQUE

Durante las reacciones de condensación es posible que se formen sustancias de mayor tamaño o insolubles que precipitan sobre la superficie del catalizador, formando unos depósitos que bloquean total o parcialmente los centros activos del catalizador, causando la desactivación del mismo. Estos compuestos, de naturaleza muy heterogénea (tanto en tamaño como en grupos funcionales) reciben el nombre genérico de coque. Por otra parte, los compuestos orgánicos formados durante la reacción, especialmente el C13 por su mayor peso molecular y número de insaturaciones, pueden quedar adsorbidos sobre la superficie catalítica, por una fuerte interacción con los centros activos.

Con el fin de comprobar si la deposición de material sólido sobre el catalizador es relevante en este proceso, al finalizar la reacción se recuperaron los catalizadores, sometiendo la disolución final a un proceso de filtración y lavado. La descomposición de estos catalizadores se analizó mediante análisis de oxidación a temperatura programada (TPO) con un programa de temperatura que alcanzó los 850 °C. Durante estos análisis, los condensados más pesados se oxidan a CO₂ (mientras que la estructura catalítica no debería verse afectada), resultando una señal en el espectrómetro de masas que puede ser relacionada con la concentración de estos depósitos. Al corresponderse a distintas sustancias no identificadas, las concentraciones se expresan como moles de CO₂ obtenidos por la oxidación, pudiéndose comparar en términos de concentración global y de fortaleza de los depósitos (mayor fortaleza implica temperatura de oxidación más elevada). Los perfiles obtenidos se muestran en la Fig. 4.22.

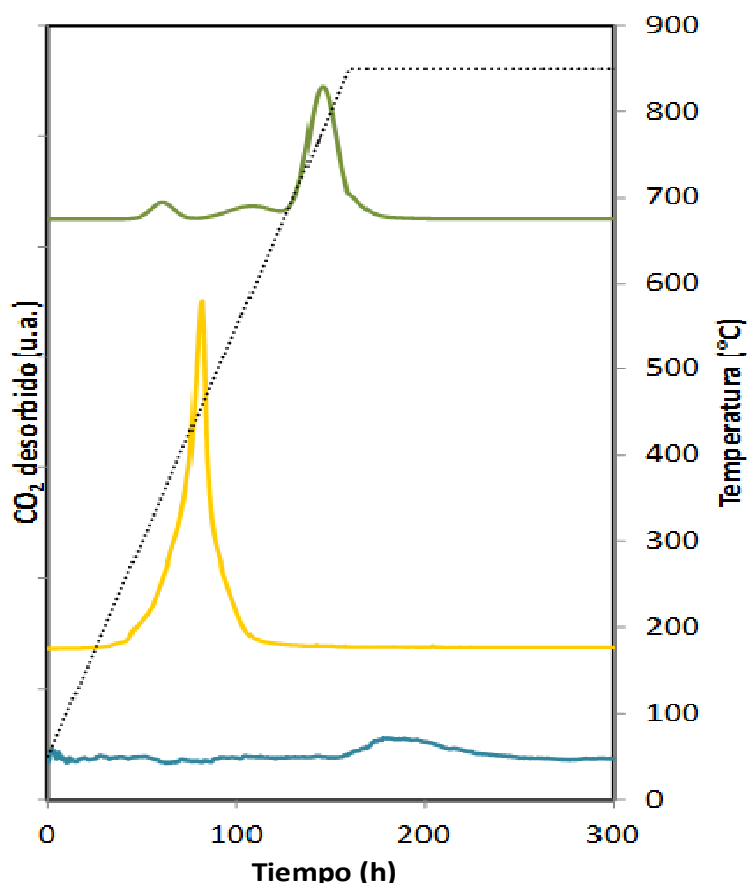


Fig. 4.22: Perfiles de TPO obtenidos con los catalizadores usados Pd/Mg-Zr (verde); Pt/Mg-Al (amarillo) y Pt/Ca-Zr (azul).

A la vista de la figura anterior, se puede concluir que la mayor concentración de depósitos sólidos se obtiene con el Pd/Mg-Al. Por el contrario, el Pd/Ca-Zr presenta la menor concentración de depósitos, aunque en este caso son los de mayor fortaleza. La comparación entre los perfiles obtenidos con Pd/Mg-Zr y Pd/Mg-Al presentan la misma relación que los balances al carbono, siendo congruente la escasa concentración de material depositado en el primero de ellos. Comparando los perfiles con los obtenidos por el tratamiento de catalizadores impregnados con C8 y C13, respectivamente, se puede concluir que las señales obtenidas con estos catalizadores se corresponden, principalmente, a la oxidación de C8 y C13 adsorbido sobre el catalizador, siendo la formación de coque prácticamente despreciable.

Por el contrario, los resultados reflejados en el espectro del Pd/Ca-Zr no justifican los malos balances al carbono obtenidos con este material. La elevada fortaleza de los depósitos indica que no se corresponden con productos principales de reacción adsorbidos, sino con material carbonoso de distinta naturaleza. Aún así, la concentración de estos depósitos (área del pico)

es sensiblemente menor que la que cabría esperar según los valores del balance al carbono. Por lo tanto, la mala actividad de este catalizador no se puede justificar por la formación de depósitos de materiales pesados sobre sus centros activos, sino por las propias propiedades químico-físicas del Pd/Ca-Zr.

4.6. ESTUDIO DE LOS RESULTADOS DE REACCIÓN EN FUNCIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS Y ESTRUCTURALES DE LOS CATALIZADORES

Según lo expuesto anteriormente, los mejores resultados de selectividades para el compuesto C13 se obtienen con el catalizador Pd/Mg-Zr, mientras que el catalizador Pd/Mg-Al ofrece las selectividades más altas para el primer producto (C8). Esta diferencia de comportamiento se puede relacionar con las propiedades ácido-base de los catalizadores. Si se analizan en función del área superficial se observa que el catalizador Pd/Mg-Zr tiene la mayor parte de sus centros básicos englobados dentro de los carbonatos bidentados (tanto puente como quelatos), seguido del Pd/Mg-Al. La proporción de este tipo de centros básicos para el catalizador Pd/Ca-Zr es mucho menor, lo que concuerda con su mala actividad.

Dentro de la influencia de este tipo de centros, se puede considerar que la reacción de formación del C8 está determinada por la proporción de centros carbonatos bidentados tipo puente, de los que, tanto el Pd/Mg-Zr como el Pd/Mg-Al poseen la mayor proporción. Los centros básicos tipo carbonatos bidentados quelato serían determinantes en la formación del C13 a partir del C8. Los centros básicos más fuertes serían positivos para la reacción, mientras que los tipo bicarbonato favorecerían reacciones secundarias, así como la reacción inversa.

La concentración de los centros ácidos presenta buena correspondencia con este supuesto. En principio, la condensación está catalizada por centros básicos, por lo que los centros ácidos deberían ser muy escasos, par que su influencia frente a los básicos fuera casi despreciable. Sin embargo, se comprueba que el catalizador Pd/Mg-Zr posee una cantidad considerable de este tipo de centros. Esto es debido a que los centros básicos tipo carbonatos bidentados implican la presencia de pares de centros ácido-base.

Son destacables las diferencias encontradas en la basicidad entre los catalizadores con y sin paladio. Estas diferencias (menos notables con el Pd/Mg-Zr) sugieren la posibilidad de un distinto comportamiento en la fase de condensación de los soportes sin paladio.

4.7. CONCLUSIONES

- ✓ Los catalizadores propuestos (Pd/Mg-Zr, Pd/Mg-Al, Pd/Mg-Al(iso) y Pd/Ca-Zr) son activos para la condensación aldólica de furfural y acetona en fase líquida. La actividad de estos materiales está directamente relacionada con la distribución de los centros básicos y ácidos, siendo relevante tanto la concentración como la fortaleza de los mismos. La menor cantidad y mayor debilidad de los centros básicos del Pd/Ca-Zr justifica la baja actividad de este catalizador.
- ✓ El catalizador Pd/Mg-Al fue el que obtuvo mayores conversiones de furfural, sin tener los centros básicos de mayor fortaleza. Por lo tanto, se justifica que la reacción de aldolización comienza gracias a la interacción de los reactivos con los centros básicos de media fortaleza y los consiguientes centros ácidos que se asocian en los centros bidentados.
- ✓ En lo concerniente a la distribución de productos, las diferencias encontradas entre Pd/Mg-Zr y Pd/Mg-Al no fueron relevantes, concordando con la distribución paralela de la basicidad y acidez de estos catalizadores.
- ✓ Los principales resultados de este capítulo se recogen en la publicación:
 - *“Performance of bifunctional Pd/MxNyO (M= Mg, Ca; N= Zr, Al) catalysts for aldolization-hydrogenation of furfural-acetone mixtures”*, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez, *Catalysis Today* 164 (2001) 451-456 y recogida en el anexo correspondiente.

5. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y ACETONA SOBRE MATERIALES BÁSICOS

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo anterior, se considera necesario, y posible, el estudio en profundidad de la fase de condensación de forma independiente. En los primeros estudios se eligieron las condiciones de operación que se habían expuesto en trabajos sobre el mismo proceso pero, tras una profunda revisión bibliográfica, no se ha encontrado ningún estudio sistemático de la influencia de parámetros relevantes, tales como la temperatura o la relación molar inicial de reactivos que permitan optimizar la selectividad de los productos deseados.

En el capítulo anterior se comprobó que el éter no permite la extracción completa de los productos, desvirtuando los resultados, y se comprobaron los beneficios de utilizar el acetato de etilo. Consecuentemente, éste será el extractante utilizado de aquí en adelante para el análisis de la reacción de condensación en fase líquida. Los catalizadores utilizados en este capítulo son los óxidos mixtos (en ausencia de paladio) y los nanotubos ya especificados en el capítulo anterior, por lo que su preparación y caracterización ya ha sido detallada.

En este capítulo se introduce la autocondensación de acetona en fase gaseosa como reacción modelo para determinar la actividad de los catalizadores. Al llevarse a cabo en fase gas, se eliminan posibles interferencias debidas a interacciones con el disolvente o adsorción de los compuestos líquidos, pudiendo obtener conclusiones más claras del mecanismo de reacción y los centros activos implicados.

5.1. ESTUDIOS PREVIOS DE REACTIVIDAD: AUTO-CONDENSACIÓN DE ACETONA EN FASE GASEOSA

Como se comentó anteriormente, la autocondensación de acetona es una reacción utilizada normalmente para estudiar el mecanismo de reacción de condensación [Canning et al., 2005; Tichit et al., 1998]. Los estudios mecanicistas en fase gas son más sencillos y la variación de las condiciones de operación es más factible, por lo que se pueden obtener conclusiones más fácilmente. El objetivo de este estudio es determinar los centros activos más relevantes para las reacciones de condensación, de forma que se pueda concluir si los malos resultados obtenidos con el catalizador de nanotubos son achacables a la ausencia de un tipo de centros activos determinados (por lo que serían descartados para estudios posteriores), o si el problema reside en que las condiciones óptimas de operación con este catalizador son muy

diferentes respecto a las necesarias con los óxidos mixtos (en este caso se observarían buenos resultados en la autocondensación de acetona, aunque no necesariamente en las mismas condiciones de reacción).

En este punto también se valoró la posibilidad de que la actividad del nanotubo estuviera condicionada por el metal que cataliza su síntesis. De esta forma, se consideraron, además de los Ni-N-CNT, los catalizadores Fe-N-CNT y Co-N-CNT. El método de síntesis de estos nuevos materiales es análogo al utilizado para el Ni-N-CNT (*ver capítulo 4*). Los análisis de fisisorción, TEM y XPS dieron lugar a los siguientes resultados, Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Resumen de los parámetros de caracterización obtenidos por fisisorción de N₂, TEM y XPS de N₂ para los diferentes nanotubos

Catalizador	TEM	Fisisorción de N ₂		Contribución especies N (%)			
	D ext./D int. (nm)	S BET (m ² /g)	V (cm ³ /g)	Piridínica	Pirrolítica	Cuaternaria	Oxidada
Fe-N-CNT	105 / 83	497	0.56	15	77	8	-
Co-N-CNT	79 / 45	222	0.22	22	68	10	-
Ni-N-CNT	112 / 74	325	0.29	32	46	12	11

5.1.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo estos estudios se ha utilizado un reactor de lecho fijo consistente en un tubo de cuarzo en forma de U de 0.4 cm de diámetro interno. El reactor se localiza en un horno eléctrico cuya temperatura se controla con un sistema PID. El catalizador (150 mg) fue colocado en el reactor y pretratado a 450 °C durante 2 horas antes de comenzar la reacción. La mezcla de reacción consiste en un flujo constante de helio de 0.05 L/min, con una concentración de 3.2 % en volumen de acetona (Panreac, 99.5%). Los productos de reacción fueron recogidos en una trampa fría (mezcla de nitrógeno líquido e isopropanol) y analizados por cromatografía de gases con detector de ionización de llama (FID). La identificación de productos fue confirmada por GC-MS (Shimadzu QP-2010).

La condensación gaseosa de acetona fue estudiada en un intervalo de temperatura comprendido entre 50 – 450 °C. Previamente se ha realizado un experimento en ausencia de catalizador (un blanco) a 450 °C, utilizando una cuarzo como material inerte. No se ha observado conversión de la acetona, por lo que se descarta que esta reacción pueda llevarse a cabo en ausencia de catalizador.

5.1.2. RESULTADOS DE REACCIÓN

Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 5.1 en la que se comparan las velocidades de reacción obtenidas con los diferentes materiales. A pesar de haberse realizado los experimentos en un mayor intervalo de temperaturas, se muestran sólo las más elevadas, por ser las que ofrecen resultados más representativos.

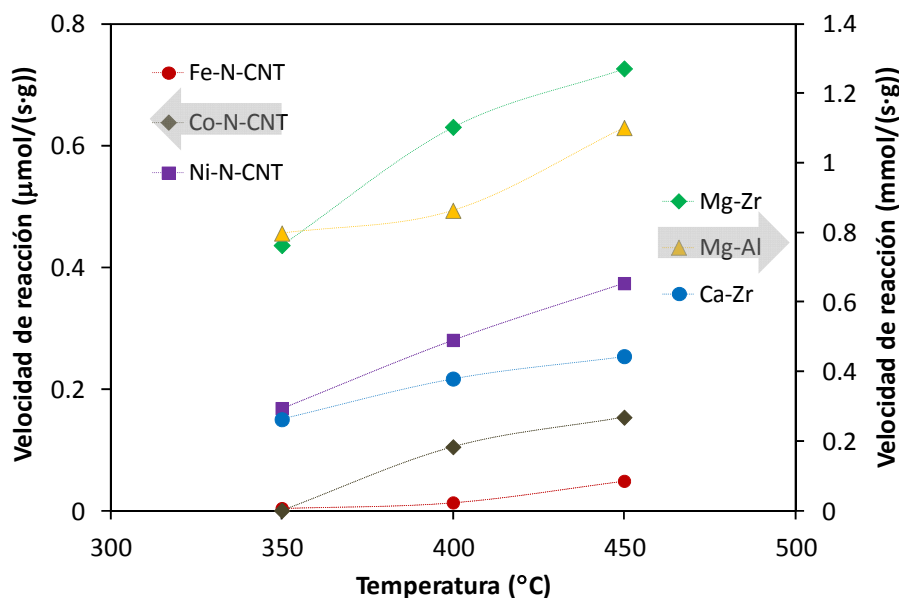


Fig. 5.1: Resultados de autocondensación de acetona en fase gaseosa obtenidos con los tres catalizadores de óxidos mixtos y los tres materiales de nanotubos.

Considerando el cambio de escala, las velocidades de reacción obtenidas con los materiales orgánicos son prácticamente despreciables, comparadas con las obtenidas con los óxidos mixtos, incluso a las temperaturas más elevadas consideradas. Consecuentemente, puede concluirse que estos los materiales carbonosos (independientemente del metal precursor) no son activos para la reacción de autocondensación de acetona. A pesar de observarse una superior actividad con el catalizador de níquel, los resultados son en todos los casos tres órdenes de magnitud inferiores. Teniendo en cuenta que la condensación a elevada temperatura y en fase gaseosa es más factible que en fase acuosa, estos materiales son descartados para los estudios en fase líquida. El Ca-Zr, tal y como hacían prever los resultados con el catalizador bifuncional (Pd/Ca-Zr), es el material inorgánico que peores resultados ofrece, aunque se mantiene su estudio porque se mantienen en el orden de magnitud del resto de óxidos mixtos.

Los resultados de la reacción de autocondensación, en términos de evolución de las concentraciones y selectividades de los diferentes productos, se pueden utilizar para determinar factores influyentes en las reacciones de condensación aldólica. Para garantizar que el análisis no se ve perjudicado por la baja conversión de acetona, estos análisis se han llevado a cabo exclusivamente con los materiales Mg-Zr y Mg-Al. Estos resultados pueden ser extrapolados al estudio en fase líquida y servirán de apoyo para determinar el mecanismo de reacción de la condensación aldólica de furfural y acetona.

La conversión de acetona, así como la selectividad a los principales productos obtenidos con los catalizadores Mg-Zr y Mg-Al (diacetona alcohol, óxido de mesitilo, mesitileno e isoforonas), se muestra en la Fig. 5.2.

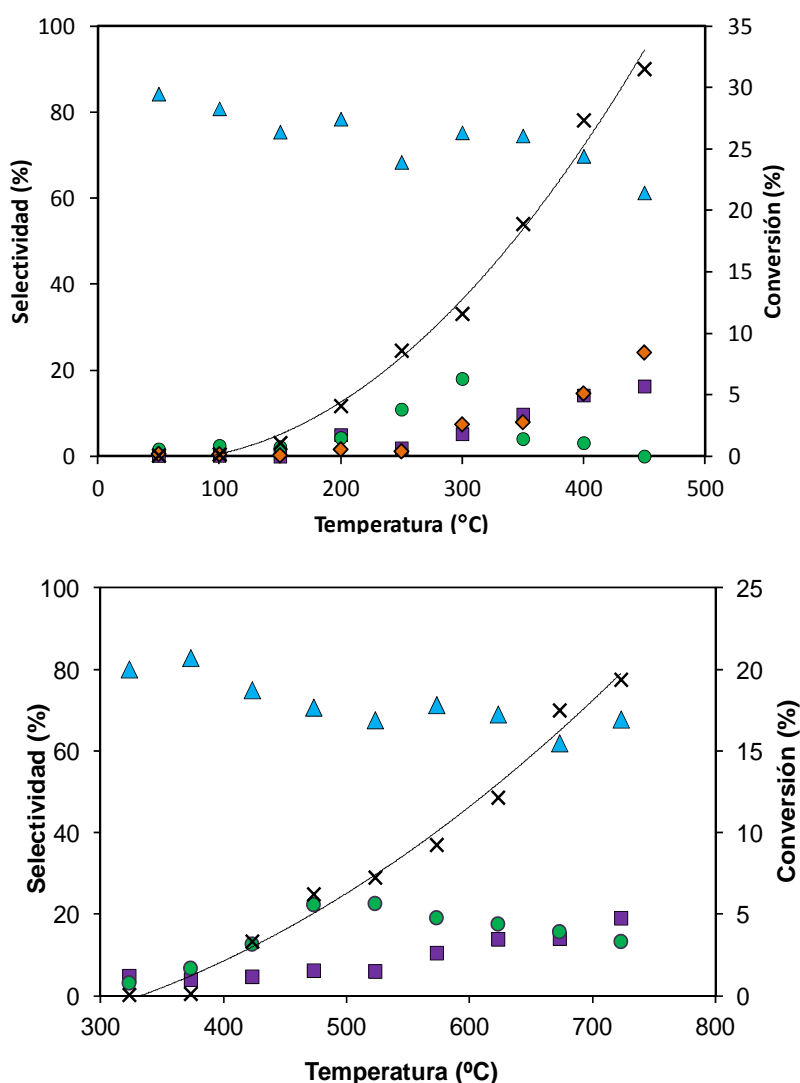


Fig. 5.2: Resultados obtenidos en la autocondensación de acetona con (a) Mg-Zr y (b) Mg-Al: (x) conversión de acetona; (▲), óxido de mesitilo; (●), isoforonas; (■), diacetona alcohol; (◆); mesitileno.

Los perfiles obtenidos son muy similares en ambos casos. Analizando los resultados de conversión, los mejores resultados fueron obtenidos con Mg-Zr, con más de un 32 % de conversión a altas temperaturas, más de un 10 % del obtenido con el Mg-Al a la misma temperatura. En ambos casos, tal y como cabría esperar, la conversión aumenta con la temperatura. Con los resultados obtenidos se puede calcular la energía de activación de la reacción de condensación de acetona, tal y como se muestra en la Fig. 5.3.

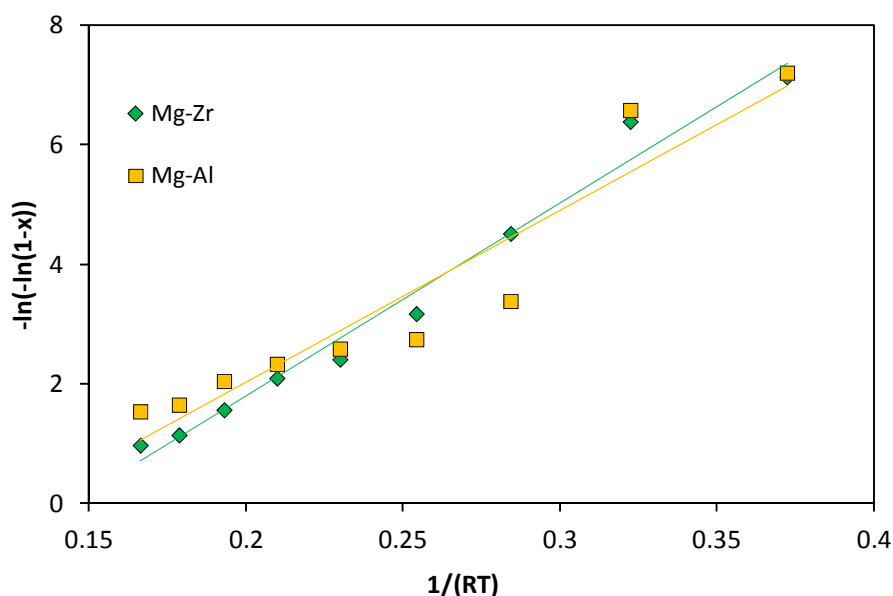


Fig. 5.3: Evolución de la conversión de acetona en función de la temperatura de reacción según el modelo de Arrhenius.

Las diferencias en términos de conversión de acetona son escasas, obteniéndose energías de activación similares: 32.3 kJ/mol y 28.7 kJ/mol para Mg-Zr y Mg-Al, respectivamente.

La distribución entre los distintos productos de condensación sencilla (C6) o doble (C9) tiene ciertas diferencias en función del catalizador, justificadas por las distintas relaciones de acidez y basicidad de cada material, que favorece una u otra etapa del proceso. Con ambos catalizadores el compuesto mayoritario es el óxido de mesitilo, compuesto obtenido por la condensación de acetona y posterior deshidratación. En todos los casos, el producto obtenido por la condensación directa de acetona (diacetona alcohol) se presenta como minoritario no superando nunca el 15 %, por lo que se deduce que la reacción de deshidratación es muy rápida y el óxido de mesitilo es mucho más estable. El óxido de mesitilo es un compuesto con grupos carbonilos en posiciones α y β , por lo es susceptible de sufrir condensación con otra molécula de acetona mediante una reacción tipo Michael, formando diferentes trímeros

lineales denominadas foronas o, en menos proporción, tetrámeros. La selectividad de estos productos aumenta a elevadas temperaturas, pero nunca alcanza valores superiores al 20 %. Estos compuestos pueden ciclarse formando las isoforonas, unos de los compuestos de mayor interés industrial de los formados en esta reacción [Di Cosimo et al., 1996].

Comparando ambos catalizadores, la selectividad hacia C9 obtenida con el Mg-Zr fue ligeramente menor, con sólo un 18 % frente al 23 % obtenido con el Mg-Al. La menor selectividad obtenida con el Mg-Zr se justifica por la formación del mesitileno, compuesto minoritario con Mg-Al (menos de un 5 %) que con el Mg-Zr alcanza más de 24 % a elevadas temperaturas. La autocondensación de acetona en fase gas está formada por un complejo número de reacciones reversibles e irreversibles que varían en función de las características del catalizador utilizado, dando lugar a distintos mecanismos de reacción [W.T. Reichle, 1980; Salvapati et al., 1989; Lipperr et al., 1991; Olah et al., 1988; Wang et al., 1994]. Con los datos obtenidos se concluye que el mecanismo de reacción que mejor se ajusta a los datos experimentales es el recogido por Paulis o Kustrowski [Paulis et al., 1999; Kustrowski et al., 2005], tal y como se muestra en la Fig. 5.3.

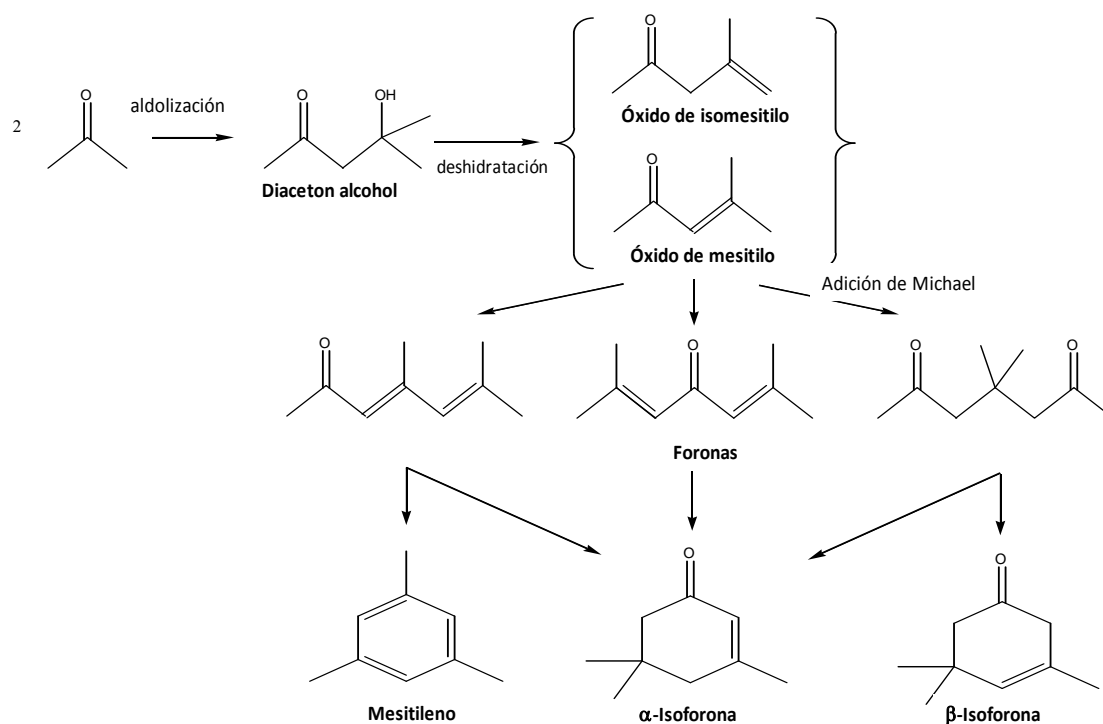


Fig. 5.4: Mecanismo de reacción de la autocondensación de acetona catalizada por materiales básicos.

Esta reacción en fase gas y su mecanismo se estudiará en mayor profundidad en el capítulo 7, en el que se analizan las diferencias entre catalizadores más homogéneos, en los que se puede

distinguir con mayor precisión los factores determinantes para cada etapa de reacción. Consecuentemente, el mecanismo que aquí se propone será revisado en función de los resultados obtenidos con estos materiales.

5.1.3. RELACIÓN DE LA ACTIVIDAD CON LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

De acuerdo con el mecanismo propuesto, la condensación aldólica de la acetona da lugar a diacetona alcohol. La aldolización requiere catalizadores básicos, más concretamente centros básicos de fortaleza media que van asociados a pares ácido base [J.I. Di Cosimo et al., 1998]. En este caso, ambos catalizadores poseen este tipo de centros activos asociados a $Mg^{2+}-O^{2-}$ [M. León et al., 2010]. El diacetona alcohol se descompone mediante deshidratación formando óxido de isomesitilo y óxido de mesitilo. En ambos casos el óxido de mesitilo es considerablemente mayoritario, lo que se justifica dado el carácter básico de estos catalizadores [Paulis et al., 1999]. De acuerdo con este mecanismo, mediante reacciones de adición tipo Michael se forman diferentes tipos de trímeros lineales, denominados de forma generalizada foronas. Estos compuestos tienen una gran facilidad para ciclarse en presencia de centros básicos fuertes. De todos ellos, la α -isoforona es la mayoritaria en ambos casos. Este compuesto está generado por grupos O^{2-} . Por el contrario, compuestos como el β -isoforona o el mesitileno están catalizados por centros ácidos de fortaleza media. El mesitileno alcanza una considerable concentración a elevadas temperaturas, lo que se justifica por la mayor concentración de centros ácidos, responsables de la desprotonación del óxido de mesitilo y la consiguiente condensación con acetona, que es el paso esencial para la formación de este compuesto [DiCosimo et al., 1996].

Por lo tanto, se puede concluir que los centros básicos de fortaleza media son los más influyentes en la reacción de condensación aldólica. Los centros ácidos de fortaleza media también tienen un papel importante, ayudando a la estabilización de productos intermedios. Estas conclusiones obtenidas en fase gaseosa pueden ser aplicadas a la condensación en fase líquida. En este caso, referente a la acetona, la baja temperatura impide la condensación más allá de la primera etapa, de forma que sólo se detecta el diacetona alcohol y el óxido de mesitilo.

Al igual que se comentó anteriormente, las propiedades físico-químicas más determinantes, así como el mecanismo de esta reacción será estudiado con mayor profundidad en el capítulo 7. Los resultados aquí obtenidos pretenden únicamente discernir los materiales activos para la

reacción de condensación y los centros activos más relevantes para este proceso. Se puede concluir que los centros más importantes son los básicos de fuerza media. Los centros básicos más fuertes no tendrán (a priori) un factor tan relevante en la fase líquida debido a las condiciones suaves de operación.

5.2. REACTIVIDAD EN FASE LÍQUIDA DE LOS DISTINTOS ÓXIDOS MIXTOS

El estudio de la fase de condensación ha sido realizado en el mismo reactor autoclave que se utilizó en el capítulo 4, y con las mismas condiciones de operación (53°C, 10 bares de presión inerte (N₂), agitación constante de 1000 rpm). Una vez descartados los nanotubos, el estudio se centrará en la actividad de los óxidos mixtos. El comportamiento de los tres materiales estudiados se analiza en la Fig. 5.5 en términos de conversión de ambos reactivos, selectividad de cada uno de los dos productos principales y balance al carbono tras 24 horas de reacción.

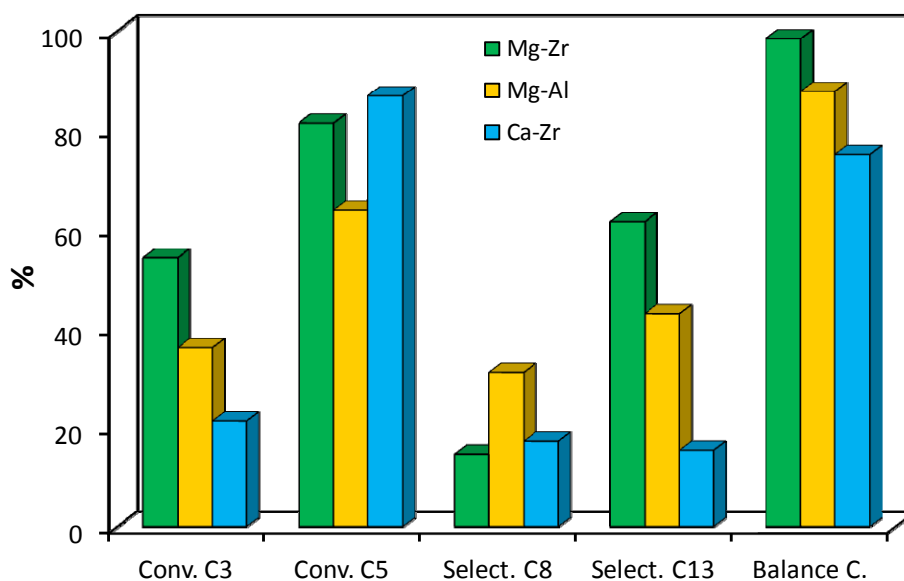


Fig. 5.5: Resultados obtenidos tras 24 horas de condensación de furfural acetona (1:1) a 50 °C y 10 bares de N₂. Comparación de los resultados obtenidos con los tres óxidos mixtos estudiados.

Estos resultados se han obtenido utilizando una relación molar inicial 1:1 de furfural y acetona, lo cual se corresponde con un exceso de acetona para la formación de C13 (necesita dos unidades de furfural y una de acetona). Las condiciones iniciales fueron elegidas por ser las más comúnmente utilizadas en la bibliografía [Huber, 2005; Huber, 2006; Barret, 2006; West, 2008(a)], con lo que se facilita la comparación de los resultados.

Comparando los resultados en términos de selectividad de C8 y C13, se puede concluir que el Mg-Zr es el óxido mixto que presenta un mejor comportamiento, con valores de selectividad superiores al 63 % para el C13. El catalizador de Mg-Al no llega al 50 % para este compuesto (43 %) mientras que el Ca-Zr sólo alcanza una selectividad final del 15.5 %. Sin embargo, si los resultados de C8 y C13 se analizan conjuntamente, las diferencias entre el Mg-Zr y el Mg-Al son menores, con cerca de un 75 % de selectividad global. La principal distinción es, por tanto, la relación C13/C8 en la mezcla final, con un valor superior a 4 con el Mg-Zr (4.2), mientras que con el Mg-Al esta relación es de un escaso 1.4. Estos resultados pueden ser justificados por dos razones:

- a) La formación de C8 y C13 está catalizada por centros activos de diferente naturaleza. Considerando que los catalizadores tienen distinta distribución de centros ácidos y básicos, es posible que el Mg-Zr tenga mayor capacidad de generar la doble condensación, mientras que el Mg-Al sea más indicado sólo para la condensación simple.
- b) Las reacciones de retroaldolización tienen un papel importante, principalmente con el Mg-Al. En este caso, el problema no sería que este catalizador no tuviese los centros activos para generar el C13, sino que tuviese una mayor concentración de aquéllos que catalizan la reacción inversa.

El balance al carbono alcanza, en ambos casos, valores muy cercanos al 100 %, indicando que la presencia de reacciones secundarias es prácticamente despreciable. Por el contrario, los resultados obtenidos con el Ca-Zr indican un comportamiento diferente. Este catalizador consigue el valor más alto de conversión de furfural, pero este resultado no es congruente con las selectividades de C8 ni C13 obtenidas. Además, la conversión de la acetona es más de un 50 % menor que la obtenida con el Mg-Zr y el balance al carbono no alcanza el 75 %. Estos resultados pueden ser justificados considerando simultáneamente las causas anteriores y la posible presencia de reacciones secundarias de formación de productos no deseados y no cuantificados en estos balances porque presentan muy baja solubilidad y precipitan sobre la superficie del catalizador, bloqueando los centros activos necesarios para catalizar la reacción principal.

Los experimentos se han realizado con un tiempo de reacción de 24 horas, tiempo en el que, en todos los casos, los perfiles de conversión de los reactivos han alcanzado valores constantes, pudiendo considerarse que se han alcanzado valores estacionarios. Tras estos ciclos de reacción, se puede concluir que el Mg-Zr y el Mg-Al presentan una buena actividad, al contrario que el Ca-Zr. Sin embargo, para comprobar si los resultados obtenidos son las

máximas selectividades posibles, se han llevado a cabo reacciones más largas, con las mismas condiciones iniciales y de operación que las anteriores. De esta forma, se puede comprobar si, eliminando posibles limitaciones de falta de tiempo para reaccionar, las concentraciones de los productos están condicionadas por agotamiento de reactivos o si se alcanzan equilibrios y las selectividades consideradas representan el estado estacionario. Estos estudios no se han realizado con el catalizador de Ca-Zr porque los malos resultados obtenidos y el alto nivel de conversión del furfural hacen prever que un aumento de tiempo de reacción no va a mejorar los resultados finales. En la Fig. 5.6 se observan los perfiles de concentración de furfural, acetona, C8 y C13 obtenidos.

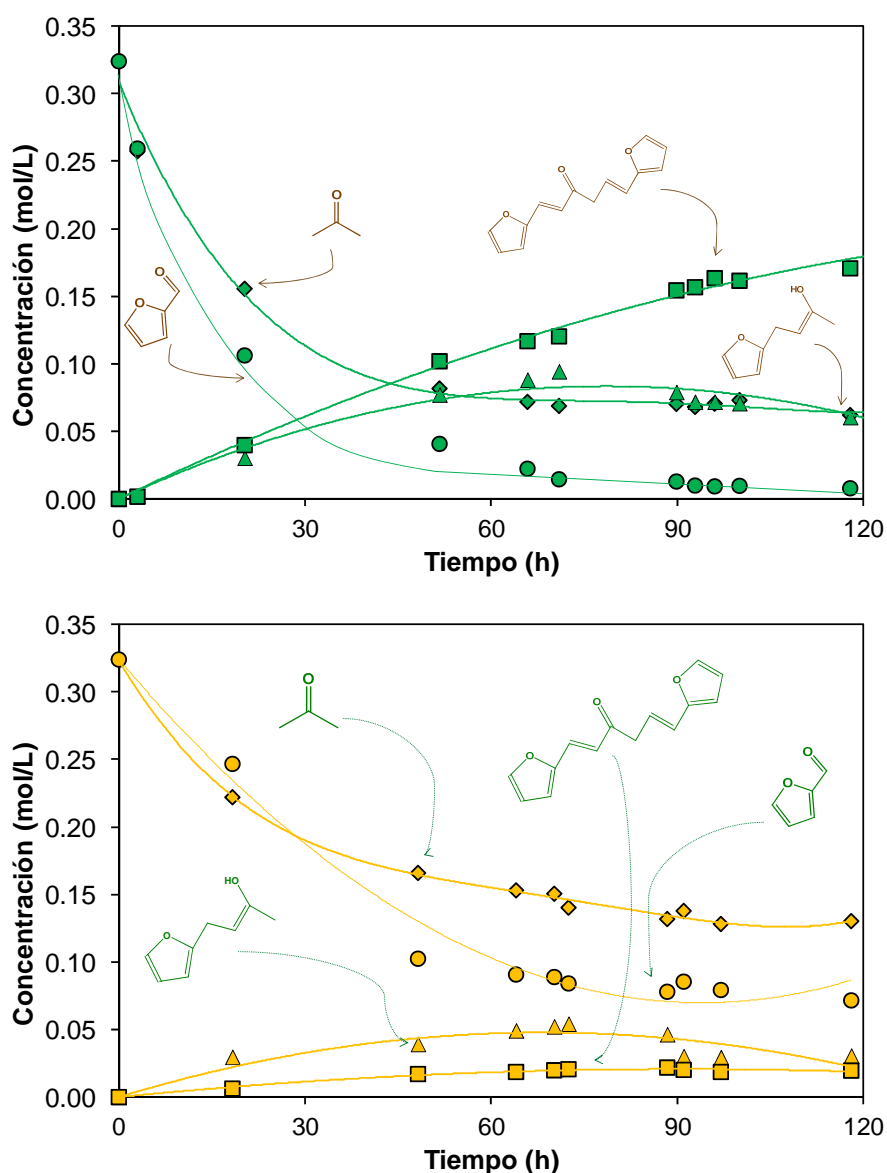


Fig. 5.6: Perfiles de concentración utilizando Mg-Zr (verde) o Mg-Al (amarillo) como catalizador en la reacción de condensación de furfural y acetona a 53 °C, con un relación inicial 1:1 (furfural:acetona)

Los resultados representados en la Fig. 5.6 indican que mayores tiempos de reacción permiten obtener mayores concentraciones de productos. En los perfiles obtenidos se observa que el agotamiento del furfural (reactivo limitante en estas condiciones) dificulta la evolución de la reacción, principalmente en el caso del Mg-Zr. Consecuentemente, no se puede descartar que mayor concentración inicial de furfural pueda mejorar la concentración de C13 obtenida. Además, se observa cómo los perfiles de C8 decaen con el tiempo, tendencia que justifica que el C8 sea un intermedio en la formación del dímero (C13). Para comprobar el efecto de un exceso de furfural, la misma reacción se ha llevado a cabo con una relación inicial 3:1 (furfural:acetona). Los perfiles obtenidos se muestran en la Fig. 5.7.

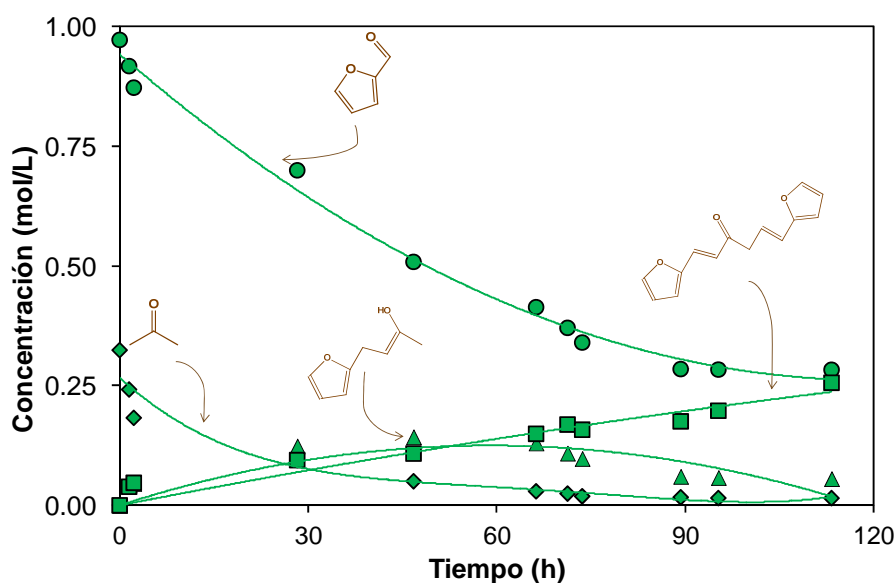


Fig. 5.7: Perfiles de concentración utilizando Mg-Zr como catalizador en la reacción de condensación de furfural y acetona a 53 °C, con un relación inicial 3:1 (furfural:acetona)

No se observa un aumento importante de la concentración de C13 a pesar del exceso de furfural presente en la reacción. Además, la concentración de C13 permanece constante tras 60 horas de reacción, a pesar de haber suficiente C5 y C8 para continuar con la formación del dímero. Este hecho concuerda con la existencia de la reacción de retroaldolización.

5.2.1. INFLUENCIA DE LA RELACIÓN INICIAL DE CONCENTRACIÓN DE REACTIVOS

Para comprobar la influencia de la relación de reactivos en la mezcla inicial, se han estudiado cinco diferentes relaciones iniciales de furfural:acetona, considerando condiciones

estequiométricas y de exceso de ambos reactivos. Concretamente, se han escogido las relaciones 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 y 1:3. Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 5.8 – 5.10.

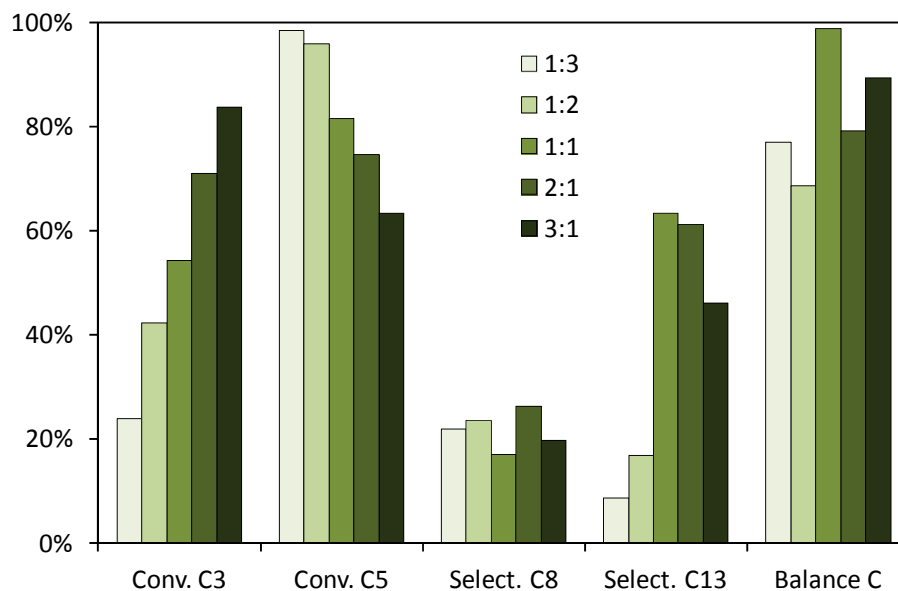


Fig. 5.8: Resultados obtenidos para las reacciones catalizadas por Mg-Zr con distinta relación furfural:acetona tras 24 horas de condensación a 50 °C.

Las selectividades finales obtenidas con el Mg-Zr demuestran que las mejores condiciones de operación son las de igualdad de concentración inicial de los reactivos. El C8 muestra mucha menor dependencia respecto de este parámetro que el C13. A nivel general, un exceso de furfural es más positivo que un exceso de acetona. En los casos de 1:3 y 1:2, la selectividad del C13 desciende por debajo del 20 % y el balance al carbono ofrece los peores resultados. Teniendo en cuenta la conversión prácticamente total del furfural en estas condiciones, las bajas selectividades sugieren una mayor relevancia de reacciones secundarias.

Por el contrario, un ligero exceso de furfural tiene menor repercusión en los productos, aunque el balance al carbono también se ve afectado. Consecuentemente, se puede concluir que las condiciones equimolares son las óptimas para esta reacción catalizada por Mg-Zr. Considerando ambos productos, 1:1 y 2:1 producen prácticamente las mismas selectividades (76 % de selectividad total con 1:1 y 84 % con 2:1).

Con el Mg-Al, las variaciones en los resultados son mayores, denotando una mayor sensibilidad a este parámetro. A nivel global, cabe destacar que bajo ninguna condición se obtienen valores equiparables a los obtenidos con Mg-Zr de forma individual, si bien analizando

simultáneamente el C8 y el C13, las condiciones 1:1 o un ligero exceso de acetona dan lugar a buenos resultados. Los balances al carbono son mejores a medida que aumenta la concentración relativa de furfural, indicando que la autocondensación de la acetona juega un papel más importante que en el caso anterior. Esta reacción será más importante a medida que aumente el exceso de acetona presente en el medio. Con este catalizador, la relación C13/C8 es siempre menor, indicando que la retroaldolización juega un papel más importante.

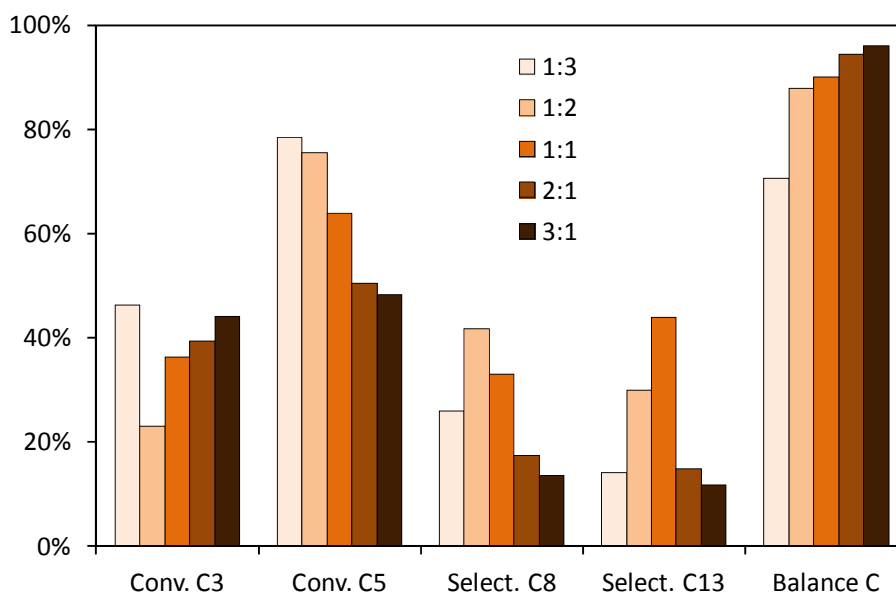


Fig. 5.9: Resultados obtenidos para las reacciones catalizadas por Mg-Al con distinta relación furfural:acetona tras 24 horas de condensación a 50 °C.

La selectividad al dímero (C13) presenta un punto óptimo claramente diferenciado en las condiciones 1:1. Es interesante destacar el brusco descenso que se produce a medida que aumenta la concentración de furfural, dato consistente con la baja conversión. Estos resultados hacen pensar que el furfural tiene mayor tendencia a adsorberse sobre la superficie del catalizador, dificultando el acceso de la acetona a los centros activos. Consecuentemente, a mayor cantidad de furfural en el medio, menor actividad del catalizador.

Con el Ca-Zr, los malos resultados obtenidos impiden ver una tendencia tan clara, especialmente para la selectividad del C13. Con este óxido, las condiciones 2:1 son las que favorecen la formación del C13, con una selectividad máxima del 26 %. Sin embargo, en condiciones de exceso de acetona la selectividad es prácticamente igual, con un 21 % de selectividad en condiciones 1:3. Con estas últimas condiciones, la selectividad al monómero

(C8) aumenta considerablemente. Estos resultados, junto con el balance al carbono, indican que estas condiciones son las óptimas para favorecer la formación de los productos con este catalizador. Aún así, la selectividad global es más de un 20 % menor que la obtenida con el resto de catalizadores.

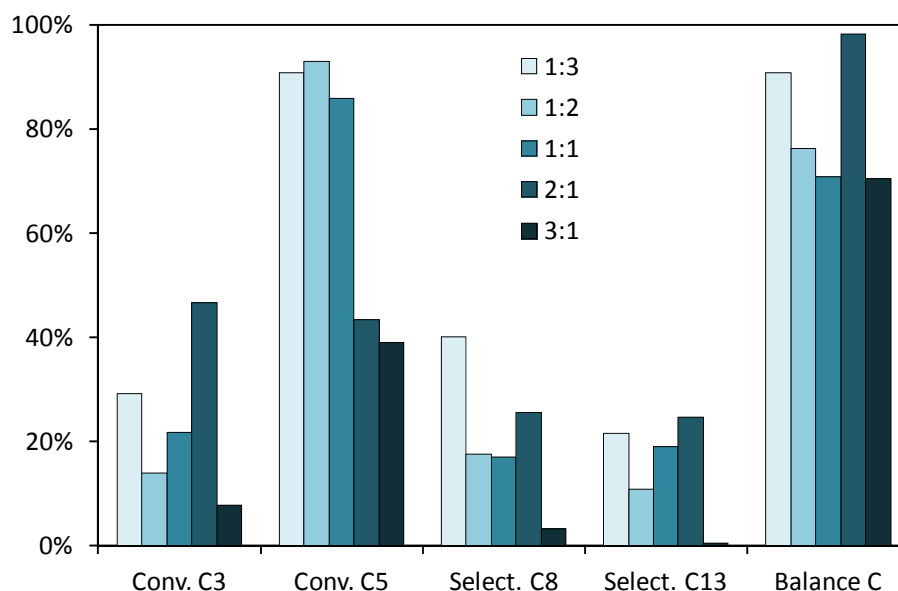


Fig. 5.10: Resultados obtenidos para las reacciones catalizadas por Ca-Zr con distinta relación furfural:acetona tras 24 horas de condensación a 50 °C.

Los balances al carbono son sensiblemente peores con este catalizador, especialmente en condiciones de exceso de furfural. Las elevadas conversiones de este reactivo no se corresponden con los bajos niveles de productos, por lo que se puede deducir que con este catalizador las reacciones secundarias tienen mayor relevancia.

De forma general se puede concluir que en condiciones estequiométricas, el catalizador óptimo es el Mg-Zr. En condiciones de exceso de acetona, en todos los casos se obtiene mayor selectividad de C8 que de C13, resultado predecible ya que tanto exceso de acetona consumiría demasiado furfural para formar las primeras unidades, no quedando suficiente para la formación del dímero. En estas condiciones, el óxido menos afectado es el Mg-Al, que mantiene los resultados más parecidos a los obtenidos en condiciones estequiométricas. Por el contrario, Ca-Zr y Mg-Zr presentan resultados muy similares. Bajo estas condiciones se minimizan las reacciones secundarias presentes, principalmente, en el Ca-Zr. Finalmente, en

condiciones de exceso de furfural, las diferencias aumentan y sólo el Mg-Zr mantiene unos buenos resultados.

5.2.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

Para realizar este estudio, se llevó a cabo la reacción con el catalizador Mg-Al a tres temperaturas distintas. Se eligió este material porque presenta buenos resultados pero no llega a conversión completa, por lo que permite un mayor campo de variación de las condiciones de reacción.

La influencia de la temperatura se estudió realizando la misma reacción a 50, 70 y 100 °C. No se han considerado temperaturas mayores por varios motivos. Por un lado, la presencia de reacciones secundarias aumentan a medida que aumenta la temperatura; por otro lado, el interés práctico de estas soluciones tecnológicas radica en conseguir las transformaciones con el menor coste energético posible. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 5.11.

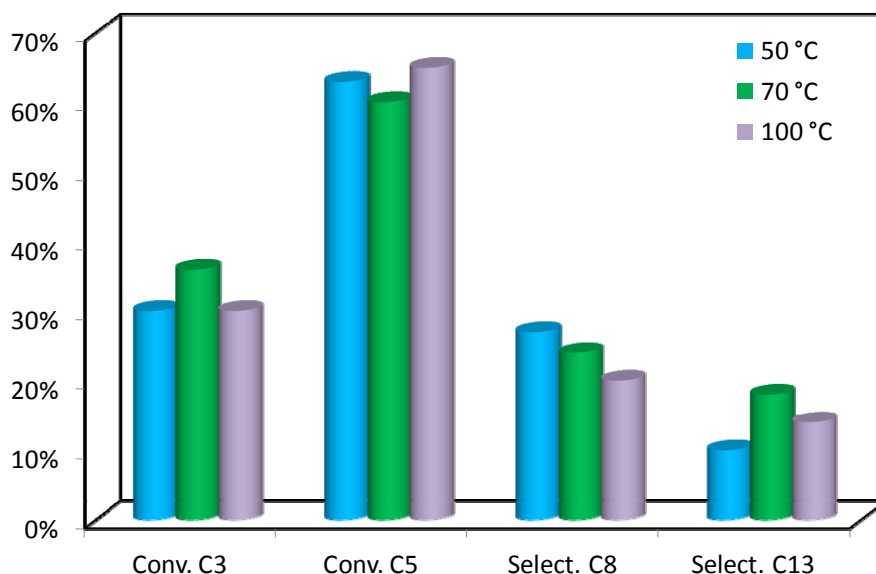


Fig. 5.11: Resultados obtenidos en la condensación aldólica de furfural y acetona catalizada por Mg-Al a diferentes temperaturas de operación.

Como se puede observar en la Fig. 5.11, la conversión del furfural no se ve afectada por la temperatura, al menos en el intervalo estudiado. La evolución de la conversión de la acetona presenta mayor dependencia respecto a la temperatura. Para la mayor temperatura (100 °C)

esta conversión es la menor, alcanzándose el óptimo para el caso de la temperatura intermedia (70 °C).

La influencia de la temperatura es ligeramente más notable en las selectividades de los productos, principalmente en el C13. Sin embargo, las diferencias globales no superan, en ningún caso, el 10 %. La reacción más afectada por la temperatura es la formación del dímero a partir del monómero. A medida que la temperatura de operación desciende, la selectividad del C8 aumenta, mientras que la del C13 disminuye.

En términos globales, se puede concluir que la temperatura de 70 °C es la que mejores resultados globales ofrece, ya que suma una selectividad total a productos del 42 %, mientras que a 100 °C se obtiene un 34 %. A 50 °C la suma de productos alcanza un total de 37 %, si bien la relación C13/C8 es mucho menor que para los otros dos casos.

Los resultados anteriores dejan de manifiesto que la temperatura de reacción tiene una influencia muy moderada en las selectividades de los productos principales. Los perfiles de C8 son decrecientes con la temperatura, lo cual es consecuente con que a mayor temperatura la reacción favorece la formación del dímero en detrimento del monómero. Sin embargo, el perfil del C13 no parece ser consecuente con este hecho, ya que por encima de los 70 °C se obtiene menor selectividad de la esperada. Estos resultados son congruentes con los balances al carbono: a mayor temperatura se favorece la formación de reacciones secundarias de formación de coque o subproductos a partir del C13, por lo que la selectividad a este producto desciende. De igual manera, el balance al carbono desciende hasta un 65 % a 100 °C (partiendo de un balance cercano al 90 % a 50 °C). La formación de estos subproductos consume en mayor grado el furfural que la acetona, lo cual justifica también el descenso en la conversión de C3 a la temperatura más elevada.

Teniendo en cuenta que no se llegan a alcanzar en ningún caso las selectividades obtenidas con el Mg-Zr, se mantiene que este material es el que ofrece mejores resultados. Las conversiones y selectividades obtenidas con este óxido son tan elevadas que, presumiblemente, un aumento de temperatura no tendrá una influencia notable en estos resultados. Por tanto, en todos los estudios posteriores en los que se considera el Mg-Zr como catalizador y se mantiene la temperatura de operación original en 50 °C.

5.2.3. REACCIONES SECUNDARIAS

En este proceso son dos las reacciones secundarias presentes: la autocondensación de la acetona y la formación de productos pesados. La primera de las reacciones es una reacción en paralelo que es catalizada por el mismo tipo de centros activos que la condensación del furfural y acetona. Como resultado de la autocondensación de la acetona se detectaron diacetona alcohol y óxido de mesitilo (no mostrados en los resultados anteriores). En todos los casos, las selectividades obtenidas fueron menores del 10 %, por lo que se puede concluir que la afinidad del furfural por estos centros es mucho mayor que la de la acetona. En la Fig. 5.12 se muestran las selectividades de diacetona alcohol obtenidas con los diferentes catalizadores a las distintas condiciones de reacción estudiadas.

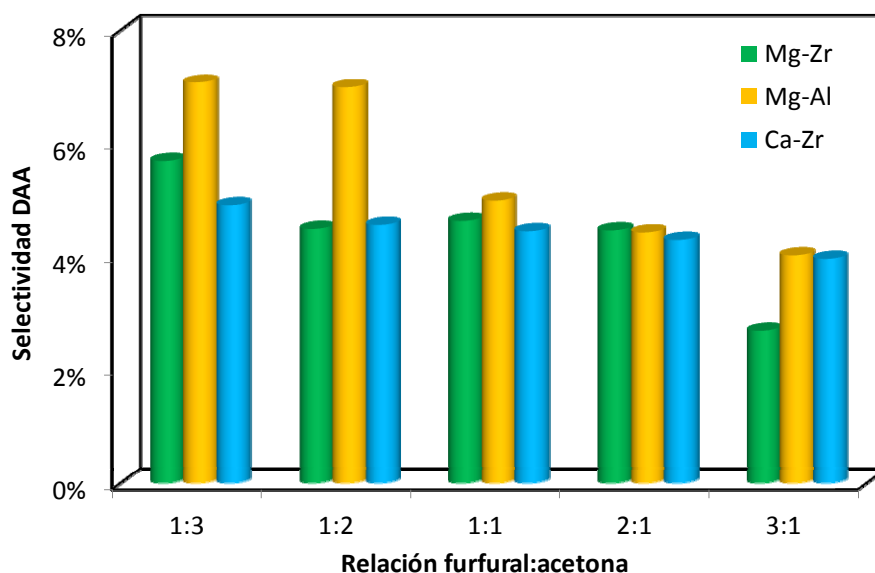


Fig. 5.12: Selectividad de diacetona alcohol (DAA) obtenida con los distintos óxidos mixtos probados en función de la relación furfural acetona (ffl:ace).

Tal y como cabría esperar, la formación de diacetona alcohol aumenta a medida que aumenta la concentración de acetona en la mezcla inicial. En condiciones estequiométricas las selectividades obtenidas son prácticamente iguales con los tres materiales, mientras que a medida que uno u otro reactivo se encuentra en exceso, las diferencias se acentúan. En todos los casos, el catalizador de Mg-Al es el más influenciado por esta reacción. Con el catalizador de Mg-Zr la selectividad de DAA permanece prácticamente constante, independientemente de la relación molar de reactivo estudiada. El catalizador que, globalmente, presenta un menor grado de autocondensación de acetona es el Ca-Zr. Los malos resultados del balance al

carbono de este catalizador hacen suponer que va a ser el catalizador que presente mayor formación de productos pesados (la otra reacción secundaria de este proceso).

La otra reacción secundaria que tiene lugar en este proceso es la formación de productos pesados, derivados del furfural. Estos productos, con numerosas insaturaciones y ciclos aromáticos, son insolubles en agua, por lo que precipitan sobre la superficie del catalizador. Estos subproductos no se pueden identificar porque se corresponden con una gran cantidad de derivados e isómeros. La mayor o menor producción se ha cuantificado mediante análisis de los catalizadores usados por TPO. Con estos análisis se obtienen señales de desorción que se corresponden con la oxidación de estos depósitos. Los perfiles de TPO obtenidos se muestran en la Fig. 5.13.

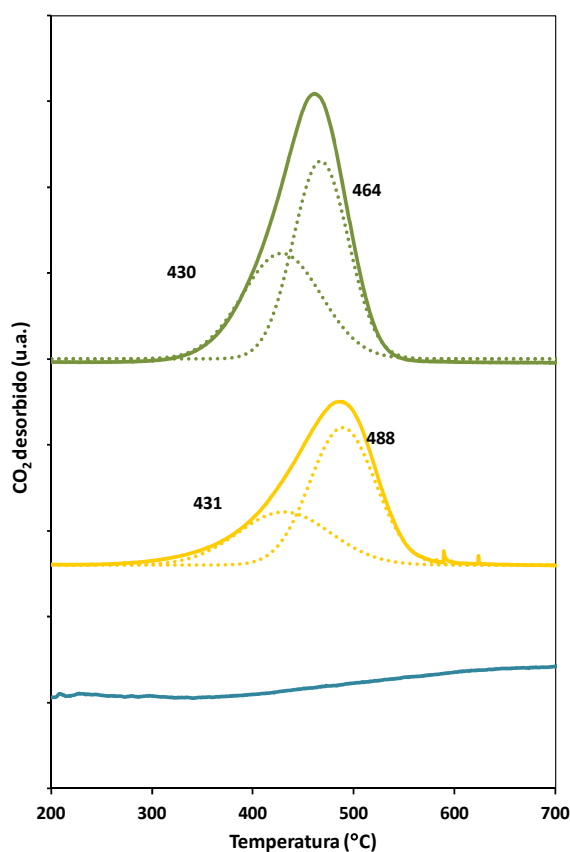


Fig. 5.13: *Perfiles obtenidos con los catalizadores usados en condensación aldólica: MgZr (verde); MgAl (amarillo); CaZr (azul).*

Los perfiles del Mg-Zr y Mg-Al presentan un único pico asimétrico a temperaturas comprendidas entre los 400-480 °C. Este pico se corresponde, en ambos casos, con la suma de la influencia de dos picos principales. Experimentos independientes realizados saturando el catalizador con disoluciones acuosas de C8 y C13 a temperatura ambiente demostraron una

buena correspondencia de estos picos con los productos C8 y C13. El pico a mayor temperatura de desorción se corresponde con el C13 y es sensiblemente mayor en el caso del Mg-Zr que en el Mg-Al. Esto demuestra que las reacciones secundarias de formación de productos pesados son prácticamente inexistentes y que la deposición de materia sobre el catalizador se debe a la adsorción de los aductos condensados. Por el contrario, estos picos no fueron observados en los TPO del Ca-Zr. Este catalizador presentó un pico de desorción a temperaturas sensiblemente mayores, indicando la presencia de productos más pesados. Estos resultados concuerdan con el bajo valor de balance al carbono obtenido al final de la reacción.

5.3. ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES

En términos generales, hay dos diferentes posibles causas de desactivación de los catalizadores durante la condensación aldólica: el bloqueo de los centros activos por deposición de los compuestos insolubles formados (analizada en el apartado anterior), y la posible lixiviación de los metales del catalizador al medio acuoso. En caso de que esto ocurriera, habría que analizar la posibilidad de que existiese catálisis homogénea.

La posible lixiviación se descartó mediante análisis químico (ICP) de las disoluciones tras 24 horas de reacción. En estos análisis se buscaron posibles iones de Al^{3+} , Mg^{2+} , Zr^{4+} o Ca^{2+} presentes en la fase líquida. El catalizador Mg-Al presentó la mayor estabilidad en este aspecto, con menos de un 0.2 % de Mg y Al presente en la fase acuosa. En el caso del Mg-Zr, el 2 % del Mg presente en la fase sólida había pasado a la disolución, mientras que no se detectó Zr. La lixiviación tampoco fue relevante en el catalizador de Ca-Zr, no detectándose concentraciones superiores a 0.4% de ninguno de los metales. El pH de las disoluciones fue medido antes y después de cada reacción, sin obtener diferencias significativas en ninguno de los casos. En la reacción catalizada por Mg-Zr, el pH evolucionó desde 10.2 a 10.6; en el caso de la reacción catalizada por Mg-Al, el cambio fue de 8.50 a 9.2. Finalmente, el pH de la reacción catalizada por Ca-Zr se mantuvo constante en 10.9.

La relevancia de esta lixiviación (en cuanto a la posible catálisis homogénea) fue evaluada para el catalizador más desfavorable (Mg-Zr). De esta forma, después de un primer ciclo de reacción, la disolución obtenida fue filtrada para eliminar cualquier partícula sólida. Tras asegurarse de haber eliminado el catalizador heterogéneo, las composiciones de acetona y furfural fueron ajustadas a los valores iniciales y la mezcla obtenida se sometió a las mismas

condiciones de reacción que inicialmente (pero en ausencia de catalizador sólido). Analizando la evolución temporal de los diferentes compuestos, se detectó una conversión del furfural (reactivo limitante en las condiciones 1:1) del 4 %. Esta conversión se considera insignificante frente al cerca del 80 % alcanzado con catalizador sólido. Consecuentemente, la influencia de la catálisis homogénea provocada por la lixiviación de material catalítico fue descartada.

La desactivación de los catalizadores fue comprobada mediante un segundo ciclo de reacción, en el cual se utilizaron como catalizadores los óxidos recogidos, filtrados, lavados y secados tras las 24 horas de reacción. Estos estudios se llevaron a cabo con los catalizadores de Mg-Zr y Mg-Al. No se realizaron con el Ca-Zr debido a los pobres resultados obtenidos en el primer ciclo. Los resultados finales obtenidos se recogen en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Comparación de los resultados obtenidos tras el primer y segundo ciclo de reacción de condensación aldólica

		Conversión		Selectividad		Balance al Carbono
		Acetona	Furfural	C8	C13	
Mg-Zr	1° ciclo	54.2 %	81.4 %	14.7 %	61.5 %	98.4 %
	2° ciclo	64.3 %	68.0 %	11.9 %	2.9 %	46.1 %
Mg-Al	1° ciclo	36.2 %	63.8 %	31.1 %	42.9 %	87.8 %
	2° ciclo	56.5 %	70.8 %	3.4 %	0.6 %	47.4 %

Como se observa en la Tabla 5.2, a pesar de que las conversiones en el segundo ciclo son similares, incluso algo superiores en el caso de la acetona, las selectividades decaen hasta prácticamente desaparecer, principalmente en el caso del C13. A estos malos resultados hay que añadir los datos del balance al carbono, menores del 50 % en ambos casos, denotando que los centros activos responsables de la condensación aldólica están bloqueados y que el consumo de los reactivos puede ser por una adsorción sobre la superficie del catalizador o por la presencia de reacciones no deseadas.

Los malos resultados, obtenidos principalmente con el Mg-Al pueden ser atribuidos a cambios conformacionales de los materiales. Estos óxidos modifican su estructura externa cuando entran en contacto con agua, incluso a nivel de trazas. Son numerosos los estudios que demuestran que los óxidos mixtos de estructura original tipo hidrotalcita sufren rehidratación en presencia de agua, revirtiendo en su estructura original ordenada y de una menor superficie

específica. Consecuentemente, el número de irregularidades disminuye, disminuyendo la densidad de centros activos expuestos en la superficie [Corma et al., 2006, Angelescu et al., 2008]. En el caso del catalizador de Mg-Zr, la presencia de agua puede producir la formación de moléculas de hidróxido que, además de lixiviarse en cierto grado, modifican la estructura general del catalizador [Zhou et al., 2011].

Estos cambios estructurales fueron observados mediante microscopía, observándose un cambio desde las estructuras granulares originales a otras de aspecto mucho más fibrilar, tal y como se observa en la Fig. 5.14.

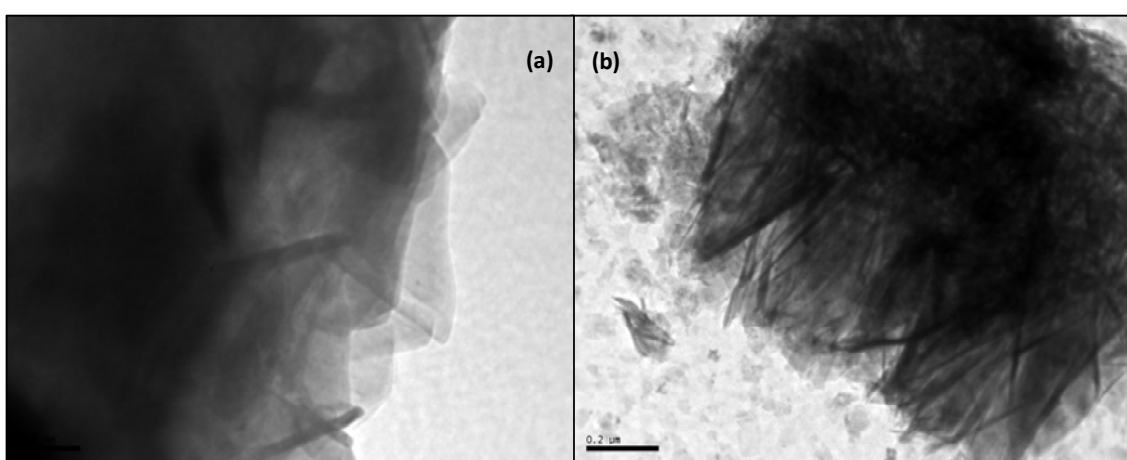


Fig. 5.14: Micrografías TEM de los catalizadores usados: (a) Mg-Zr; (b) Mg-Al.

Consecuentemente con estos cambios estructurales, el área específica de los catalizadores usados disminuye, dificultando el contacto entre los reactivos y los productos. Bajo estas circunstancias, es más probable que se produzca la autocondensación de acetona que la condensación cruzada de furfural y acetona, ya que el tamaño de las moléculas puede ser un impedimento.

5.4. ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN FASE LÍQUIDA

Para completar el estudio del mecanismo de reacción, es necesario estudiar cada uno de los isómeros de los compuestos que hasta ahora se han identificado como C6, C8 y C13, y analizar su evolución individual con respecto al tiempo. Estos resultados se han obtenido mediante análisis de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN), tal y como se detalló en el capítulo

anterior. Además de los reactivos, los distintos productos identificados se muestran en la Fig. 5.15.

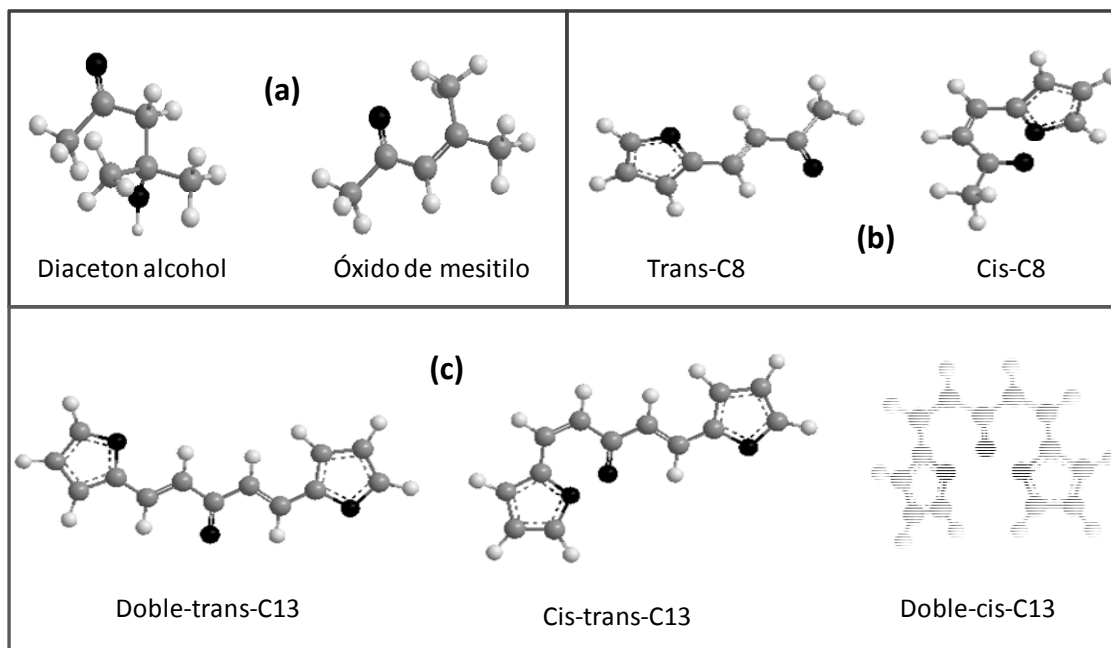


Fig. 5.15: Isómeros identificados de los productos (a) C6, (b) C8 y (c) C13.

En lo referente al monómero, se identificaron dos isómeros del C8. En los resultados anteriores se muestran ambos isómeros de forma conjunta. Sin embargo, si se analiza la evolución independiente de cada isómero, se observa la misma tendencia en los tres catalizadores estudiados. En los primeros momentos de la reacción se forma una mayor cantidad relativa del isómero cis, alcanzando una relación cis/trans de 70/30, aproximadamente. Sin embargo, pasadas las dos primeras horas de reacción, el comportamiento es el contrario y el isómero cis revierte en el trans (más estable estereoquímicamente), alcanzándose porcentajes de 70 % en el caso del Mg-Al y superiores al 90 % en el caso de Mg-Zr y Ca-Zr.

Respecto al dímero, se identificaron tres isómeros, correspondientes al doble cis, doble trans y el cis-trans. Al igual que con el C8, estos compuestos tienen todos el mismo desplazamiento químico pero presentan diferentes valores de constante de acoplamiento. En los primeros pasos de la reacción el isómero doble cis es el mayoritario, con más del 70 % en todos los casos. Pasadas las primeras horas el doble trans alcanza protagonismo, alcanzando más del 90 % de selectividad en todos los casos. El isómero cis-trans es un intermedio inestable, que mantiene una concentración remanente de aproximadamente 5 % durante toda la reacción.

Considerando que los isómeros trans tienen un mayor tamaño, porque se corresponden con conformaciones más estiradas, el pequeño tamaño de los poros del Ca-Zr puede dificultar la difusión del C8 o C13, limitando su formación o su desorción al medio de reacción.

Los resultados de actividad pueden ser relacionados con las propiedades superficiales y físico-químicas de los diferentes catalizadores. Teniendo en cuenta los estudios previos realizados sobre las condensaciones aldólicas, tiene especial interés el estudio de la basicidad, parámetro indicado como el más relevante en estos procesos [Di Cosimo et al., 2005]. Otros parámetros como el área específica parecen no tener tanta relevancia en la actividad catalítica. Los malos resultados obtenidos con el Ca-Zr parecen más relacionados con su baja basicidad.

Los resultados obtenidos presentan buena concordancia con el orden de densidad de los centros básicos de fuerza media (Mg-Zr > Mg-Al > Ca-Zr). Para comprobar esta correlación, la actividad catalítica fue relacionada con los distintos centros básicos. Teniendo en cuenta que durante esta reacción ocurren más de un proceso (considerando las dos aldolizaciones sucesivas, las consecuentes deshidrataciones y las posibles isomerizaciones), la relación entre los centros activos y las velocidades de reacción se consideran interpolando los resultados a tiempo cero, tiempo en el que sólo un proceso puede llevarse a cabo, por lo que se puede obtener el primer factor determinante. Por lo tanto, se calcularon las velocidades iniciales de formación del C8 y del C6. No se considera el C13 porque no es un producto primario formado directamente por la interacción de los reactivos. Se utilizó como base de cálculo la velocidad por unidad de área activa de catalizador expuesto, según la siguiente ecuación:

$$r_{C8}^0 = \frac{1}{S_G} \cdot \left[\frac{dX_{C5}}{d\left(\frac{tW}{n_{C5}^0}\right)} \right]_{\left(\frac{tW}{n_{C5}^0}\right)=0} \quad \text{Ec. 5.1}$$

donde S_G es el área superficial (m^2/g), X_{C5} es la conversión inicial de furfural, t es el tiempo de reacción en minutos, W es la masa de catalizador, expresada en gramos y n_{C5}^0 se refiere a los moles iniciales de furfural. En las Figs. 5.16 se observan las correlaciones obtenidas en función de los distintos tipos de centros activos.

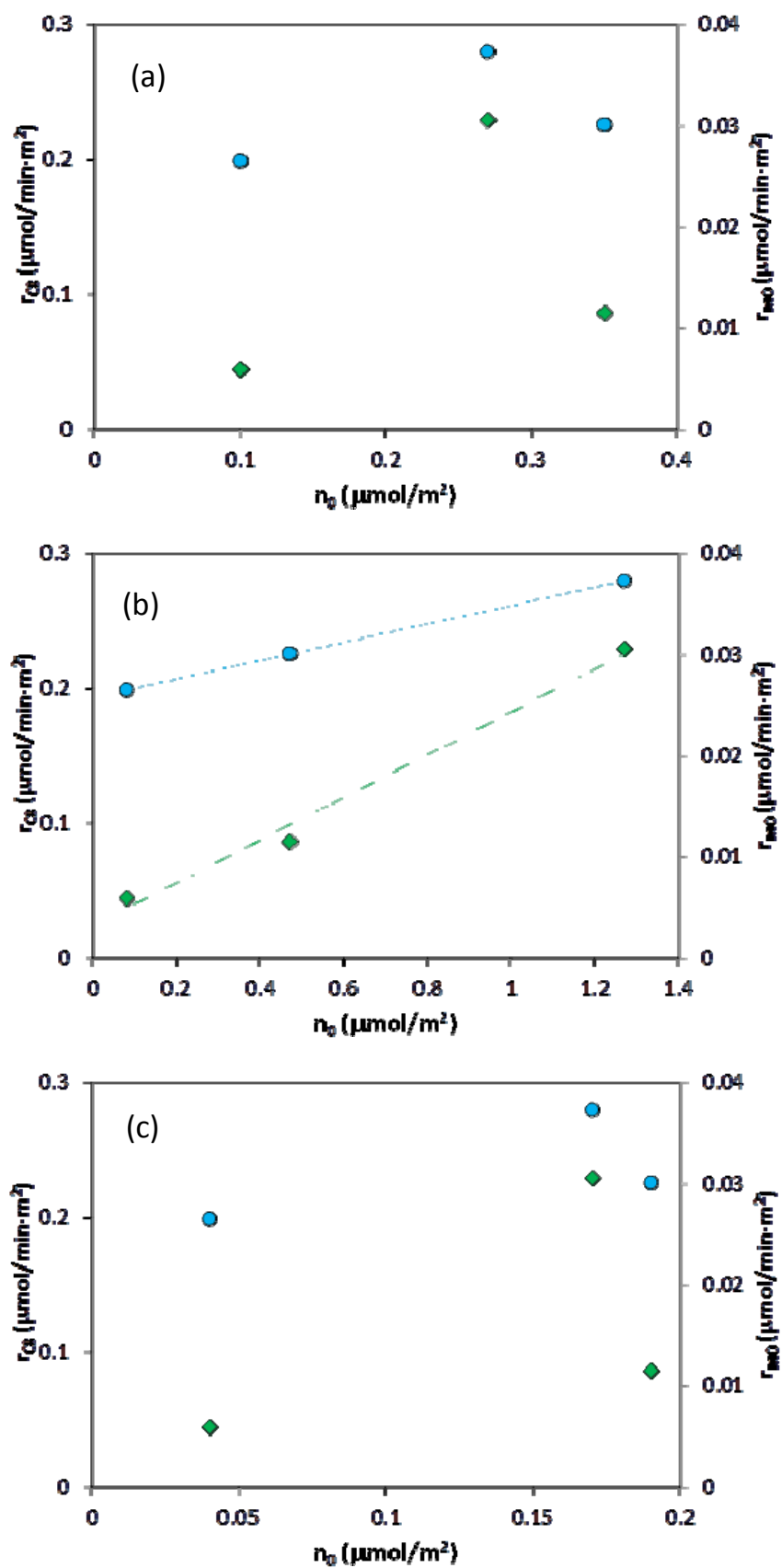


Fig. 5.16: Correlación de la velocidad de formación de C8 (♦) y C6 (●) en función de la densidad de centros básicos débiles (a), medios (b) y fuertes (c) de cada catalizador

Como se puede observar en la Fig. 5.16, existe una buena correlación entre la velocidad de formación de C8 y óxido de mesitilo y la densidad de centros básicos de fuerza media. Estos resultados indican que, en los momentos iniciales de la relación, la etapa determinante para el proceso cinético está determinada por este tipo de centros. De acuerdo con estos resultados se propone el siguiente mecanismo de reacción, Fig. 5.17.

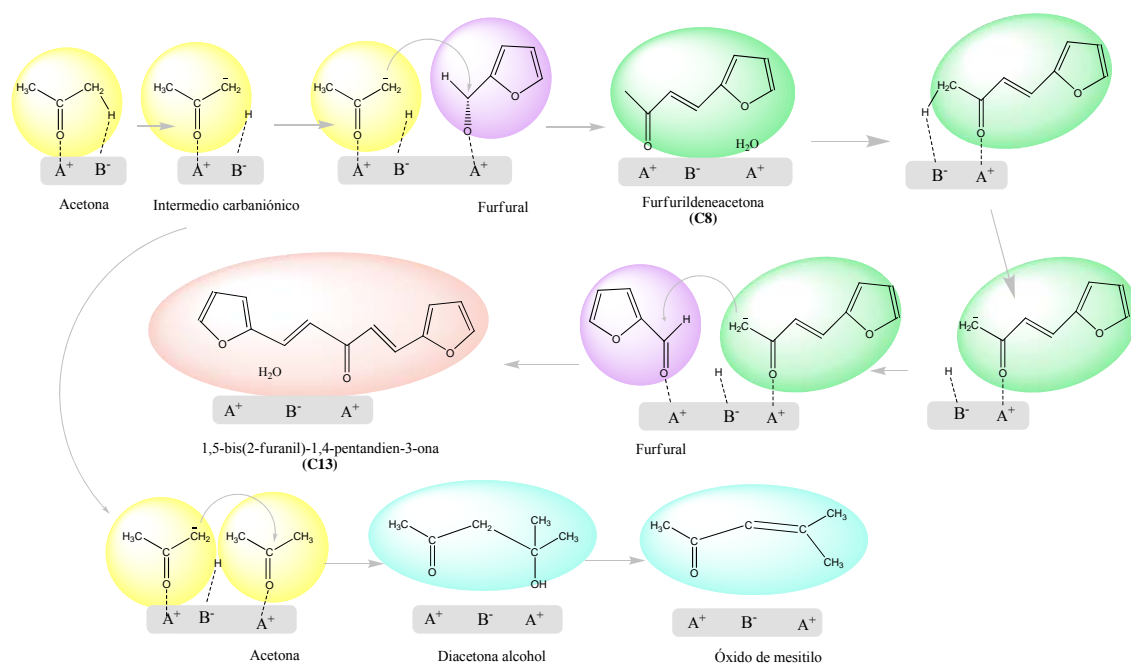


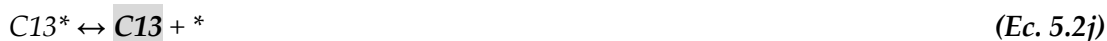
Fig. 5.17: Esquema de mecanismo de reacción de la condensación de furfural y acetona.

Considerando este mecanismo de reacción, es determinante para que la reacción comience, la capacidad de los catalizadores de abstraer el protón α de alguno de los reactivos. Esto puede depender de dos factores: la basicidad de los centros activos y la acidez de este tipo de protón [Díez et al., 2006].

En este caso, el mecanismo de producción de C8 mediante condensación aldólica de furfural y acetona, implica la abstracción inicial del protón α de acetona, formando un carbanión que ataca al grupo carbonilo de la molécula de furfural adsorbida en un centro activo contiguo [Abelló et al., 2009]. Fruto de este ataque se forma un intermediario β -hidroxil-cetona. Sin embargo, este intermediario nunca es observado en las condiciones de reacción estudiadas debido a que es muy inestable y sufre una rápida rehidratación, formando el aducto de condensación. Al mismo tiempo, el agua presente en el medio regenera los centros activos de la superficie catalítica.

En un mecanismo paralelo, el intermedio carbaniónico formado a partir de acetona puede atacar a una segunda molécula de acetona, formando el diacetona alcohol y el óxido de mesitilo por deshidratación.

De igual forma, el C13 se obtiene a partir de la abstracción del protón α de la molécula de C8, formando el carbanión que ataca al grupo carbonilo de otra molécula de furfural. El mecanismo de reacción se puede resumir en las siguientes ecuaciones:



Donde * representa el catión metálico; \diamond un anión oxigenado; y C^- el carbanión formado a partir de la acetona.

Basado en la proporcionalidad entre las velocidades iniciales de formación de C8 y de diacetona alcohol, la etapa cinética determinante tiene que ser común para la formación de ambos productos e implicar la existencia de centros básicos de fuerza media. Esta etapa se corresponde con la ecuación 5.2b. Con el mismo argumento, la ecuación 5.2h representa la etapa determinante de la velocidad de formación del dímero. La función de los centros ácidos débiles consiste en favorecer la adsorción de ambos reactivos por interacción de con los grupos carbonilos y la estabilización de los intermedios de reacción.

5.4.1. ESTUDIO CINÉTICO DE LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA

Con los datos obtenidos anteriormente y el mecanismo de reacción propuesto en el apartado anterior, se puede desarrollar un modelo cinético que complete el estudio de la reacción. Al igual que en el estudio de la hidrogenación hidrolítica, la cinética real debe considerar tanto la cinética de la reacción química (cinética intrínseca), como la transferencia de materia de los reactivos desde la fase en la que se encuentran al ser añadidos al reactor hasta el interior de los poros del catalizador y de todos los productos desde el interior del catalizador hacia sus fases respectivas.

Se considera el modelo de reactor discontinuo agitado en suspensión. Al modelo habría que añadirle los posibles efectos térmicos. En este aspecto, se considera que se está utilizando un modelo ideal de mezcla perfecta, y que la agitación empleada a lo largo de todo el proceso es muy enérgica. Cabe destacar que la reacción de aldolización es ligeramente exotérmica pero la dilución de la reacción es tan elevada que la liberación de energía es fácilmente asimilable por el sistema sin implicar cambios significativos en la temperatura de la masa reaccionante. Además, la carga de catalizador es relativamente elevada, lo que añade inercia térmica al sistema.

El modelo utilizado se aplicó mediante el software SCIENTIST, con un ajuste estadístico de los datos experimentales basados en el método de los mínimos cuadrados. Tradicionalmente este método es considerado el más fiable para la estimación de los parámetros de ajuste. El algoritmo de minimización utilizado por el programa ha sido el de Powell, considerado el más adecuado cuando se trata de sistemas no lineales, como son las ecuaciones cinéticas tratadas en este trabajo.

5.5. MODELOS DE CINÉTICA INTRÍNSECA CONSIDERADOS

Los perfiles de reacción obtenidos hacen pensar que un buen modelo cinético sería un modelo de primer orden para los reactivos en ambas reacciones. A esta suposición habría que añadir la presencia de reversibilidad en las reacciones, con lo que las ecuaciones que definirían el modelo son las siguientes:

$$(-r_1) = k_1 \cdot C_3 \cdot C_5 - j_1 \cdot C_8 \quad \text{Ec. 5.3}$$

$$(-r_2) = k_2 \cdot C_5 \cdot C_8 - j_2 \cdot C_{13} \quad \text{Ec. 5.4}$$

Estas simulaciones ofrecen una buena correspondencia con la evolución real de los reactivos. Sin embargo, los resultados para los productos no son óptimos, en especial para el C13. En todos los casos, los ajustes predicen concentraciones mayores que las obtenidas experimentalmente. El hecho de que para los productos el ajuste no sea muy exacto, puede estar parcialmente condicionado por la diferencia en el orden de magnitud de las concentraciones. Esto hace que, ajustando de forma adecuada la evolución de los reactivos, se obtengan buenos coeficientes de regresión, aunque las predicciones para los productos no concuerden.

Una de las características principales de este modelo cinético es que predice que, tanto los reactivos como los productos, alcanzan una concentración prácticamente estacionaria a tiempos mucho menores que los de reacción. Para el caso de los reactivos, la coincidencia con los datos experimentales es buena, tanto en lo referente al tiempo de estabilización, como a la concentración alcanzada en dicho tiempo. Sin embargo, para los productos, el tiempo de estabilización real es mayor que el predicho por el modelo y con concentraciones menores que las alcanzadas en el ajuste.

Para los catalizadores Mg-Al y Ca-Zr, además de que el modelo cinético no sea el óptimo, puede estar influyendo que el balance al carbono no es tan bueno como en el caso de las reacciones de Mg-Zr, por lo que sería más correcto considerar que se estén formando, por reacciones secundarias o craqueo, otros productos que en el ajuste no se están teniendo en cuenta.

Con el objetivo de mejorar los ajustes obtenidos, se comprobó el grado de correspondencia de los datos experimentales con un modelo considerando primer orden para la acetona pero orden cero para el furfural. Este modelo presupone que el furfural se encuentra adsorbido sobre la superficie del catalizador y su viabilidad se considera a partir de los resultados obtenidos modificando las relaciones iniciales de reactivo (*ver apartado 5.2.1*). Al variar la concentración se observaba que un exceso de furfural no favorece la selectividad a ninguno de los productos principales, siendo el dímero el producto que se ve más afectado. Estos resultados son congruentes con la hipótesis de una adsorción fuerte de este reactivo (el furfural) sobre la superficie catalítica, hecho reflejado en el orden 0 de la cinética respecto a este compuesto. Consecuentemente, se obtiene una ecuación lineal, de orden global 1, en la que sólo influye la concentración de acetona. En este caso, la constante aparente englobaría el cociente entre la constante cinética y la de adsorción del furfural sobre la superficie del catalizador. Las ecuaciones cinéticas que definen este modelo son:

$$(-r_1) = k_1 \cdot C_3 - j_1 \cdot C_8 \quad \text{Ec. 5.5}$$

$$(-r_2) = k_2 \cdot C_8 - j_2 \cdot C_{13} \quad \text{Ec. 5.6}$$

Por norma general, los ajustes anteriores ofrecen mejores resultados que los de orden global dos pero, excepto en las reacciones catalizadas por Mg-Zr, las concentraciones predichas por el ajuste del C13 son sensiblemente mayores que los datos experimentales. Esto hace pensar que una tercera reacción de formación de coque a partir del C13 puede dar resultados más próximos a la realidad. En este caso, las ecuaciones cinéticas aplicadas son las siguientes:

$$(-r_1) = k_1 \cdot C_3 - j_1 \cdot C_8 \quad \text{Ec. 5.7}$$

$$(-r_2) = k_2 \cdot C_8 - j_2 \cdot C_{13} \quad \text{Ec. 5.8}$$

$$(-r_3) = m_1 \cdot C_{13} \quad \text{Ec. 5.9}$$

Este modelo, aunque no exacto, ofrece unos valores de ajuste más cercanos a los experimentales que en los casos anteriores. Esto, unido al peor balance al carbono obtenido con Mg-Al y Ca-Zr, hace considerar este modelo el más adecuado para estos dos materiales. Para el caso del Mg-Zr este nuevo ajuste no aporta mejoría en los resultados, por lo que se considera óptimo el ajuste de orden 1 para la acetona y orden cero para el furfural. Las Figs. 5.18-5.20 muestran las comparaciones entre los resultados experimentales y los ajustes cinéticos del modelo que mejor se ajusta en cada caso:

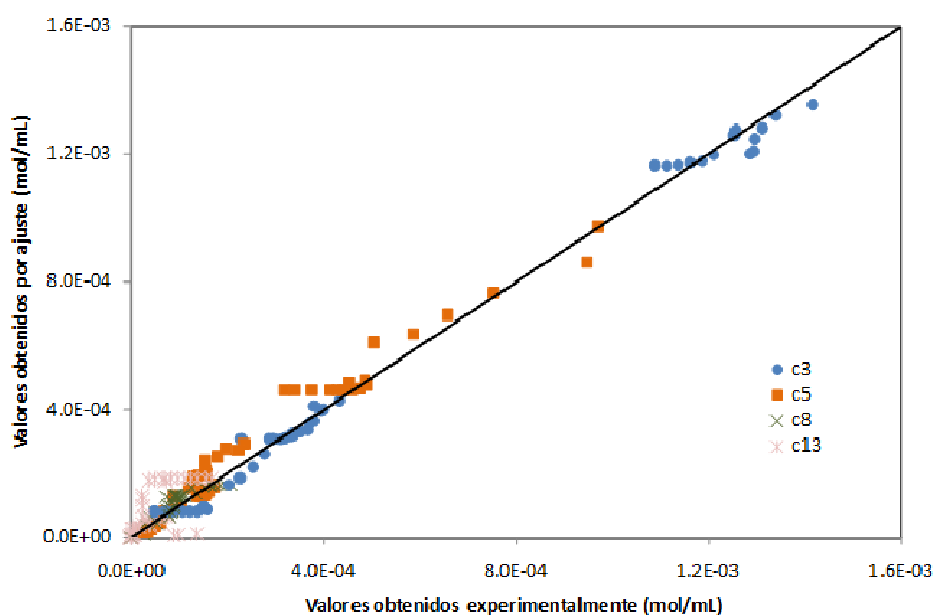


Fig. 5.18: Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos suponiendo orden 1 para la acetona y orden 0 para el furfural, para el catalizador Mg-Zr.

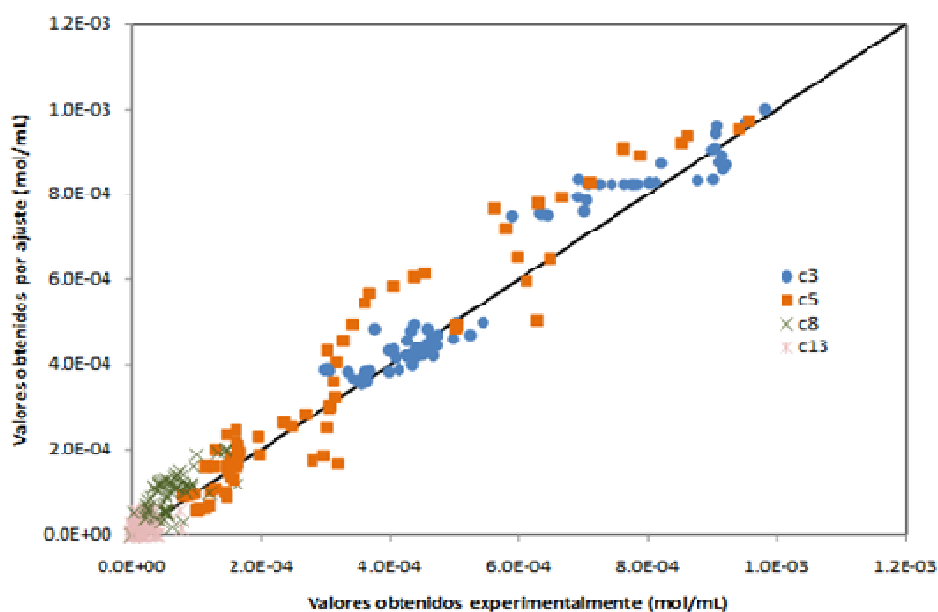


Fig. 5.19: Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos suponiendo orden 1 para la acetona y orden 0 para el furfural, considerando reacción secundaria de formación de coque, para el catalizador Mg-Al.

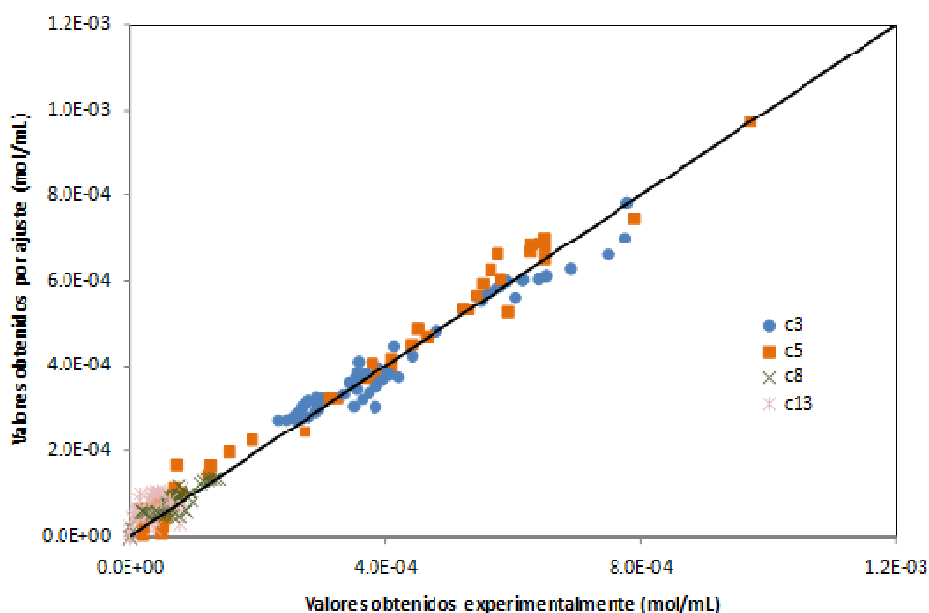


Fig. 5.20: Comparación de los resultados experimentales con los obtenidos suponiendo orden 1 para la acetona y orden 0 para el furfural, considerando reacción secundaria, para el catalizador Ca-Zr.

De forma general, se puede concluir que el modelo de orden 0 para el furfural y orden 1 para la acetona es el que ofrece mejor correspondencia con los datos experimentales para las

reacciones catalizadas por el soporte Mg-Zr. La mejor correspondencia para las reacciones catalizadas por Ca-Zr se obtiene considerando la reacción secundaria de formación de coque, mientras que el catalizador Mg-Al tiene un comportamiento intermedio entre las dos situaciones, no pudiendo definirse un modelo mejor.

Estos resultados concuerdan con el estudio del balance al carbono y las actividades de los distintos catalizadores expuestos en apartados anteriores. Las constantes cinéticas se resumen en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Resumen de los parámetros de ajuste obtenidos en las distintas reacciones de condensación aldólica de furfural y acetona

		Parámetros de ajuste cinético (min ⁻¹)					
		k ₁	k ₂	j ₁	j ₂	m ₁	r ²
Mg-Zr	1:3	0.0020	0.0027	0.008	0.012	-	0.993
	1:2	0.0020	0.0017	0.002	0.065	-	0.917
	1:1	0.0022	0.0028	0.0041	0.06	-	0.97
	2:1	0.0025	0.0016	0.0023	0.017	-	0.98
	3:1	0.0030	0.0029	0.0029	0.033	-	0.98
Mg-Al	1:3	0.0008	0.039	0.0053	0.188	-	0.94
	1:2	0.0008	0.054	0.0046	0.158	-	0.995
	1:1	0.0018	0.0121	0.009	0.017	-	0.994
	2:1	0.0017	0.0095	0.0063	0.190	-	0.98
	3:1	0.0025	0.076	0.011	0.056	-	0.99
Ca-Zr	1:3	0.0014	0.20	0.0056	0.135	0.0003	0.995
	1:2	0.006	0.041	0.035	0.073	0.0009	0.990
	1:1	0.003	0.088	0.004	0.035	0.0006	0.96
	2:1	0.0026	0.0413	0.005	0.807	0.0003	0.995
	3:1	0.0030	0.096	0.0193	0.053	0.0001	0.98

Considerando los valores globalmente, teniendo en cuenta que estas constantes deberían ser independientes de las concentraciones, se obtienen los siguientes valores medios para las constantes cinéticas en función del catalizador empleado, Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Resumen de los valores medios de los parámetros de ajuste obtenidos en las distintas reacciones de condensación aldólica de furfural y acetona

	Parámetros de ajuste cinético (min ⁻¹)					
	k ₁	k ₂	j ₁	j ₂	m ₁	r ²
Mg-Zr	0.0021	0.006	0.004	0.0076	-	0.97
Mg-Al	0.0016	1.276	0.0071	1.544	-	0.96
Ca-Zr	0.0024	0.221	0.007	1.707	0.0005	0.96

De acuerdo con los valores obtenidos, el catalizador Mg-Zr tiene los valores más altos para las constantes que representan las reacciones directas de condensación y los más bajos para los de la retroaldolización, lo cual es congruente con los mejores resultados obtenidos. La formación del C13 está mucho más favorecida con el catalizador Mg-Al que con el resto, pero el valor de la k_1 es tan pequeño que no el C8 no se forma con la velocidad necesaria para formar el dímero en proporciones óptimas. Finalmente, los elevados valores de las constantes de retroaldolización y el hecho de que con este catalizador la formación de coque sea relevante explican los malos resultados obtenidos con el óxido Ca-Zr.

5.6. CONCLUSIONES

- ✓ Se ha comprobado que los catalizadores inorgánicos (óxidos mixtos) son mucho más activos que los orgánicos (nanotubos dopados con nitrógeno) para la reacción de condensación, tanto en fase líquida como en fase gaseosa.
- ✓ Tres diferentes óxidos mixtos (Mg-Zr, Mg-Al y Ca-Zr) de carácter básico han sido utilizados como catalizadores en el estudio de la condensación aldólica de furfural y acetona en fase acuosa. La eficiencia de dichos catalizadores responde al orden: Mg-Zr > Mg-Al > Ca-Zr, en el mismo orden que decrece la concentración de centros básicos de fuerza media en estos materiales.
- ✓ La concentración inicial de furfural y acetona condiciona los resultados obtenidos, de forma que los resultados óptimos se obtuvieron con las relaciones 1:1 (furfural:acetona), es decir, con un cierto exceso de acetona respecto a las condiciones estequiométricas definidas en la ecuación de reacción de formación del C13.
- ✓ En cuanto a la estabilidad de estos materiales, se ha descartado un efecto de catálisis homogénea por lixiviación de material activo hacia la fase acuosa. Ciclos consecutivos con el mismo catalizador no modifican los resultados de conversión de reactivos, si bien afectan enormemente a la selectividad del principal producto de interés (C13).
- ✓ Para conocer mejor el mecanismo de aldolización, estos materiales se han utilizado en la autocondensación de acetona en fase gaseosa, concluyéndose que el parámetro clave en este tipo de procesos es la concentración de pares ácido-base de fuerza media (bicarbonatos).
- ✓ Finalmente, se ha propuesto un modelo cinético considerando reacciones reversibles y una dependencia de primer orden respecto a las especies donadoras de α -protones. El furfural se considera adsorbido sobre la superficie del catalizador.
- ✓ Los principales resultados expuestos en este capítulo se recogen en las siguientes publicaciones, cuyo texto completo se adjunta en el anexo correspondiente:
 - "Preparation of nitrogen containing carbon nanotubes and study of their performance as basic catalysts", Laura Faba, Yolanda Álvarez-Criado, Esteban Gallegos-Suárez, María Pérez-Cadenas, Eva Díaz, Inmaculada Rodríguez-Ramos, Antonio Guerrero-Ruiz, Salvador Ordóñez, Applied Catalysis A: General, Enviada.
 - "Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides", Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez, Applied Catalysis B: Environmental, 113-114 (2012) 201-211.

- “Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials”. Salvador Ordóñez, Eva Díaz, Marta León, Laura Faba. *Catalysis Today*, 167 (2011) 71-76.

**6. OPTIMIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD
CATALÍTICA EN LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA
DE FURFURAL Y ACETONA EN FASE ACUOSA:
ESTUDIOS EN ATMÓSFERA REDUCTORA**

Una de las conclusiones del estudio de la condensación aldólica sobre óxidos mixtos es que la desactivación por fuerte adsorción de reactivos y productos sobre la superficie catalítica es el principal inconveniente que presentan este tipo de materiales. Con el fin de optimizar el proceso en este sentido y, tomando como punto de partida los estudios de Barret et al., se ha estudiado la posibilidad de introducir una hidrogenación parcial como parte del proceso [Barret et al., 2006]. En este capítulo, la hidrogenación de los aductos no es una finalidad, sino que se pretende únicamente hidrogenar los dobles enlaces de las cadenas lineales del C8 y C13, principales responsables de la adsorción sobre centros activos. De esta forma, se aumenta la concentración de C8 y C13 presente en el medio y se evitan problemas de bloqueo de poros. Además, ante la posibilidad de unificar las etapas de condensación e hidrogenación, es interesante estudiar si la presencia del metal de hidrogenación (en este caso el paladio) modifica de algún modo la actividad catalítica en la etapa de condensación.

6.1. CATALIZADORES BIFUNCIONALES

La síntesis de biocombustibles mediante este proceso implica una fase de hidrogenación para obtener compuestos saturados y lineales a partir de los aductos de condensación. Para esta hidrogenación es necesario un catalizador que posea una fase activa para el hidrógeno, es decir, un metal noble como el Pd o el Pt. La posibilidad de obtener catalizadores que incluyan fases activas para la condensación y fases activas para la hidrogenación permite integrar ambas etapas como un único proceso. Esta posibilidad fue el punto de partida de este trabajo, estudiando conjuntamente ambas etapas. Sin embargo, no existen estudios sobre la influencia del paladio en la actividad en la etapa de condensación.

Este estudio se considera necesario teniendo en cuenta las sustanciales modificaciones que la presencia del paladio provoca en la estructura general del catalizador, tal y como se analizó en el apartado de caracterización del *capítulo 4*.

El objetivo de este capítulo es analizar el comportamiento de los catalizadores bifuncionales con contenido en paladio y centros básicos en la condensación aldólica de furfural y acetona en fase líquida. Estos resultados se han comparado con los obtenidos con los catalizadores mixtos. Uno de los principales efectos estudiados es la influencia en la desactivación, estudiando la reacción bajo condiciones inertes (atmósfera de nitrógeno) y bajo condiciones reductoras (atmósfera de hidrógeno), de forma que se favorece una hidrogenación parcial de

los productos de condensación, mejorando la solubilidad en fase acuosa de subproductos pesados y limitando el efecto de desactivación del catalizador por deposición de material que bloquee los centros activos.

Concretamente, se han utilizado los catalizadores bifuncionales Pd/Mg-Zr, Pd/Mg-Al y Pd/Ca-Zr mencionados en el capítulo 4. Consecuentemente, la metodología de síntesis y su completa caracterización se encuentra detallada en el mencionado capítulo.

6.2. EFECTO DE LA ADICIÓN DE PALADIO SOBRE LOS ÓXIDOS MIXTOS EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA BAJO ATMÓSFERA INERTE.

Para analizar el efecto del paladio, se llevaron a cabo reacciones de condensación de furfural y acetona bajo las mismas condiciones estudiadas anteriormente, utilizando una relación inicial de reactivos de 1:1 (furfural:acetona), lo cual implica un ligero exceso de acetona para la formación de C13. Estas condiciones fueron elegidas como resultado de los datos obtenidos en el capítulo anterior. Las Figs. 6.1-6.3 muestran los resultados obtenidos en base a la evolución de las concentraciones de ambos reactivos y productos.

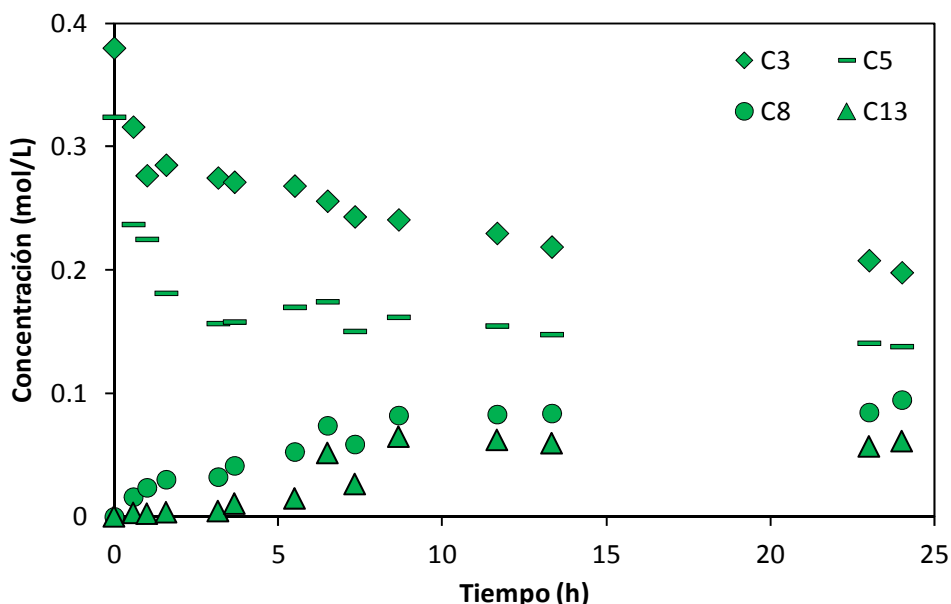


Fig. 6.1: Evolución de los distintos compuestos implicados en la reacción de condensación de furfural y acetona catalizada por Pd/Mg-Zr.

En lo referido al Pd/Mg-Zr, las concentraciones finales de acetona y furfural se corresponden con unas conversiones de 50.5 % y 73.4 %, respectivamente. Estos valores son ligeramente

inferiores a aquéllos obtenidos utilizando óxidos mixtos sin impregnar: 54.2 % (C3), 81.4 % (C5).

Sin embargo, las principales diferencias se encuentran en las concentraciones de los productos. Tras 24 horas de reacción hay un descenso del 50 % en la concentración de C8 obtenida (datos comparados con los resultados obtenidos en el capítulo anterior), mientras que la concentración del C13 sólo alcanza un tercio de la obtenida con el catalizador no metálico.

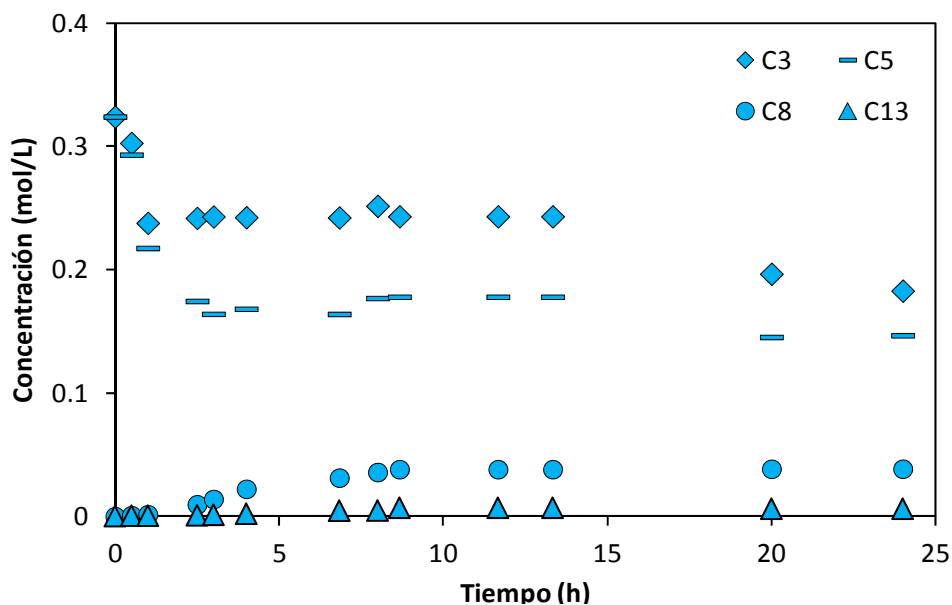


Fig. 6.2: Evolución de los distintos compuestos implicados en la reacción de condensación de furfural y acetona catalizada por Pd/Mg-Al.

En cuanto al catalizador Pd/Mg-Al, el descenso en las concentraciones de productos es mucho mayor, superando el 60 % en el caso del monómero y con prácticamente un 100 % para el dímero. Es decir, la presencia del paladio sobre el catalizador Mg-Al provoca una desactivación casi total de este material. Como en el caso del Pd/Mg-Zr, estos malos resultados no se corresponden con bajas conversiones. La conversión de acetona sólo sufre un descenso del 10 %, descenso paralelo al descenso en la densidad de centros básicos de fuerza media. La no correspondencia entre la elevada conversión de acetona y la baja cantidad de productos puede explicarse parcialmente por un aumento de la influencia de reacciones secundarias como la autocondensación de acetona.

La Fig. 6.3 da evidencia de la pérdida, prácticamente total, de actividad que se produce en el catalizador de Ca-Zr al impregnarlo con paladio. Este material, ya en su forma masiva,

presentaba los peores resultados y el paladio parece bloquear los escasos centros activos existentes en este material, alcanzándose menos de un 5 % de selectividad final del C8 y sin obtener señal correspondiente al C13.

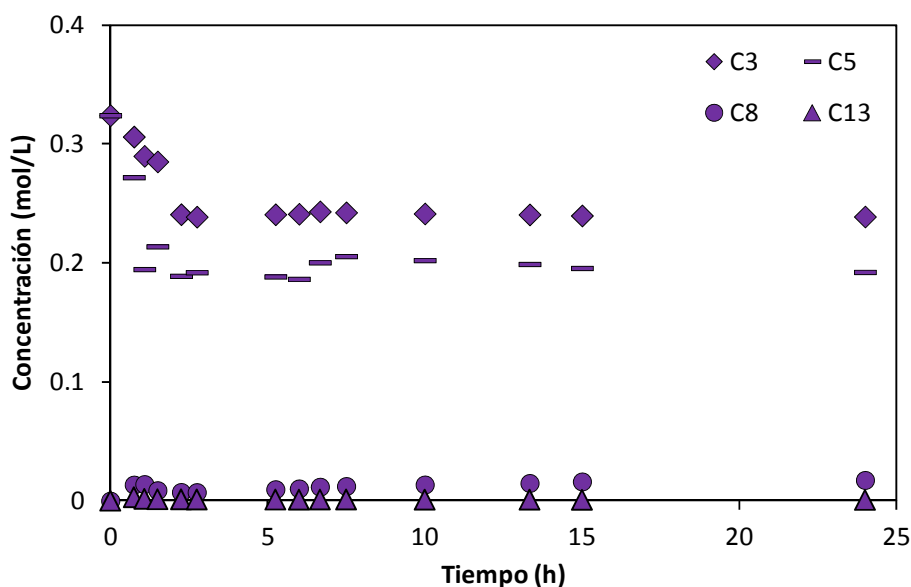


Fig. 6.3: Evolución de los distintos compuestos implicados en la reacción de condensación de furfural y acetona catalizada por Pd/Ca-Zr.

La autocondensación de acetona, produciendo óxido de mesitilo, cobra mayor relevancia con la presencia de paladio, incrementando su selectividad final desde un 3 % a un 8 % en el caso del Mg-Zr; de un 4 % a un 11 % con Mg-Al y de un 4.5 % a un 21 % con Ca-Zr. Este incremento, prácticamente equitativo en el caso del Mg-Zr y Mg-Al, se justifica considerando el descenso en el diámetro de poros: la formación de diacetona alcohol está mucho menos limitada por problemas de difusión en poros que la formación de aductos de tamaño mucho mayor, como son el C8 y el C13. En el caso del Pd/Ca-Zr, el incremento de la autocondensación de acetona es sensiblemente mayor, hecho que conjuntamente con el descenso en la selectividad de los productos principales, se justificaría por un bloqueo prácticamente total de los centros activos al depositar el paladio sobre ellos, de forma que sólo las moléculas de acetona y diacetona alcohol tuvieran un tamaño lo suficientemente pequeños como para adsorberse sobre la pequeña porción de centros accesibles.

En los tres casos, uno de los resultados más llamativos es el descenso en la relación C13/C8. Este parámetro alcanzaba valores de 3.9, 1 y 0.8 con el Mg-Zr, Mg-Al y Ca-Zr, respectivamente.

Sin embargo, ante la presencia del paladio, estos valores descienden a 1.7 (Pd/Mg-Zr) y 0.25 (Pd/Mg-Al) y la ausencia de C13 con el Pd/Ca-Zr es prácticamente absoluta. Este parámetro está relacionado con la presencia de la retroaldolización. Consecuentemente, los equilibrios de formación de los productos están menos desplazados hacia la formación de estos aductos cuando se utilizan catalizadores bifuncionales.

Las reacciones de retroaldolización se pueden ver favorecidas por la interacción entre el paladio y los dobles enlaces presentes en las insaturaciones propias del furfural, C8 y C13. Teniendo en cuenta que estas interacciones aumentan a medida que aumenta el tamaño molecular y el número de dobles enlaces [Di Cosimo et al., 2005], la adsorción del C13 es suficientemente fuerte como para que tarde tanto en desorberse que los mismos centros activos catalicen la descomposición en sus unidades C8 y C5. Esta fuerte adsorción favorece también la formación de otros productos no deseados. Además, la interacción entre los centros activos del paladio y los productos de reacción puede ser tan fuerte que bloquee los centros activos localizados en las proximidades, provocando la desactivación del catalizador por deposición de coque.

Esta hipótesis explica los peores resultados de balance al carbono obtenidos con los catalizadores Pd/Mg-Zr y Pd/Mg-Al. En el caso del soporte Mg-Zr hay un descenso desde un 98% con el óxido original a un 86% con el Pd/Mg-Zr. El descenso porcentual es similar en el caso del soporte Mg-Al que, partiendo de un 88% obtenido con el óxido, sólo alcanza un 75 % con el catalizador bifuncional. Por el contrario, con el Ca-Zr el balance al carbono aumenta con la presencia de paladio, desde un 71 % a un 78.2 %. Este hecho concuerda con que se favorezca la autocondensación de la acetona, generando subproductos solubles en agua y considerados a la hora del balance al carbono.

Estos resultados han sido corroborados mediante análisis de oxidación a temperatura programa de los catalizadores usados, obteniéndose los perfiles que se muestran en la Fig. 6.4.

En Fig. 6.4 se muestran los resultados obtenidos hasta la temperatura de desorción de 650 °C. En este intervalo, se observó una mayor concentración de depósitos de coque (mayor área de pico), manteniendo las temperaturas de desorción de los materiales originales e incrementando, además, la señal referente a la desorción del C13. A temperaturas mayores se detectaron otros picos, no localizados en los materiales no impregnados. Dado que serían temperaturas mayores que las de calcinación de los materiales, no se puede garantizar que no estén influidos por la desnaturalización del material. Sin embargo, comparando los resultados con la oxidación de los materiales frescos (sin utilizar en reacción), se observa la existencia de

más y mayores picos en los catalizadores usados, pudiendo corresponderse con sustancias pesadas depositadas.

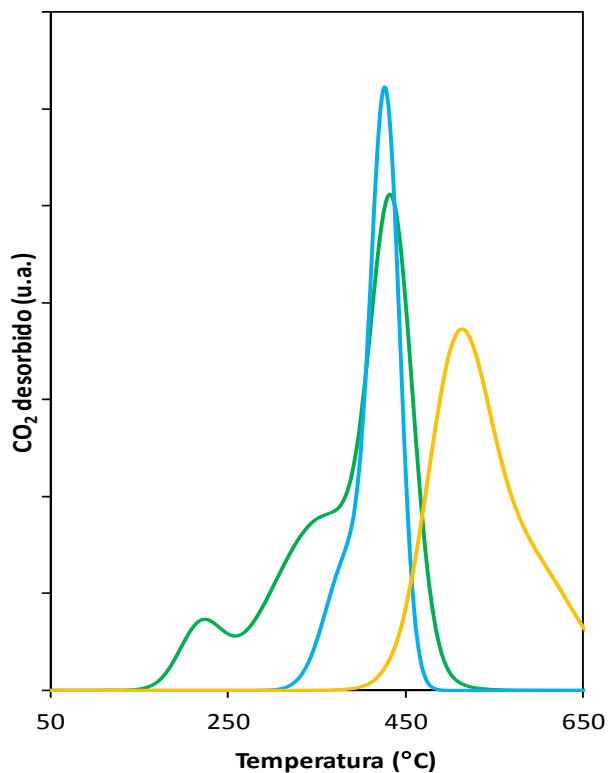


Fig. 6.4: Perfiles de TPO de los catalizadores usados: Pd/Mg-Zr (verde); Pd/Mg-Al (azul); Pd/Ca-Zr (naranja).

Al igual que ocurría con los catalizadores sin paladio, la señal del Pd/Ca-Zr indica una mayor fortaleza de los depósitos en este material que en los otros dos materiales.

6.2.1. OPTIMIZACIÓN DE LA RELACIÓN INICIAL FURFURAL:ACETONA PARA LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA SOBRE CATALIZADORES BIFUNCIONALES

Al igual que con los óxidos mixtos no impregnados, se llevó a cabo un estudio pormenorizado de la influencia de la relación inicial de los reactivos, estudiando el efecto desde un exceso de furfural hasta un exceso de acetona.

Para facilitar la comprensión de los resultados, se muestran únicamente los resultados obtenidos en las condiciones 1:3, 1:1 y 3:1, por ser aquéllas cuya comparativa podría ser más

interesante. En las Figs. 6.5 – 6.10 se muestran los resultados obtenidos, indicando los valores alcanzados con los óxidos mixtos originales para facilitar la interpretación de los resultados.

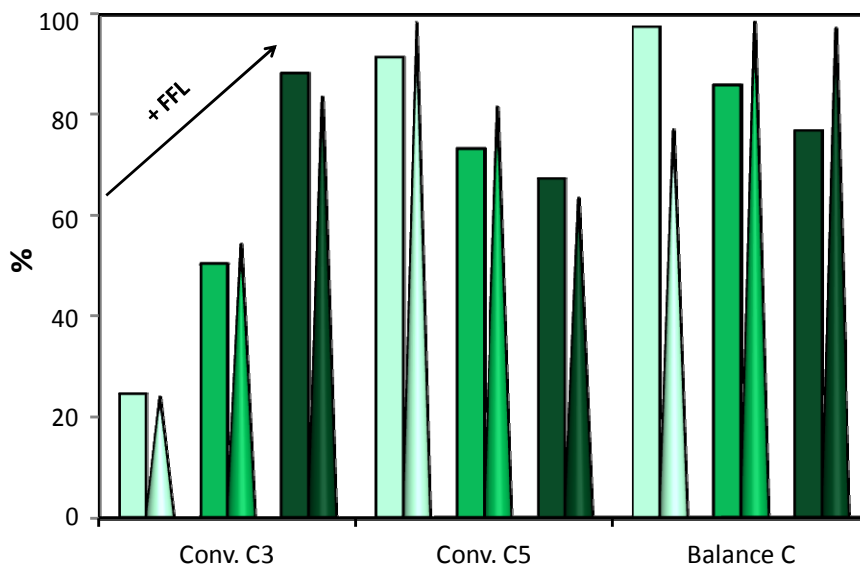


Fig. 6.5: Resultados obtenidos tras 24 horas de reacción con Pd/Mg-Zr (barras) y Mg-Zr (conos) en función de la relación inicial de reactivo: 1:3, verde claro; 1:1, verde; 3:1; verde oscuro.

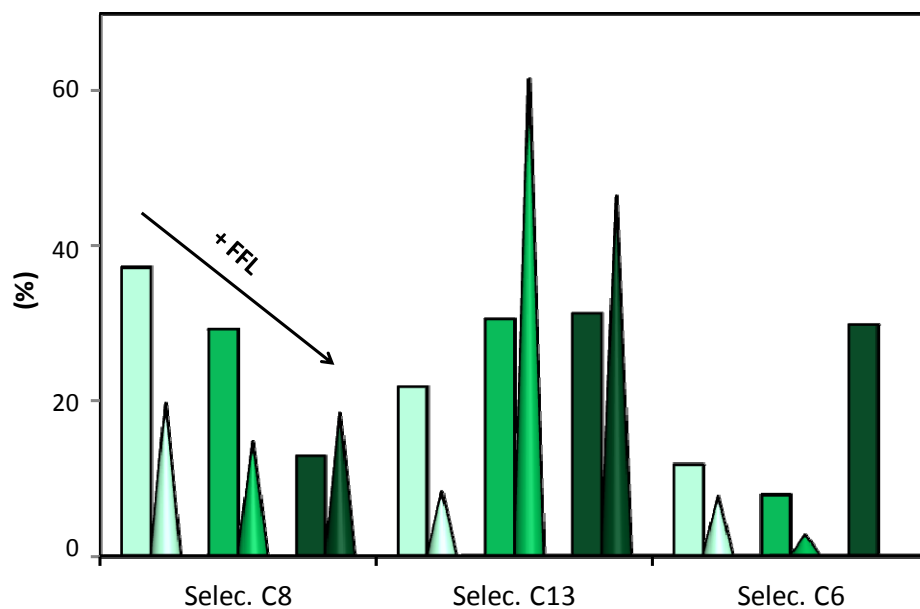


Fig. 6.6: Resultados obtenidos tras 24 horas de reacción con Pd/Mg-Zr (barras) y Mg-Zr (conos) en función de la relación inicial de reactivo: 1:3, verde claro; 1:1, verde; 3:1; verde oscuro.

Los resultados obtenidos con Pd/Mg-Zr presentan bastante analogía con los del Mg-Zr. Destaca que, para conversiones similares, la relación C13/C8 ha sido, en todos los casos, considerablemente menor. En condiciones de exceso de acetona, la conversión de furfural alcanzada es superior al 90 %, alcanzando valores incluso superiores a los obtenidos con el óxido mixto. El hecho de que esta elevada conversión no se traduzca en mayores selectividades a C13 está condicionado por el efecto de adsorción previamente comentado. El C13 se encuentra principalmente adsorbido sobre la superficie del catalizador, bloqueando gran parte de los centros activos. Por ello, a pesar de que existe un exceso de acetona libre no reaccionada, la reacción de autocondensación no ocurre en mayor grado, ya que los centros que catalizan la producción de óxido de mesitilo se encuentran inactivos.

Al igual que con el óxido mixto no impregnado, las condiciones óptimas de reacción son las equimoleculares (1:1), condiciones en las que se alcanza un 44 % de selectividad global a la selectividad de C8 y C13, menor influencia de la autocondensación de acetona y buen resultado del balance al carbono, indicando la no existencia de reacciones secundarias. La reacción en condiciones 1:3 también ofrece buena selectividad global, pero con mucho mayor peso del monómero.

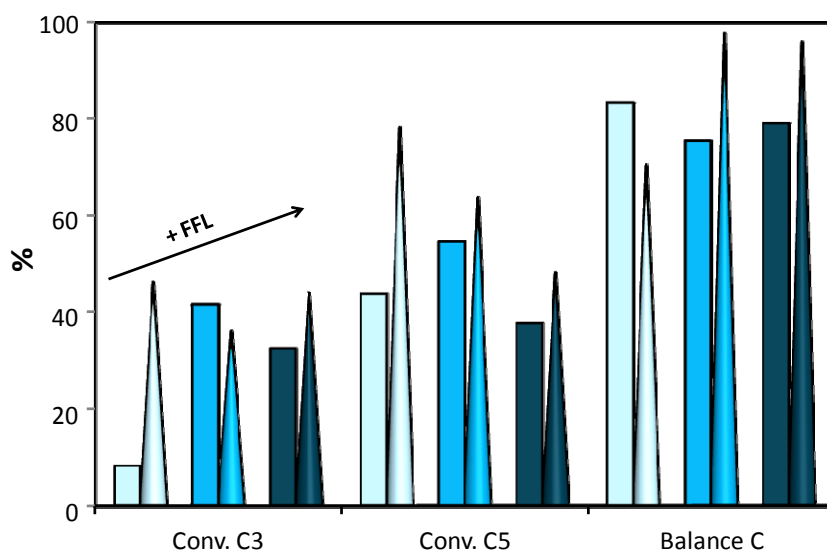


Fig. 6.7: Resultados obtenidos tras 24 horas de reacción con Pd/Mg-Al (barras) y Mg-Al (conos) en función de la relación inicial de reactivo: 1:3, azul claro; 1:1, azul; 3:1; azul oscuro.

Los resultados obtenidos con el catalizador Pd/Mg-Al demuestran una mayor pérdida de actividad como consecuencia de la presencia del metal noble en la estructura catalítica. En

este caso, la reacción se ve más favorecida por un exceso de furfural que por un exceso de acetona. Cuando este reactivo es el predominante (la acetona), la concentración de productos principales detectada es, prácticamente, nula y casi toda la acetona convertida se convierte en diacetona alcohol. En todas las condiciones estudiadas el balance al carbono es ligeramente menor a un 80 %, sin variaciones significativas en función de las condiciones. Consecuentemente, la influencia de las reacciones laterales parece ser independiente de la relación inicial de reactivos.

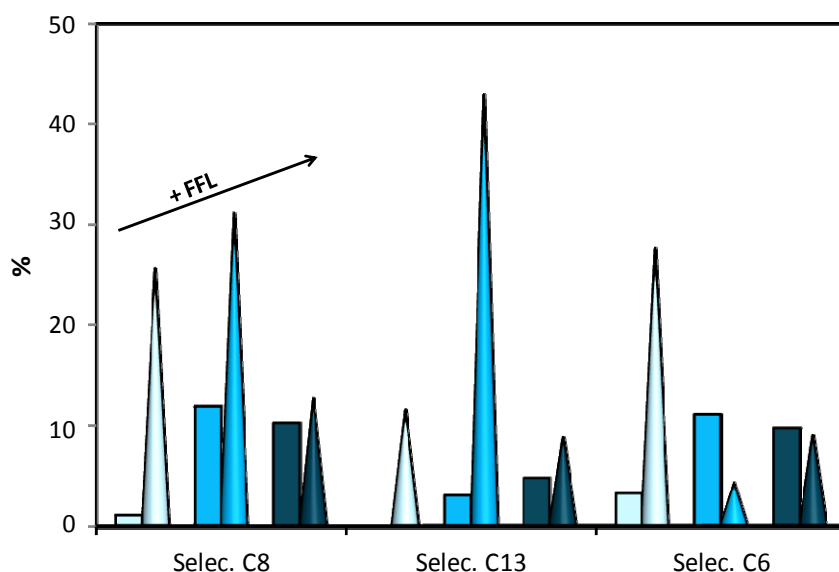


Fig. 6.8: Resultados obtenidos tras 24 horas de reacción con Pd/Mg-Al (barras) y Mg-Al (conos) en función de la relación inicial de reactivo: 1:3, azul claro; 1:1, azul; 3:1; azul oscuro.

Finalmente, los resultados obtenidos con Pd/Ca-Zr muestran una pérdida prácticamente total de actividad, con una selectividad casi nula de C13 en todas las condiciones y no superando en ningún caso el 10 % en la selectividad de C8. Los resultados de balance al carbono no se ven afectados por la presencia del paladio, obteniendo valores similares o incluso ligeramente superiores a los obtenidos en ausencia de paladio. Destaca el aumento de la presencia de diacetona alcohol, que alcanza selectividades superiores al 20 %, principalmente en exceso de acetona. La prevalencia de poros de diámetro considerablemente menores a los otros catalizadores y la escasa basicidad explica el peor comportamiento.

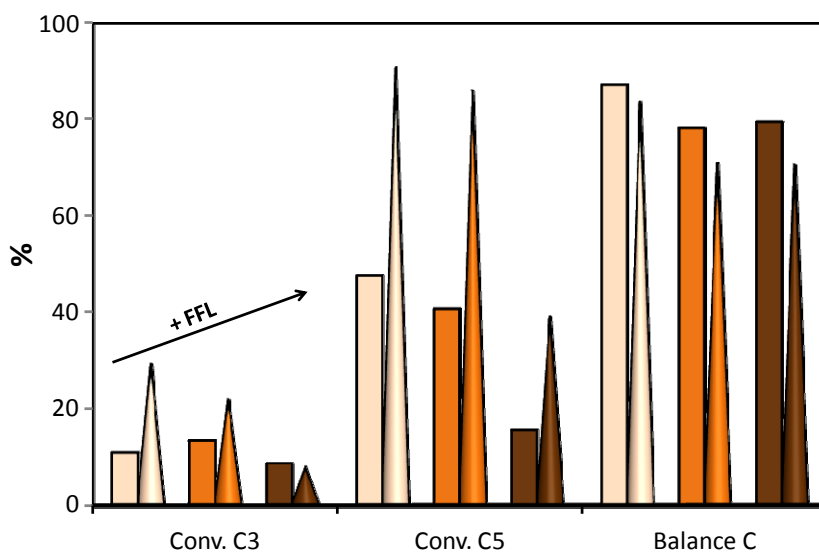


Fig. 6.9: Resultados tras 24 horas de reacción con Pd/Ca-Zr (barras) y Ca-Zr (conos) en función de la relación inicial de reactivo: 1:3, naranja claro; 1:1, naranja; 3:1; naranja oscuro.

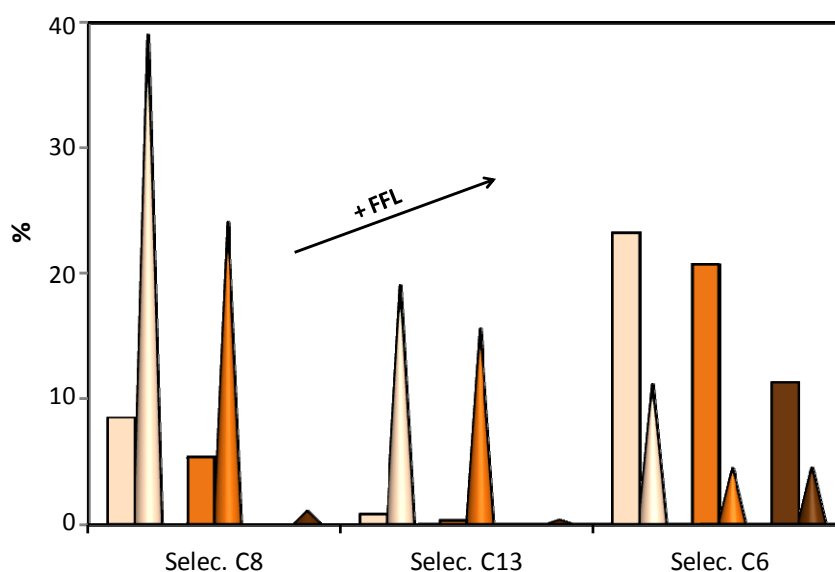


Fig. 6.10: Resultados tras 24 horas de reacción con Pd/Ca-Zr (barras) y Ca-Zr (conos) en función de la relación inicial de reactivo: 1:3, naranja claro; 1:1, naranja; 3:1; naranja oscuro.

6.3. MODELO CINÉTICO

Para corroborar la importancia de la reacción de retro-aldolización, los datos obtenidos han sido ajustados al modelo cinético desarrollado con los óxidos mixtos. Teniendo en cuenta que el paladio no influye directamente en la reacción (las modificaciones observadas son debidas a

cambios en la estructura general del óxido mixto por la presencia del paladio, pero no por la presencia del propio metal), el modelo cinético desarrollado anteriormente debería corresponderse con los datos experimentales. Si las reacciones de descomposición tienen mayor relevancia, los valores de las constantes cinéticas tendrían valores más elevados.

En resumen, los efectos de las resistencias difusionales externa e interna han sido descartados y el modelo cinético planteado responde únicamente a la cinética química intrínseca, considerando ambas etapas (formación de C8 y C13) como reacciones reversibles. Respecto a los órdenes cinéticos, ambas etapas se consideran como de primer orden respecto al reactivo enolizable (acetona y C8) que poseen protones α y de orden cero respecto a los compuestos no enolizables (furfural y C13).

Este modelo es consistente con que la etapa determinante de la condensación sea la abstracción de un protón α de la cetona (formación de C8) o del C8 (formación del C13). Esta hipótesis se corrobora mediante la buena dependencia lineal de la concentración de centros básicos de fuerza media y las velocidades iniciales de C6 y C8, como se observa en la Fig. 6.11.

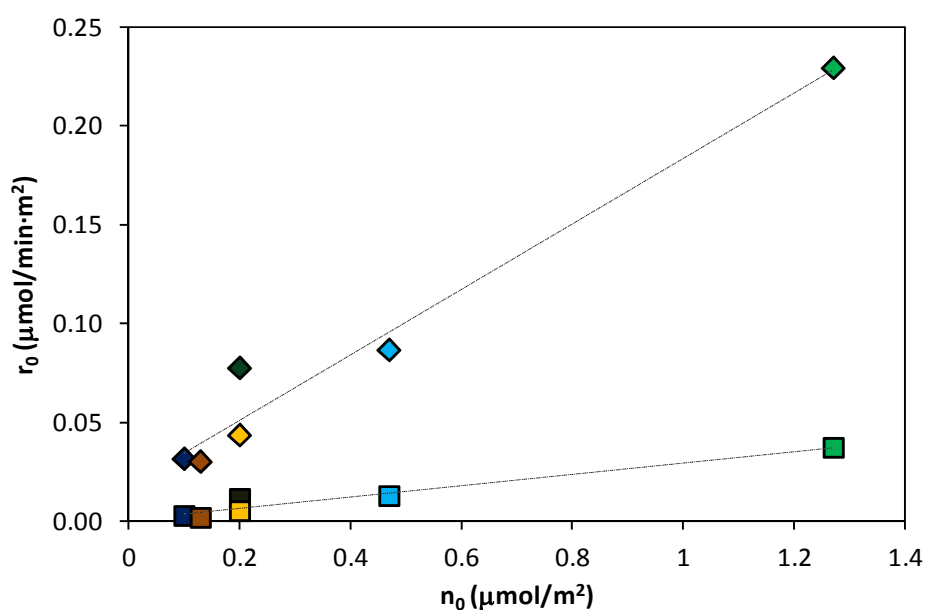


Fig. 6.11: Relación entre la densidad de centros básicos (n_0) y las velocidades iniciales de formación de C6 (\square) y C8 (\diamond). Código de colores: Mg-Zr: Verde claro; Mg-Al: azul claro; Ca-Zr: amarillo; Pd/Mg-Zr: verde oscuro; Pd/Mg-Al: azul oscuro; Pd/Ca-Zr: marrón.

La buena correspondencia entre los datos experimentales y los resultados del ajuste cinético se muestran en la Fig. 6.12, mientras que en Tabla 6.1 se recogen los valores de las constantes cinéticas obtenidos.

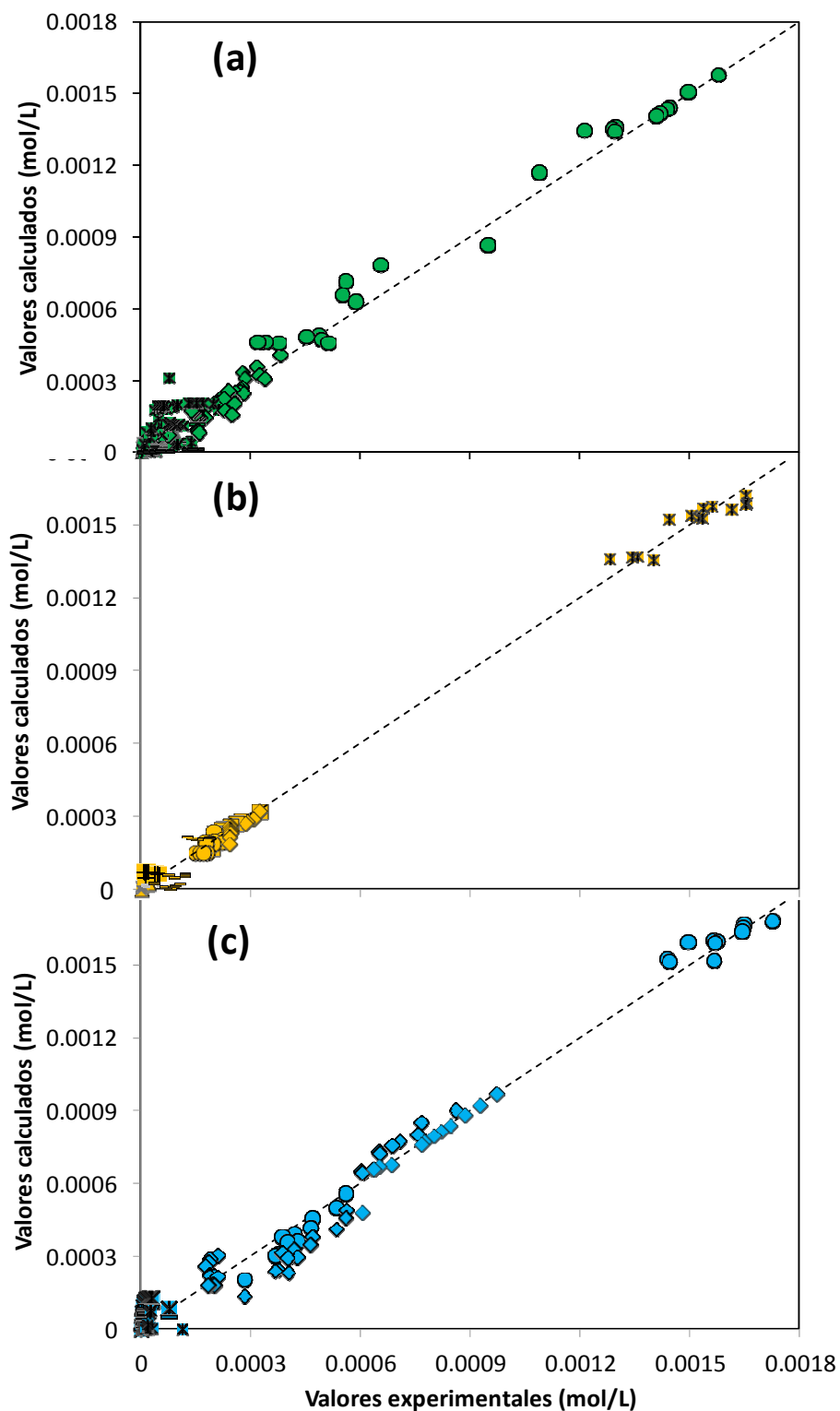


Fig. 6.12: Comparación de los datos experimentales con los obtenidos por ajuste cinético para la reacción catalizada por: (a) Pd/Mg-Zr; (b) Pd/Mg-Al; (c) Pd/Mg-Zr. Símbolos: (●) furfural; (◊) acetona; (×) C8; (-) C13.

Tabla 6.1: Resumen de los parámetros de ajuste obtenidos en las distintas reacciones de condensación aldólica de furfural y acetona con los catalizadores bifuncionales.

		Parámetros de ajuste cinético (min ⁻¹)					
		k ₁	k ₂	j ₁	j ₂	m ₁	r ²
Pd/Mg-Zr	1:3	0.00312	0.0401	0.0089	0.125	-	0.996
	1:1	0.00316	0.035	0.0075	0.124	-	0.985
	3:1	0.00276	0.053	0.0097	0.138	-	0.963
Pd/Mg-Al	1:3	0.0038	0.0969	0.0106	0.0143	0.0011	0.995
	1:1	0.0041	0.0158	0.0109	0.0187	0.0015	0.98
	3:1	0.0036	0.0131	0.0128	0.0166	0.0014	0.96
Pd/Ca-Zr	1:3	0.0001	0.0002	0.0001	0.295	0.0032	0.99
	1:1	0.0003	2·10 ⁻⁹	0.0004	0.131	0.0024	0.85
	3:1	0.0002	2·10 ⁻¹¹	0.0001	0.324	0.0026	0.78

Considerando los valores globalmente, teniendo en cuenta que estas constantes deberían ser independientes de las concentraciones, se obtienen los siguientes valores medios para las constantes cinéticas en función del catalizador empleado, Tabla 6.2.

Tabla 6.2: Resumen de los valores medios de los parámetros de ajuste obtenidos en las distintas reacciones de condensación aldólica de furfural y acetona con los catalizadores bifuncionales.

		Parámetros de ajuste cinético (min ⁻¹)					
		k ₁	k ₂	j ₁	j ₂	m ₁	r ²
Pd/Mg-Zr		0.00302	0.0402	0.0089	0.127	-	0.98
Pd/Mg-Al		0.00396	0.0148	0.0109	0.016	0.0013	0.99
Pd/Ca-Zr		0.0002	2·10 ⁻⁸	0.0002	0.115	0.0027	0.83

Comparando estos resultados con aquéllos obtenidos con los óxidos mixtos se observa un aumento en los valores de k_1 , en todos los casos, mientras que la constante que rige la formación del C13 disminuye. De igual forma, los valores de las constantes inversas también son mayores que los obtenidos con los óxidos mixtos originales, indicando una mayor influencia de la reacción de retroaldolización en ambas etapas.

6.4. EFECTO DE LA ADICIÓN DE PALADIO SOBRE LOS ÓXIDOS EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA BAJO ATMÓSFERA INERTE

Con la finalidad de mejorar la relación de selectividades C13/C8 obtenida con los catalizadores bifuncionales, la metodología de reacción ha sido modificada de forma que se sustituye el gas inerte de presurización (nitrógeno) por hidrógeno, gas que genera una atmósfera reductora. La presencia del paladio en atmósfera reductora favorece una hidrogenación parcial de los productos de condensación, obteniendo productos cuya interacción con la superficie catalítica es mucho menor, lo que debilita la adsorción de los mismos sobre la superficie y disminuye los depósitos permanentes de productos pesados sobre la superficie del catalizador. Dados los malos resultados obtenidos hasta ahora con el catalizador Pd/Ca-Zr, este material ha sido descartado en estudios, centrándose únicamente en Pd/Mg-Zr y Pd/Mg-Al. La comparación de los resultados obtenidos se recoge en las Figs. 6.13.

El efecto de la atmósfera reductora es más relevante en el catalizador de Pd/Mg-Zr que en el de Pd/Mg-Al, en buena concordancia con la mayor dispersión metálica de este material. En ambos casos, la principal consecuencia es un incremento en la selectividad al dímero (C13), alcanzando valores de 35 % con el Pd/Mg-Zr (frente al 30 % en atmósfera inerte) y un 4 % con el Pd/Mg-Al (frente al 3 % en atmósfera inerte). Además, se produce un incremento en el balance al carbono, fruto de la hidrogenación parcial de los productos, rozando el 95 % en el caso del Pd/Mg-Zr y el 90 % con el catalizador de Pd/Mg-Al.

En las gráficas anteriores se considera como C8 y C13 los isómeros condensados previamente identificados y, conjuntamente, los compuestos generados por la hidrogenación parcial del C8 y C13. Estos aductos fueron identificados mediante GC-MS. En todos los casos, se corresponden con compuestos que han sufrido hidrogenación en las insaturaciones de las cadenas lineales, no afectando a enlaces C-O (carbonilos) ni insaturaciones de los ciclos aromáticos. Como se puede observar en los perfiles, el cambio de atmósfera inerte a reductora

no implica ninguna modificación en los mecanismos de reacción, obteniéndose perfiles paralelos a los anteriores.

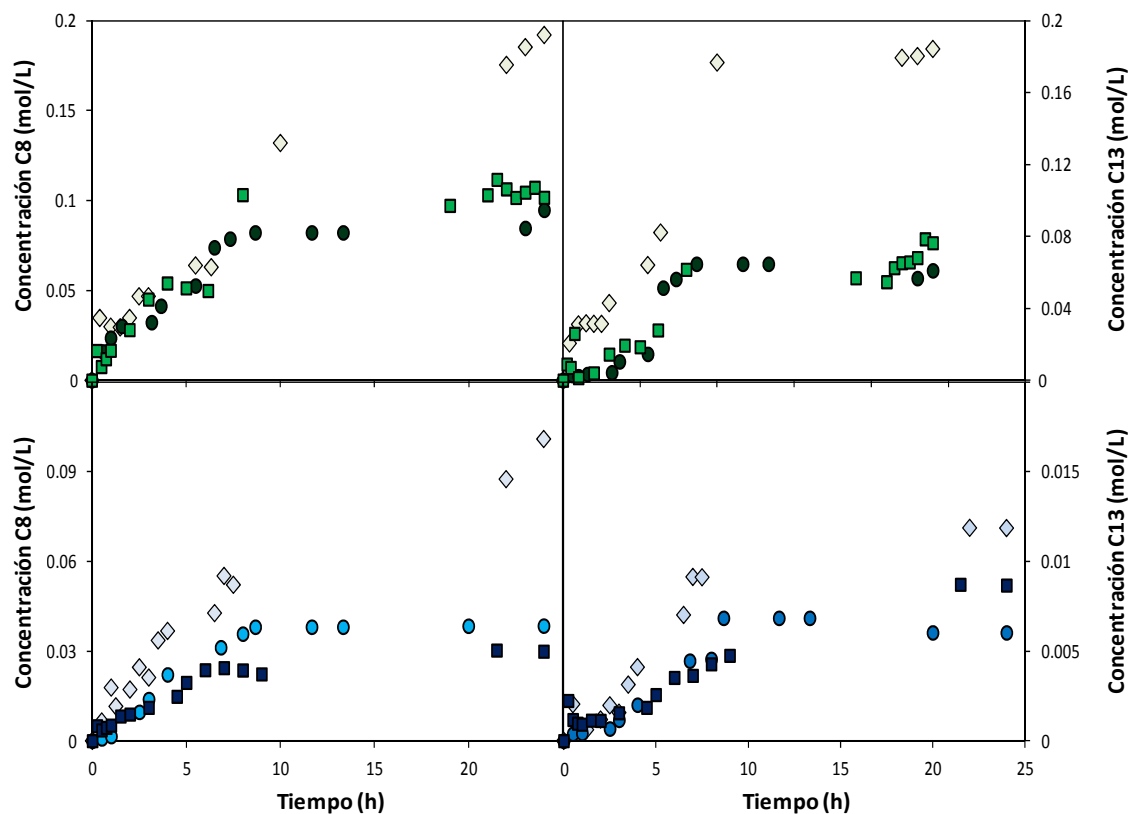


Fig. 6.13: Comparación de los perfiles de concentración de C8 y C13 con los catalizadores: (◇) MgZr; (●) Pd/MgZr; (■) Pd/MgZr(hidro); (◇) MgAl; (●) Pd/MgZr y (■) Pd/MgZr(hidro).

La concentración de compuestos parcialmente hidrogenados de la familia del C8 es, en ambos casos, mayor que la correspondiente a derivados del C13. En el caso del C8 alcanza hasta un 30 % de la concentración total de estos productos, mientras que no se supera el 5 % del C13. Esto indica que el C8 es más fácilmente hidrogenable, lo cual es lógico considerando que el gran tamaño de la molécula de C13 permite mayores ciclaciones que protegen las insaturaciones por los ciclos, dificultando su hidrogenación, Fig. 6.14.

Considerando que sólo el isómero condensado trans-C8 da lugar a la formación de C13 mediante la condensación con moléculas de furfural, la hidrogenación parcial de este producto puede ser una limitación adicional a la formación del C13.

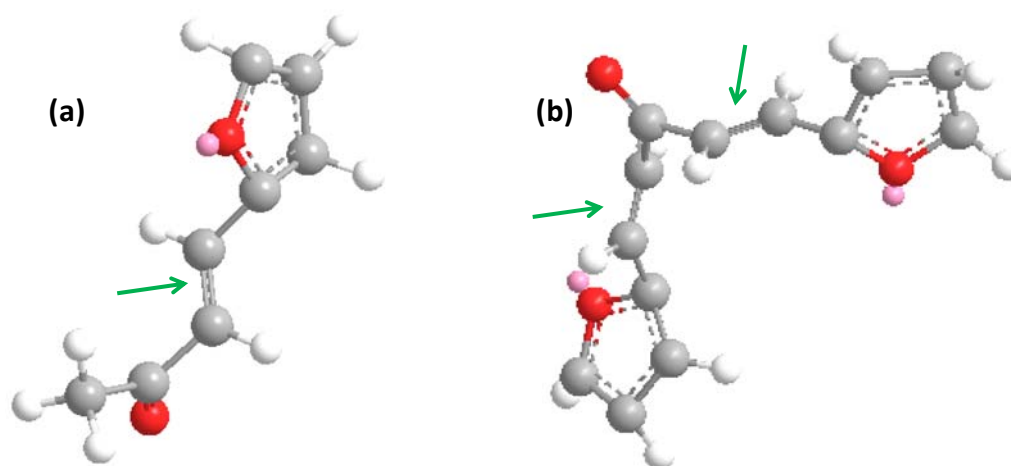


Fig. 6.14: Accesibilidad a las insaturaciones de las cadenas de los productos C8 (a) y C13 (b).

6.5. CONSECUENCIAS DE LA ADICIÓN DE PALADIO EN LA ESTABILIDAD CATALÍTICA

Con la finalidad de comprobar el posible efecto del paladio sobre la estabilidad de los catalizadores estudiados, los catalizadores fueron utilizados en dos ciclos consecutivos, bajo condiciones de atmósfera inerte y reducida. Teniendo en cuenta que el menor valor de conversión de furfural se obtuvo en la reacción catalizada por el Pd/Mg-Al bajo condiciones reductoras, el estudio de estabilidad del catalizador ha sido realizado partiendo de catalizadores usados en el primer ciclo el tiempo suficiente como para alcanzar este valor, en este caso el 50 %. De esta forma, la duración de los primeros ciclos difiere en función del catalizador. Tras el primer ciclo, las disoluciones fueron filtradas para recuperar el catalizador, catalizador que tras ser lavado y secado se introducía de nuevo en el reactor, adaptando las cantidades de furfural y acetona para mantener las concentraciones iniciales de los primeros ciclos, Tabla 6.3.

Tabla 6.3: Tiempos considerados en los primeros ciclos de reacción (tiempo necesario para alcanzar un 50 % de conversión de furfural).

Catalizador	Tiempo de reacción	Catalizador	Tiempo de reacción
Mg-Zr	4 horas	Pd/Mg-Al	22 horas
Mg-Al	2 horas	Pd/Mg-Zr (reduct.)	10 horas
Pd/Mg-Zr	9 horas	Pd/Mg-Al (reduct)	24 horas

Los resultados obtenidos tras 24 horas del segundo ciclo se muestran en la Fig. 6.15.

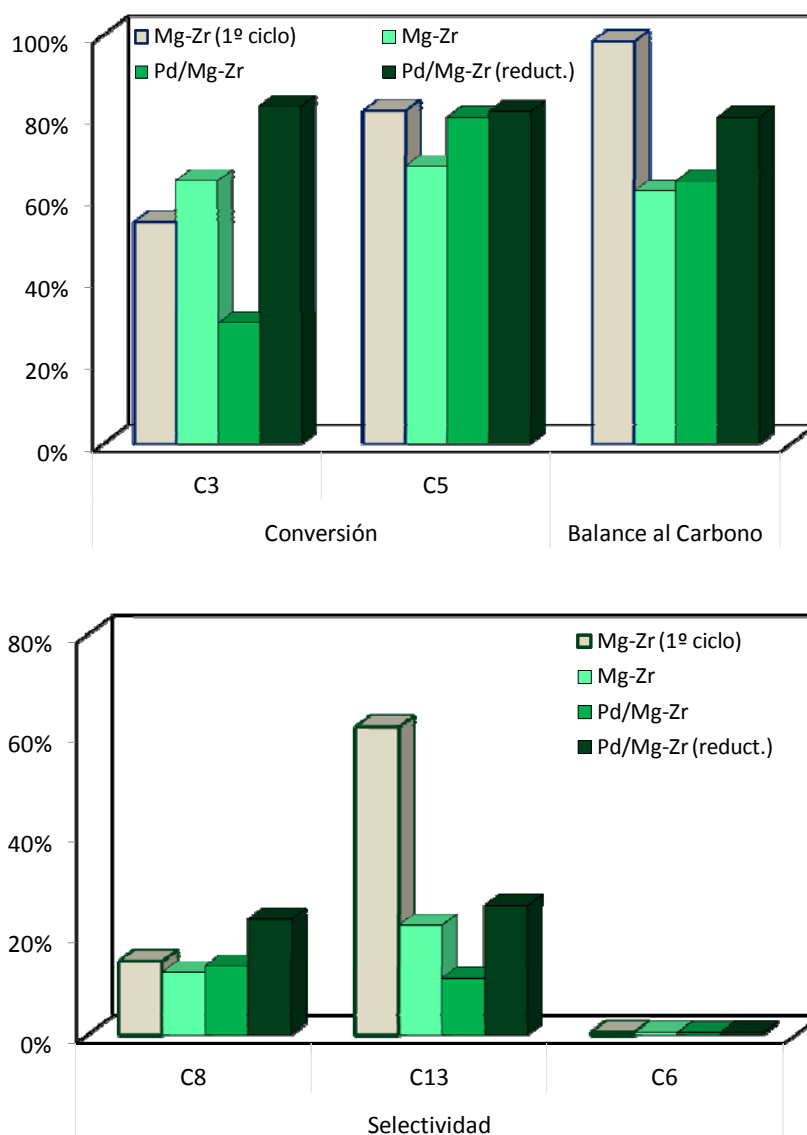


Fig. 6.15: Resultados de conversión, selectividades y balance al carbono obtenidos tras las 24 horas del segundo ciclo de reacción con los catalizadores basados en Mg-Zr.

Los resultados obtenidos en el segundo ciclo con los óxidos mixtos (sin impregnar) también se muestran para facilitar la comparación. Utilizando Mg-Zr como soporte, la presencia de paladio bajo condiciones de atmósfera inerte no mejora la reciclabilidad del material: alcanzándose valores similares de balance al carbono, la pérdida de selectividad del C13 es prácticamente similar a la obtenida con el óxido original (cerca del 60 %) pero el descenso en la selectividad

del C8 es mucho más significativa, alcanzando prácticamente el 50 %, mientras que con el óxido original este descenso era, aproximadamente, un 15 %.

Sin embargo, si estas reacciones se llevan a cabo en atmósfera reductora, el catalizador bifuncional es sensiblemente más estable, con descensos menores del 25 % en las selectividades de ambos productos, de forma que se mejoran los resultados obtenidos con el óxido mixto original, tanto en selectividades como en el balance al carbono. Además, la importancia de reacciones secundarias se mantiene despreciable.

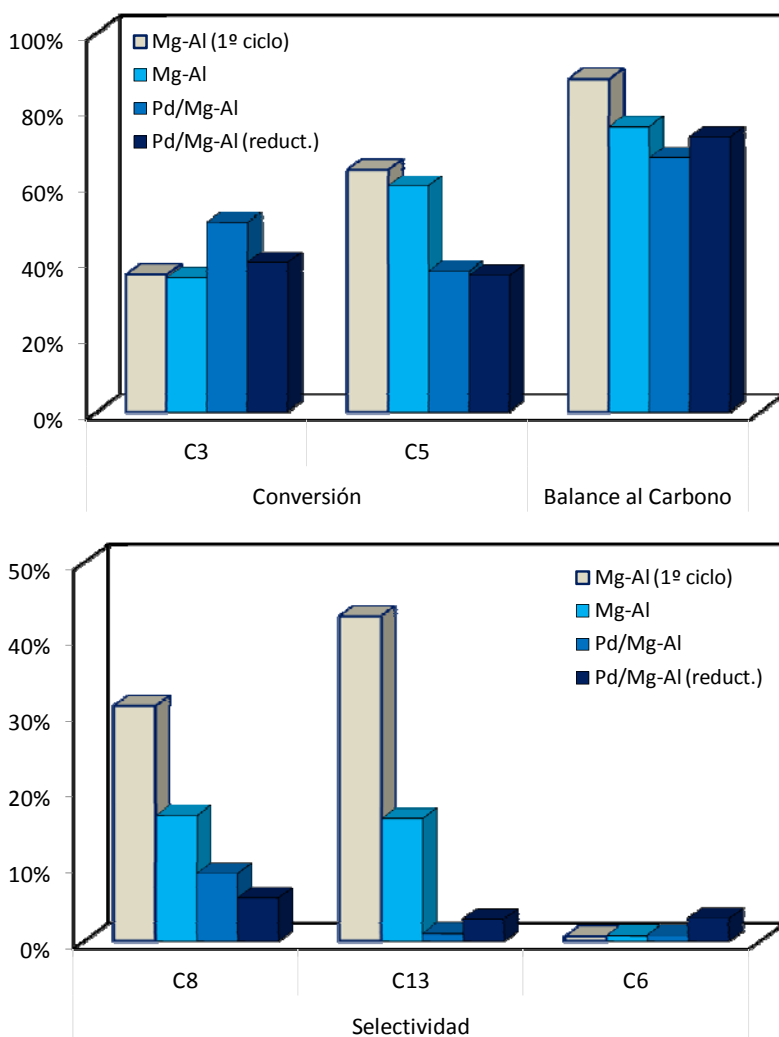


Fig. 6.16: Resultados de conversión, selectividades y balance al carbono obtenidos tras las 24 horas del segundo ciclo de reacción con los catalizadores basados en Mg-Al.

Respecto a los resultados obtenidos con el catalizador Mg-Al (Fig. 6.16), la presencia de una hidrogenación parcial también mejora los resultados, pero de una forma mucho más leve,

indicando que la razón principal de su baja actividad no está relacionada con la deposición de productos sobre los centros activos. En este caso, la autocondensación de acetona y otras reacciones secundarias poseen una mayor relevancia.

En ambos casos, los resultados del balance al carbono son superiores en presencia de atmósfera reductora, lo cual implica una menor precipitación de compuestos insolubles sobre los centros activos. Estos resultados se ven refrendados por los análisis de oxidación a temperatura programada de los catalizadores usados. Tal y como muestra la Fig. 6.17, el volumen de CO₂ liberado por reacción con los compuestos carbonosos depositados es sensiblemente menor bajo estas nuevas condiciones de operación.

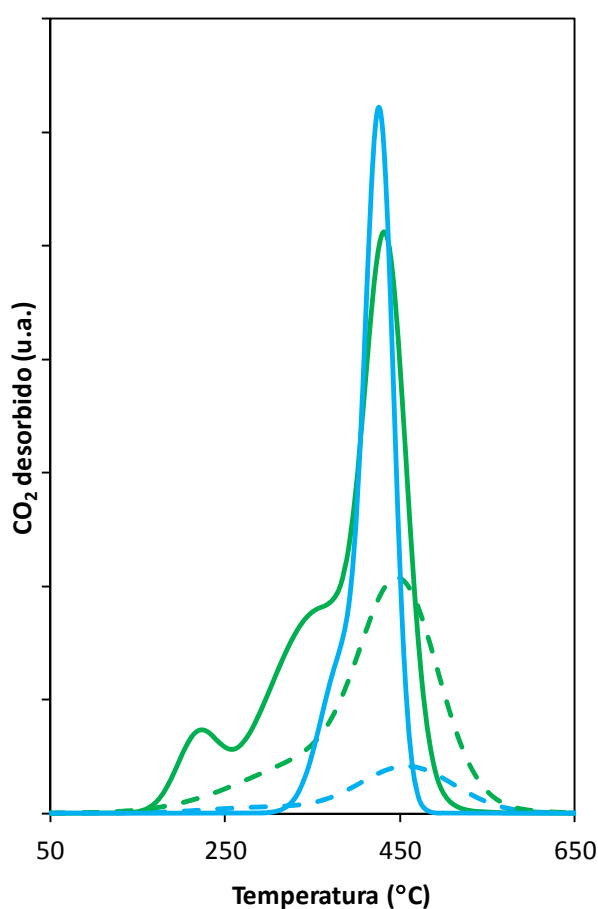


Fig. 6.17: Perfiles de TPO de los catalizadores usados de Pd/Mg-Zr (verde) y Pd/Mg-Al (azul).

Trazos continuos, bajo atmósfera inerte; trazos discontinuos, bajo atmósfera reductora.

En términos generales, la desactivación de los catalizadores en reacciones de condensación en fase líquida puede ser debida a dos razones principales. Por un lado, la posible lixiviación de fases activas del catalizador heterogéneo, disminuyendo la actividad por descenso de número de centros activos disponibles. Esta causa fue descartada mediante análisis de ICP-OES de las

disoluciones tras las correspondientes reacciones en busca de los metales activos disueltos. En todos los casos, el porcentaje de metales presentes en las fases líquidas fue menor al 1 %, por lo que la influencia de este fenómeno es despreciable.

Los peores resultados obtenidos con el Pd/Mg-Al pueden ser explicados considerando los cambios conformacionales que sufren estos catalizadores al estar en fase acuosa, segunda posible causa de desactivación. Como se comentó anteriormente, los óxidos de magnesio se hidratan formando hidróxidos, al igual que los óxidos de Mg-Al se reorganizan formando estructuras compactas cristalinas [Chheda et al., 2007(b)]. Estas reorganizaciones modifican la cantidad de centros básicos expuestos, condicionando la actividad catalítica. En las siguientes micrografías de los catalizadores usados obtenidas por análisis TEM se observa la estructura general de los óxidos tras estar expuestos al contacto con agua, Fig. 6.18.

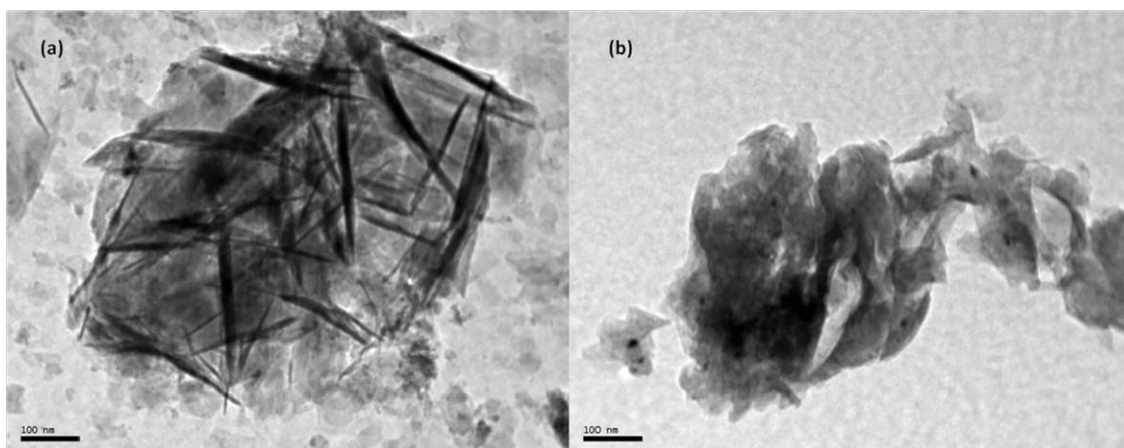


Fig. 6.18: Micrografías TEM de los catalizadores usados: (a) Pd/Mg-Zr; (b) Pd/Mg-Al.

Ambos catalizadores presentan diferente morfología superficial a la obtenida con los catalizadores recién sintetizados. La estructura esponjosa representativa de ambos óxidos mixtos se ha modificado y ha dado lugar a una estructura laminar y con forma de agujas. Estos cambios son más notorios en el catalizador Pd/Mg-Zr. Consecuentemente, el número de defectos y puntos de anclaje han sido alterados, modificando la actividad catalítica. La dispersión de paladio también varía, debido a las reorganizaciones morfológicas. A pesar de que los cambios son más notables en el catalizador de Pd/Mg-Zr, este catalizador mantiene una mayor dispersión metálica que el Pd/Mg-Al.

El área superficial de los catalizadores usados, analizada por fisisorción de nitrógeno, confirma estas modificaciones, Tabla 6.4. En ambos casos hay un notable descenso en los valores de área o diámetro de poro, mucho más acusado en el catalizador de Pd/Mg-Al.

Tabla 6.4: Comparación de los valores obtenidos por BET en catalizadores frescos y usados.

	Pd/Mg-Zr		Pd/Mg-Al	
	S _{BET} (m ² /g)	Dp (Å)	S _{BET} (m ² /g)	Dp (Å)
Catalizador fresco	101	172	242	55
Catalizador usado	111	92	2	26
Pérdida porcentual	-	- 47 %	- 99 %	- 53 %

6.6. CONCLUSIONES

- ✓ La adición de paladio sobre los óxidos mixtos provoca un descenso en la actividad catalítica de estos materiales en la condensación aldólica de furfural y acetona en fase líquida. Este descenso es más remarcable en la selectividad del C13 que en la del C8.
- ✓ Este descenso en la actividad puede ser justificado, principalmente, por el descenso en el volumen de poros de los materiales que ocurre durante el proceso de impregnación. Estos poros no tienen el tamaño suficiente como para facilitar la adsorción de C5 y C8, adsorción necesaria para la formación del C13. Este fenómeno es más relevante en el caso del Pd/Mg-Al.
- ✓ La precipitación de compuestos pesados ocurre en mayor proporción que con los óxidos mixtos originales, y este hecho limita la actividad catalítica. El uso de hidrógeno para combinar la reacción de condensación con una hidrogenación parcial de los productos mejora los resultados, principalmente en cuanto a la reciclabilidad de los catalizadores. Los catalizadores bifuncionales son más estables que los óxidos mixtos originales cuando las reacciones se llevan a cabo bajo una atmósfera reductora. Por lo tanto, se puede concluir que el bloqueo de los centros activos es la principal causa de la pérdida de actividad. Este bloqueo ocurre principalmente por la deposición de C13 (este compuesto presenta una muy baja solubilidad en fase acuosa). La hidrogenación parcial de este compuesto aumenta su solubilidad, evitando su deposición sobre la superficie catalítica y aumentando la actividad de estos materiales.
- ✓ Los principales resultados de este capítulo se resumen en la siguiente publicación, recogida en el anexo correspondiente:
 - “Consequences of the Pd addition on the performance of basic mixed oxides for aqueous phase furfural-acetone aldol condensation” Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez, *Applied Catalysis B: Environmental* *En revision*.

7. OPTIMIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE Mg-Zr: CATALIZADORES SOPORTADOS

Considerando que la actividad catalítica en la reacción de condensación aldólica en fase líquida de furfural y acetona se debe, principalmente, a los centros básicos de fuerza media, se ha evaluado la posibilidad de mejorar el rendimiento obtenido (selectividad de C13) mediante la dispersión de la fase activa sobre soportes carbonosos. La optimización de procesos catalíticos soportando las fases activas ha sido utilizada previamente con buenos resultados en otros procesos catalíticos [Winter et al., 2005; Niels et al., 2010].

En este capítulo sólo se considerará el Mg-Zr como fase activa, ya que ha sido el material con el que mayor actividad se ha obtenido. Se estudiará la influencia de dispersar esta fase activa sobre diferentes materiales carbonosos, soportes de elevada superficie específica que favorecen la dispersión y, por tanto, permiten una mayor exposición de centros activos.

7.1. CATALIZADORES SOPORTADOS

Con el fin de incrementar la concentración superficial de los centros básicos de fuerza media (los más activos en las condensaciones aldólicas en fase líquida), se aborda la posibilidad de soportar los catalizadores sobre diversos materiales, de forma que se aumente la concentración de centros activos expuestos. Esta técnica ha sido previamente utilizada para la dispersión de hidrotalcitas sobre nanofibras de carbono con buenos resultados en la captura y almacenamiento de CO₂ y en la autocondensación de acetona en fase líquida [Winter et al., 2005; Niels et al., 2010]. Sin embargo, la elección del soporte adecuado es uno de los puntos clave para aplicar esta técnica.

Los soportes para catalizadores se diferencian en función de su naturaleza inorgánica u orgánica. La mayor parte de los soportes inorgánicos utilizados en reacciones de condensación, tales como el MCM-41 [Li et al., 2003], o alúmina [Raju et al., 2011; Dooley et al., 2004], poseen centros activos que pueden interferir con la correspondiente fase activa y catalizar reacciones no deseadas. Los materiales orgánicos, principalmente de naturaleza carbonosa, son más apropiados para estas reacciones. Dentro de este tipo de soportes, existen materiales microporosos y mesoporosos. Los carbones activos no han sido elegidos para este trabajo debido a su carácter microporoso, ya que el pequeño tamaño de los poros puede dificultar la difusión de los reactivos y productos implicados en el proceso.

Soportes carbonosos mesoporoso, como nanotubos de carbono o nanofibras presentan buenas propiedades para la dispersión de fases activas sin alterar su comportamiento químico ni introducir efectos adicionales de transferencia de materia [Ordóñez et al., 2010]. Sin embargo, existen diferentes hándicaps cuya influencia ha de ser evaluada: por un lado, la baja superficie específica de los grafitos de alta superficie (del mismo orden de magnitud que su área geométrica) [Díaz et al., 2007] y, por otro, la baja concentración de irregularidades que sirvan como centros de anclaje para la deposición de la fase activa en las nanofibras de carbono.

En concreto, las nanofibras de carbono son estructuras de carbono gráfitico en las cuales los átomos de carbono se disponen en estructuras filiformes con un diámetro que varía desde los pocos nanómetros hasta alrededor de los 100 nm y longitudes de hasta 1000 μm , con una separación de los planos de grafito de 0.335 – 0.342 nm [Zou et al., 2006]. En la Fig. 7.1 se muestra una de las estructuras típicas de una nanofibra de carbono (fishborn) [Serp et al., 2003]:

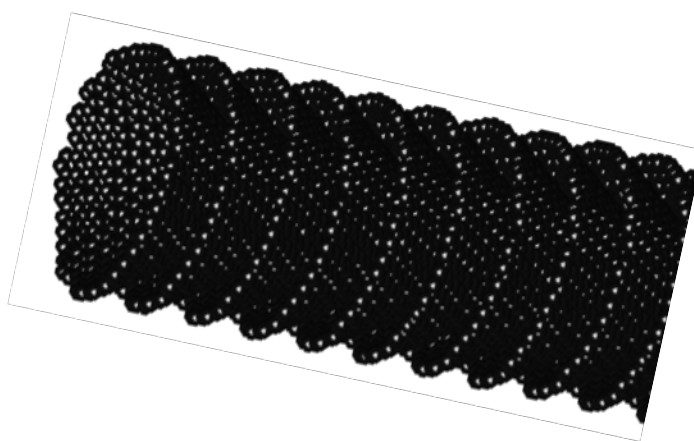


Fig. 7.1: Estructura de un nanotubo de carbono

Por el contrario, otros materiales carbonosos, como grafitos de elevada área superficial, más conocidos por sus siglas inglesas como “HSAG” (high-surface area graphites) pueden considerarse como una buena alternativa a tener en cuenta. Estos grafitos están formados por grafito sintético modificado químicamente. Esta operación les confiere una estructura de láminas desordenadas, de forma que se obtienen materiales de marcado carácter mesoporoso con valores de área superficial moderados, en torno a 100 – 500 m^2/g . Estos materiales no han sido estudiados previamente como soportes para este tipo de reacciones, a pesar de sus interesantes propiedades. Hay que tener en cuenta, además, las numerosas valencias insaturadas que se forman en las aristas de los planos gráfiticos, dando lugar a grupos

funcionales oxigenados con propiedades óptimas para actuar como anclaje de las fases activas [Díaz et al., 2010]. En la Fig. 7.2 se muestra la estructura típica de estos materiales.

Teniendo en cuenta estas premisas, en este capítulo se aborda el efecto de la dispersión de la fase activa (óxido mixto) sobre diferentes soportes orgánicos carbonosos, concretamente nanofibras de carbono (CNF) y grafitos de alta superficie (HSAG). Teniendo en cuenta que el catalizador masivo con el que mejores resultados se han obtenidos fue el Mg-Zr, éste ha sido el óxido elegido para estudiar el efecto de dispersar las fases activas.

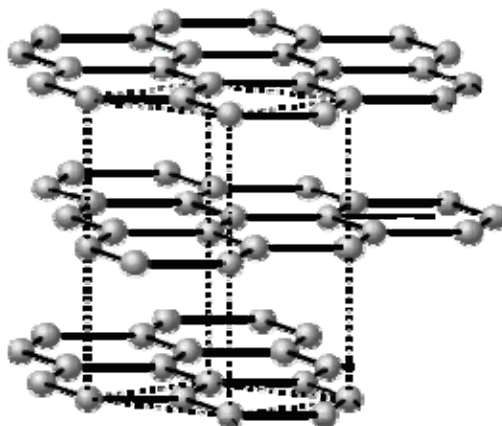


Fig. 7.2: Estructura típica de un grafito de elevada superficie específica (HSAG)

El estudio incluye el análisis de la influencia del soporte, del método de preparación y la correlación de las tendencias de actividad observadas con respecto a las características físico-químicas de los catalizadores soportados. Se considera, también, el efecto de los distintos soportes sobre la regenerabilidad del catalizador.

7.2. PREPARACIÓN DE MATERIALES

Para la síntesis de estos materiales soportados se han utilizado los siguientes compuestos carbonosos:

- Grafitos de alta superficie: HSAG 100, HSAG 300, HSAG 500, Timcal S.A. (Suiza)
- Nanofibras de carbono: PR-24-HHT, <2% Fe, Applied Sciences (Cedarville, OH, USA)

Estos materiales han sido utilizados como soporte del óxido mixto Mg-Zr, manteniendo constante la relación Mg/Zr del material original ($Mg/Zr = 4$), de forma que los resultados fueran comparables a los obtenidos con el material masivo.

En este capítulo se han utilizado dos métodos de preparación, la coprecipitación y la impregnación seca. El primero de ellos implica la síntesis directa del óxido mixto sobre el grafito o nanofibra correspondiente, mientras que la impregnación seca considera independientes ambas síntesis.

El orden de experimentos justifica que sólo se haya preparado un catalizador por el método de impregnación seca. En un primer momento se planteó la comparación de los soportes y los métodos de preparación, por lo que, al obtener peores resultados con el preparado por impregnación seca, éste método fue descartado para los estudios posteriores.

7.2.1. PREPARACIÓN DE MATERIALES POR IMPREGNACIÓN SECA

Para la preparación de este catalizador se utilizaron 5 gramos de soporte grafítico (HSAG 300). Teniendo en cuenta los resultados de área superficial del soporte y su volumen de poros accesible, se prepararon 2.35 cm³ de disolución acuosa en la que se disolvieron 0.455 gramos de nitrato de magnesio hexahidratado y 0.037 gramos de nitrato de zirconio. Estas sales son las mismas utilizadas para la síntesis del óxido masivo. A pesar de mantenerse las relaciones Mg/Zr, la cantidad de óxido mixto preparada está limitada por la baja solubilidad de la sal de zirconio, que no permitió una mayor carga metálica en los escasos 2 mL de disolución. El soporte, una vez impregnado, se mantuvo en disolución de hidróxido sódico (500 mL, pH 10) durante una hora con una agitación magnética constante y elevada. Con este tratamiento se pretende promover la síntesis de los óxidos sobre el soporte.

Posteriormente, el material fue filtrado, lavado con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro y secado en estufa a 100 °C durante 4 horas. Por último, se sometió el material a un tratamiento térmico en flujo inerte (helio) con una rampa de temperatura de 3 °C/min hasta alcanzar los 600 °C; temperatura que se mantuvo constante durante 2 horas. El material así preparado se etiquetó como MgZr/HSAG300*.

7.2.2. PREPARACIÓN DE MATERIALES POR COPRECIPITACIÓN

Este método fue desarrollado tomando como base los estudios previos recogidos en la bibliografía [Winter et al., 2005]. De acuerdo con ello, 5 gramos de soporte fueron puestos en suspensión mediante agitación magnética en 500 mL de disolución con un contenido de 25.45 g de sal de magnesio y 2.02 g de precursor de zirconio. Se añadió esta disolución al 25 % en peso de NaOH hasta conseguir un pH de 10 que permitiera la precipitación de las sales. Las

partículas de nanofibras o grafito actúan como puntos de nucleación, de forma que la precipitación de los óxidos mixtos se realiza sobre ellas, formando una fase activa más o menos homogéneamente dispersa sobre el soporte carbonoso.

La disolución se mantuvo en estas condiciones durante 1 hora, después de la cual fue filtrada para recuperar la parte sólida. El sólido obtenido fue lavado sucesivas veces hasta recuperar la neutralidad de la muestra y secada en estufa a 100 °C durante 4 horas. Tras este periodo, el catalizador fue sometido a un tratamiento térmico análogo al utilizado en el método anterior.

Este método fue utilizado, en un primer momento, para sintetizar los catalizadores etiquetados como MgZr/CNF y MgZr/HSAG300. Dados los buenos resultados de caracterización y actividad catalítica obtenidos, se eligió este método como el óptimo para la posterior síntesis de los catalizadores MgZr/HSAG100 y MgZr/HSAG500.

7.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Para determinar las propiedades morfológicas, estructurales y físico-químicas que condicionan la actividad catalítica de estos materiales, los catalizadores han sido sometidos a numerosos análisis de caracterización, utilizando las técnicas previamente definidas.

7.3.1. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Al igual que en los casos anteriores, los resultados de área específica han sido obtenidos a partir de las isothermas de adsorción-desorción obtenidas por fisisorción de nitrógeno. Las isothermas de los soportes y los catalizadores soportados se muestran en la Fig.7.3.

En todos los casos, las isothermas obtenidas muestran un comportamiento típico de materiales mesoporosos, con un ciclo de histéresis bien marcado. Estas isothermas permiten obtener los valores de área específica, diámetro y volumen de poro, obteniendo los datos que se muestran a continuación. Se muestran también los resultados que se obtuvieron con el material masivo (Mg-Zr) para facilitar la comparación de los resultados (Tabla 7.1).

Los resultados obtenidos son congruentes con lo esperado, mostrando un incremento en el área superficial de aquellos materiales en los cuales el área superficial del soporte original era baja (CNF y HSAG100) causada por un efecto de hinchamiento que se produce cuando se deposita la fase activa sobre el material carbonoso. Este efecto ha sido reflejado previamente en la bibliografía [Chakraborty et al., 2011].

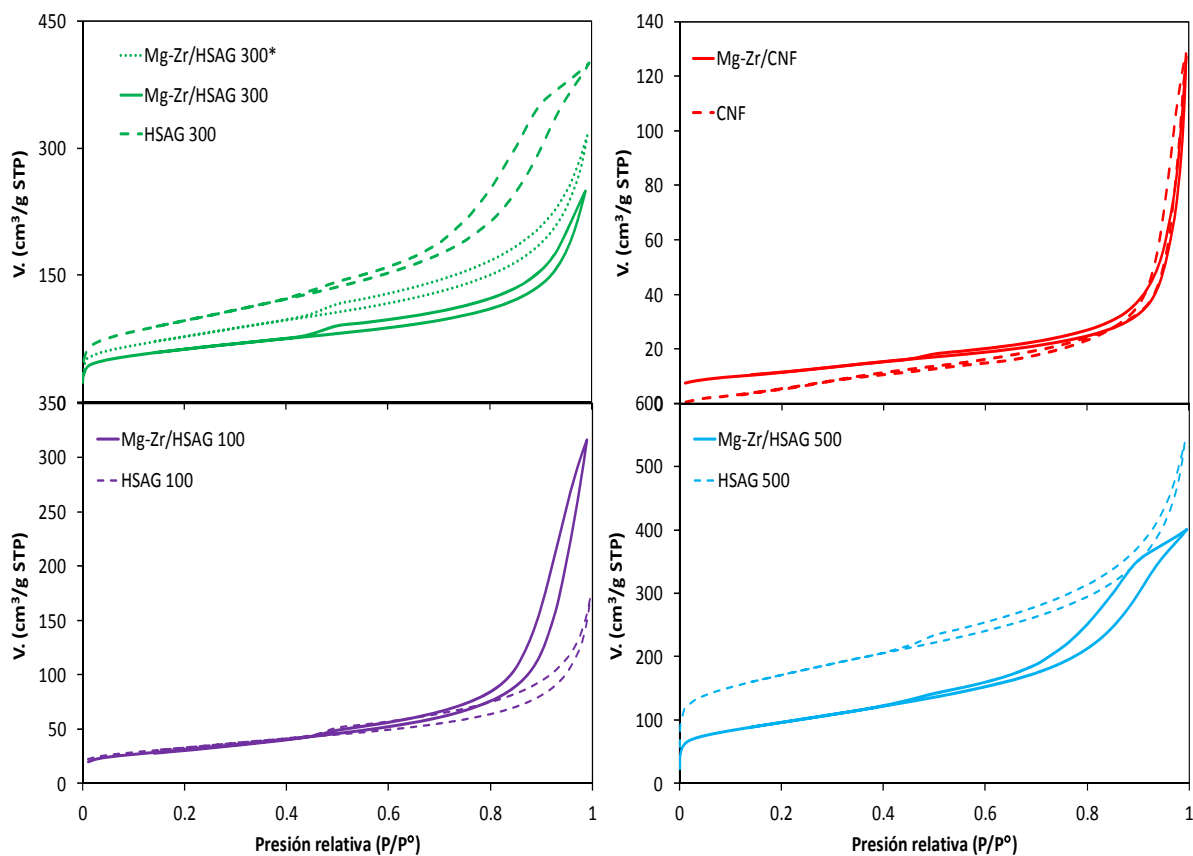


Fig. 7.3: Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores soportados y sus soportes.

Tabla 7.1: Propiedades texturales de los catalizadores soportados

Catalizador	S_{BET} (m ² /g)	D_p (Å)	V_p (cm ³ /g)
MgZr	78	342	0.8
HSAG100	107	107	0.26
MgZr/HSAG100	110	167	0.49
HSAG300	321	58	0.47
MgZr/HSAG300*	270	83	0.47
MgZr/HSAG300	243	80	0.39
HSAG500	580	75	0.75
MgZr/HSAG500	337	79	0.61
CNF	32	160	0.17
MgZr/CNF	41	184	0.20

Por el contrario, en aquellos materiales cuya área original es elevada (dentro de los valores correspondientes a materiales mesoporosos), tales como HSAG300 y HSAG500, presentan un descenso en su área superficial causado por el bloqueo parcial de la superficie debido a la deposición de la fase activa. Este efecto es común en los procesos de soporte de catalizadores.

En lo relativo a los poros, los catalizadores soportados muestran un incremento en el diámetro de poro. Estos resultados son lógicos, teniendo en cuenta que el bloqueo parcial producido por la deposición del Mg-Zr afecta en mayor medida a los poros de menor tamaño. El volumen de poros muestra ligeras variaciones atribuidas a modificaciones en la superficie de los soportes ocurridas durante el proceso de preparación.

7.3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La estructura cristalográfica ha sido evaluada mediante difracción de rayos X, con la finalidad de observar si los catalizadores soportados presentan diferentes fases cristalinas o si mantienen la estructura cristalográfica del material original.

Los análisis se han llevado a cabo en el intervalo $2\theta = 5 - 85^\circ$. Sin embargo, en los perfiles que se muestran a continuación, se observan sólo los picos correspondientes a $2\theta = 35 - 85^\circ$. Esto es debido a que todos los materiales gráfiticos muestran un pico predominante situados a 26° , característico del plano gráfitico (002). Este pico, de similar intensidad en todos los casos, no permite observar con claridad el resto de picos. Los perfiles obtenidos se muestran en la Fig. 7.4.

En general, en todos los casos se observa una importante pérdida de cristalinidad (respecto al catalizador masivo), que viene marcada por picos más anchos y menos intensos. Este efecto se ha observado en otros trabajos en los que se utilizan catalizadores soportados sobre materiales carbonosos [Winter et al., 2005]. Comparando los perfiles obtenidos para los catalizadores soportados sobre grafitos, este efecto es mucho más notorio en el MgZr/HSAG300* (único catalizador preparado por impregnación seca) y en Mg-Zr/CNF.

Analizando las fases cristalográficas, los picos principales (recuadrados en la figura) se corresponden con la señal de la periclusa (MgO), al igual que en el material masivo, con picos destacados en $2\theta = 37^\circ, 43^\circ, 62^\circ$ y 78° [Gulková et al., 2004]. El pico localizado a 43° podría ser atribuido a un pico secundario de las láminas de grafeno, asociado con el plano (101). Sin embargo, la proporcionalidad entre este pico y los identificados con la periclusa es congruente

con la encontrada en las bases de datos de cristalografía, por lo que esta posibilidad queda descartada.

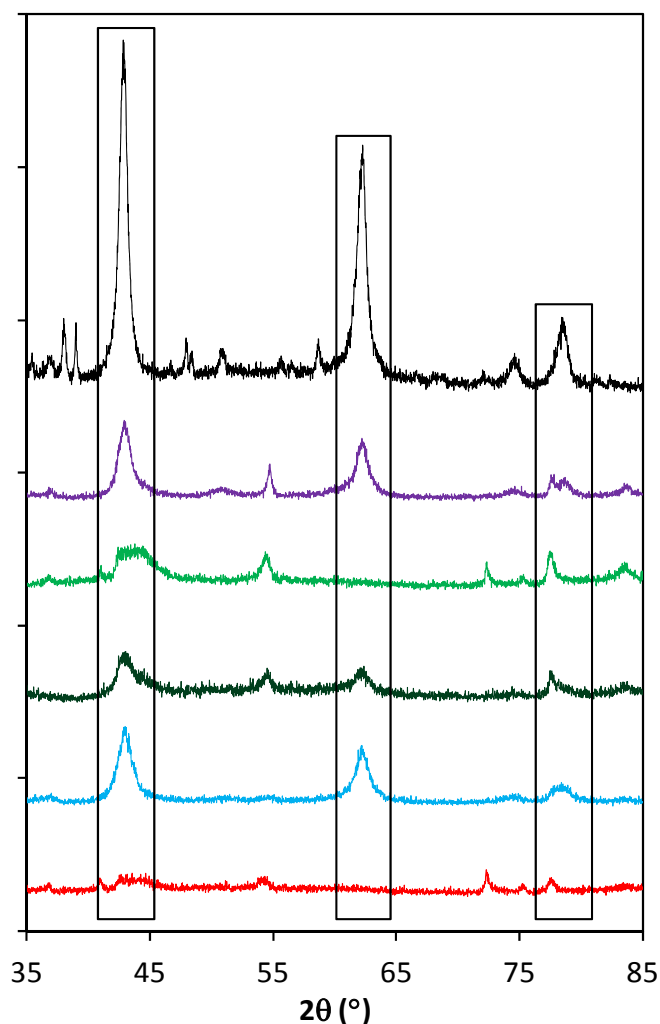


Fig. 7.4: Difractogramas de los catalizadores: MgZr (negro); MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300* (verde claro); MgZr/HSAG300 (verde oscuro); MgZr/HSAG500 (azul); MgZr/CNF (rojo)

Referente a las fases cristalinas asociadas al zirconio, cabe destacar que se ven mucho más afectadas por el proceso de preparación, siendo prácticamente inexistentes y observándose únicamente en aquellos catalizadores que mantienen un mayor grado de cristalinidad (MgZr/HSAG100 y MgZr/HSAG500). En estos catalizadores, se puede observar una ligera señal del ZrO_2 , localizada en $2\theta = 30^\circ$.

En general, en los catalizadores soportados se observa una pérdida de intensidad de las fases cristalinas, pero los ángulos de difracción permanecen inalterables, no mostrando desplazamiento significativo con respecto al óxido masivo.

7.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

El análisis ultraestructural de estos materiales fue llevado a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión, obteniendo micrografías que, además de determinar su estructura a nivel nanométrico, permiten identificar las cristalitas de la fase activa depositadas sobre el soporte. Las microscopías más identificativas de cada material se muestran en la Fig. 7.5.

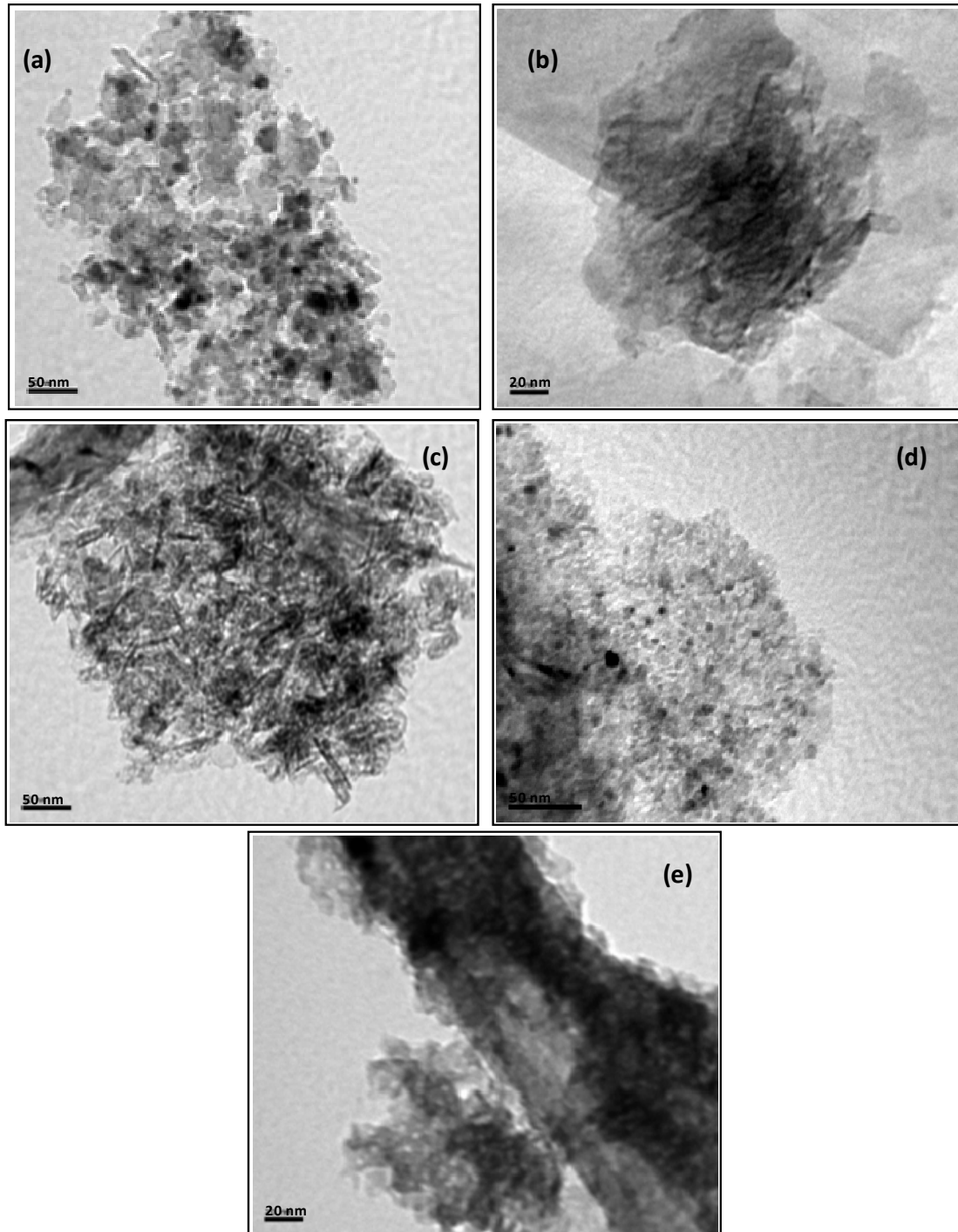


Fig. 7.5: Micrografías TEM de los catalizadores soportados: (a) MgZr/HSAG100 ; (b) MgZr/HSAG300* ; (c) MgZr/HSAG300 ; (d) MgZr/HSAG500 ; (e) MgZr/CNF.

Tal y como se observa en las micrografías, en los catalizadores MgZr/HSAG100, MgZr/HSAG300 y MgZr/HSAG500, se pueden identificar partículas de geometría hemiesférica bastante regulares y con un tamaño similar, lo que permite determinar los tamaños de partícula (d_p) y dispersión (D) que se muestran en los histogramas de distribución de tamaño de partícula (Fig. 7.6) mediante el recuento de, aproximadamente, 100 partículas de cada material.

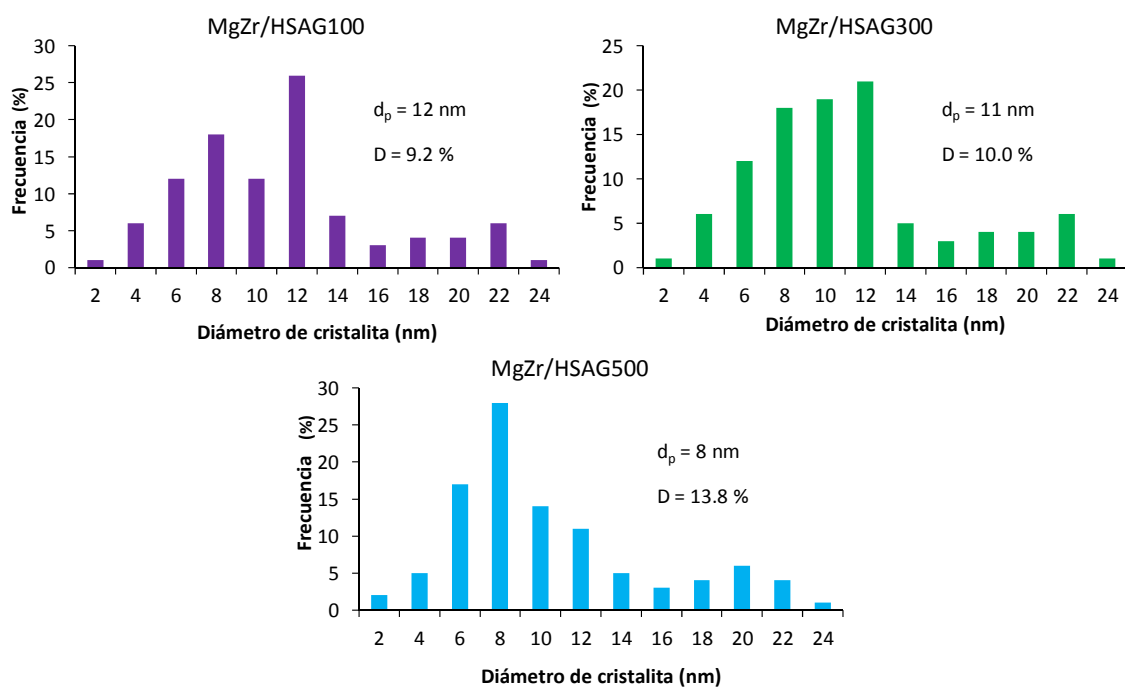


Fig. 7.6: Histogramas de distribución de tamaño de cristalita

Por el contrario, las micrografías de MgZr/HSAG300* y MgZr/CNF muestran depósitos irregulares formados por la aglomeración de la fase activa sobre ciertas partes del soporte. En estos casos, no es posible la determinación de tamaños de partícula con precisión. El método de impregnación seca puede favorecer la deposición de la fase activa en forma de aglomerados con mala dispersión. Por otro lado, las nanofibras muestran un aspecto similar al encontrado en otros trabajos que utilizan este material [Winter et al., 2005]. La propia estructura de las nanofibras impide una buena dispersión del material.

Estos resultados son congruentes con los resultados de cristalinidad obtenidos por XRD.

7.3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La morfología superficial de los materiales ha sido analizada mediante microscopía electrónica de barrido. Este análisis permite, además, confirmar si la dispersión del Mg y el Zr es homogénea, de forma que se pueda asegurar la existencia de óxidos mixtos y no de fases disgregadas de óxido de magnesio y óxido de zirconio independientes, que darían lugar a una reactividad completamente diferente. En la Fig. 7.7 se muestran ejemplos de las micrografías más significativas encontradas.

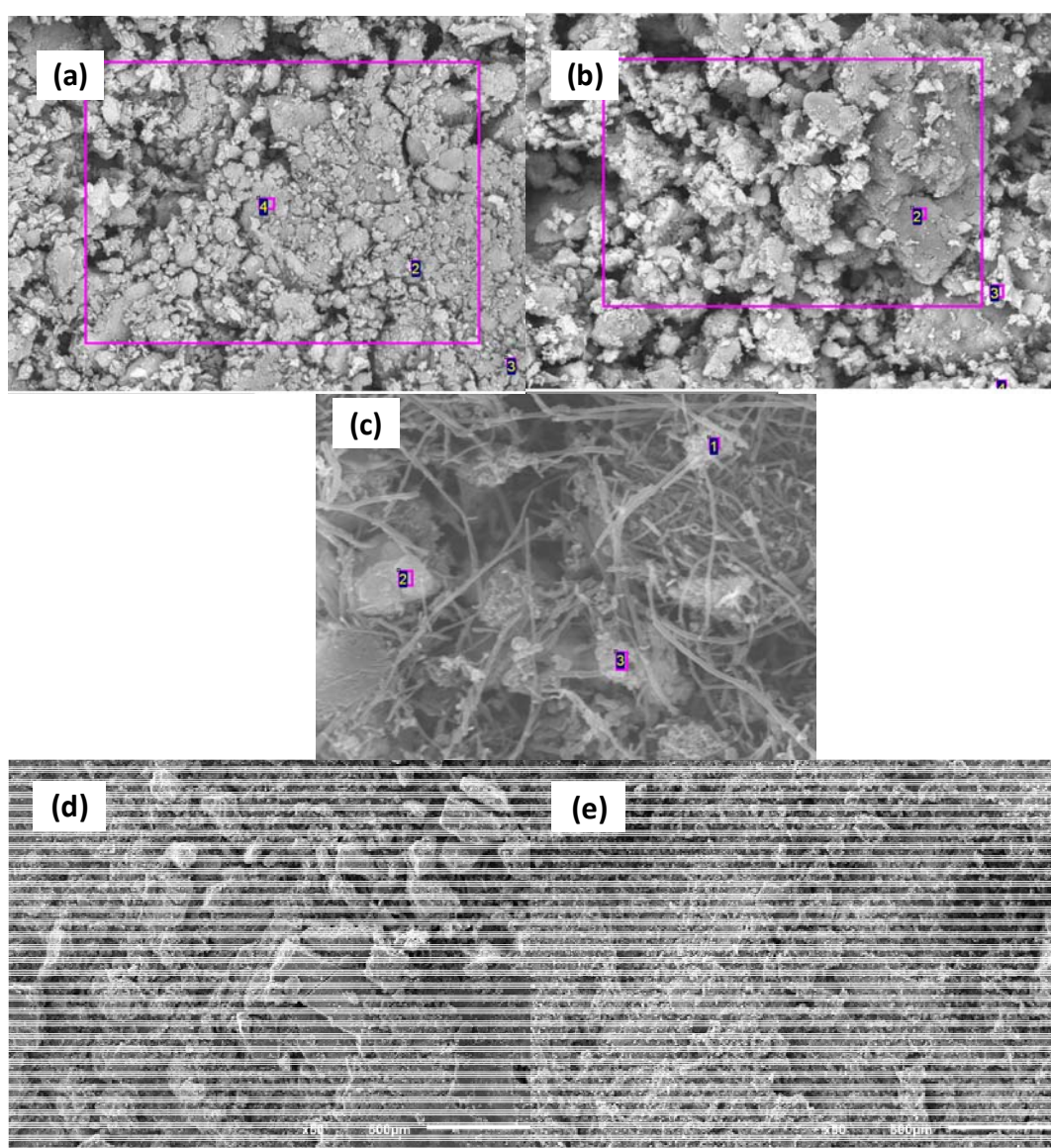


Fig. 7.7: micrografías SEM de los catalizadores: (a) MgZr/HSAG300*; (b) MgZr/HSAG300; (c) MgZr/CNF; (d) MgZr/HSAG100; (e) MgZr/HSAG500. Las zonas señaladas en morado indican las áreas de estudio por EDX.

Las micrografías obtenidas indican que los materiales soportados mantienen las características morfológicas de los soportes originales, indicadas en numerosos trabajos bibliográficos anteriores [Díaz et al., 2007; Cuervo et al., 2008]. El material preparado sobre nanofibras mantiene una marcada estructura fibrosa no hueca, con las partículas de óxidos mixtos depositadas sobre las fibras. Por el contrario, los materiales preparados sobre grafitos muestran una estructura granular de apariencia esponjosa, con un mayor grado de dispersión.

Los análisis de SEM han sido completados mediante un análisis semicuantitativo de la composición superficial por EDX. Esta técnica realiza un análisis de la composición en un punto indicado. Los resultados medios de varios puntos analizados pueden dar lugar a una información de cierta precisión acerca de la composición superficial del catalizador. Los resultados se muestran en la Tabla 7.2:

Tabla 7.2: *Composición superficial según análisis EDX. Resultados en base atómica*

Catalizador	Porcentaje atómico (%)				
	Mg	Zr	Mg/Zr	C	O
Mg-Zr	17.1	0.8	21.4	-	-
MgZr/HSAG 100	5.3	0.3	17.7	72.6	21.6
MgZr/HSAG300*	0.3	0.1	3.0	93.3	6.2
MgZr/HSAG300	1.7	0.4	4.3	84.8	15.1
MgZr/HSAG500	6.6	0.4	16.5	65.3	27.6
MgZr/CNF	0.5	0.6	0.8	93.8	5.1

En algunos casos se obtuvieron pequeñas concentraciones de Na, restos de la disolución de NaOH utilizada para fijar el pH durante el proceso de impregnación, indicando que la fase de lavado del catalizador no ha sido efectiva al 100%. Estos catalizadores fueron el Mg-Zr masivo (1.3% Na); MgZr/HSAG100 (0.18% Na); MgZr/HSAG300* (0.17% Na) y MgZr/HSAG500 (0.16% Na).

La principal conclusión de estos resultados es que, tras analizar al menos cinco puntos de cada catalizador, el Mg y Zr se ha encontrado en similar proporción, indicando la presencia de óxidos mixtos, sin segregación de fases. De esta forma, los materiales soportados tienen las mismas fases activas que su precursor masivo, por lo que los datos de actividad pueden ser comparados. El carácter semicuantitativo de esta técnica impide el análisis de los datos

numéricos obtenidos, si bien se puede destacar que la media responde muy bien a los resultados de cada punto analizado, entre los cuales la desviación fue muy baja. El estudio en mayor profundidad de la composición global y superficial de estos catalizadores se ha realizado mediante XPS e ICP-MS, y sus resultados se muestran en el siguiente apartado.

7.3.5. COMPOSICIÓN QUÍMICA GLOBAL: ICP-MS

La carga metálica de estos materiales fue analizada por ICP-MS. Dado que ésta es una técnica destructiva que implica la disolución de la muestra, se puede considerar que los resultados obtenidos caracterizan la composición global de la muestra, no discerniendo si estos compuestos están o no en la superficie. Los resultados se muestran en la tabla 7.3.

Tabla 7.3: *Composición global de los materiales soportados. Resultados obtenidos por ICP-MS*

Catalizador	Composición química, en % en peso		
	Mg	Zr	Mg/Zr
Mg-Zr	6.3	1.4	4.5
MgZr/HSAG 100	18.5	3.3	5.6
MgZr/HSAG300*	0.8	0.2	4.0
MgZr/HSAG300	7.9	1.7	4.6
MgZr/HSAG500	21.8	4.1	5.3
MgZr/CNF	2.0	5.8	0.34

Tal y como se observa en la Tabla 7.3, MgZr/HSAG100 y MgZr/HSAG500 tienen una carga de fase activa mayor que la que cabría esperar (considerando como base de comparación la obtenida en el catalizador masivo). Por el contrario, los catalizadores MgZr/HSAG300* y MgZr/CNF muestran una carga metálica mucho menor. El valor obtenido con el catalizador preparado por impregnación seca puede ser justificado dado que, como se recalcó en el apartado de preparación de materiales, la cantidad de fase activa depositada estaba limitada por la baja solubilidad del precursor de zirconio utilizado en la preparación. En cuanto a las nanofibras, la baja cantidad de material depositado está condicionada por la morfología del soporte, con muchas menos irregularidades y/o puntos de anclaje que los grafitos.

En cuanto a la relación Mg/Zr, en la mayor parte de los casos está comprendida entre 4 y 5.6, lo que indica que, a pesar de tener más o menos carga, la distribución es bastante similar, por lo que los resultados de actividad pueden ser comparados. La excepción es, nuevamente, el catalizador soportado sobre nanofibras, que muestra una adsorción preferencial del zirconio. Estos resultados son congruentes con los obtenidos por EDX, por lo que se puede asumir que, a pesar de ser reflejo de la composición global, se corresponden bien con la composición superficial.

7.3.6. COMPOSICIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL: XPS

La composición superficial se analizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y los valores obtenidos se muestran en la Tabla 7.4, expresados nuevamente en porcentaje en peso:

Tabla 7.4: Composición global de los materiales soportados. Resultados obtenidos por XPS

Catalizador	Composición química, en % en peso		
	Mg	Zr	Mg/Zr
Mg-Zr	19.5	1.5	13.0
MgZr/HSAG 100	37.8	3.1	12.7
MgZr/HSAG300*	16.5	1.0	16.5
MgZr/HSAG300	38.2	3.6	10.6
MgZr/HSAG500	42.0	3.0	14.0
MgZr/CNF	14.0	8.0	1.8

Los datos obtenidos por XPS demuestran tendencias similares que con las técnicas anteriores, si bien la relación Mg/Zr es más elevada, indicando que el zirconio se encuentra parcialmente bloqueado por el soporte o el magnesio, de forma que su porcentaje superficial es menor del esperado.

Los análisis de XPS fueron utilizados, también, para analizar la fortaleza de la basicidad global de estos catalizadores, analizando la posición del pico O1s, pico cuya energía de activación es mayor a medida que disminuye su basicidad [Busca, 2010]. Los valores de energía de activación se muestran en la Fig. 7.8.

Comparando los resultados con aquellos obtenidos con el material masivo (Mg-Zr) cuya energía de enlace es de 529.0 eV, se puede concluir que los centros básicos del material no soportado son más fuertes que las de los materiales soportados, siendo el catalizador MgZr/HSAG300 el más similar en estos términos.

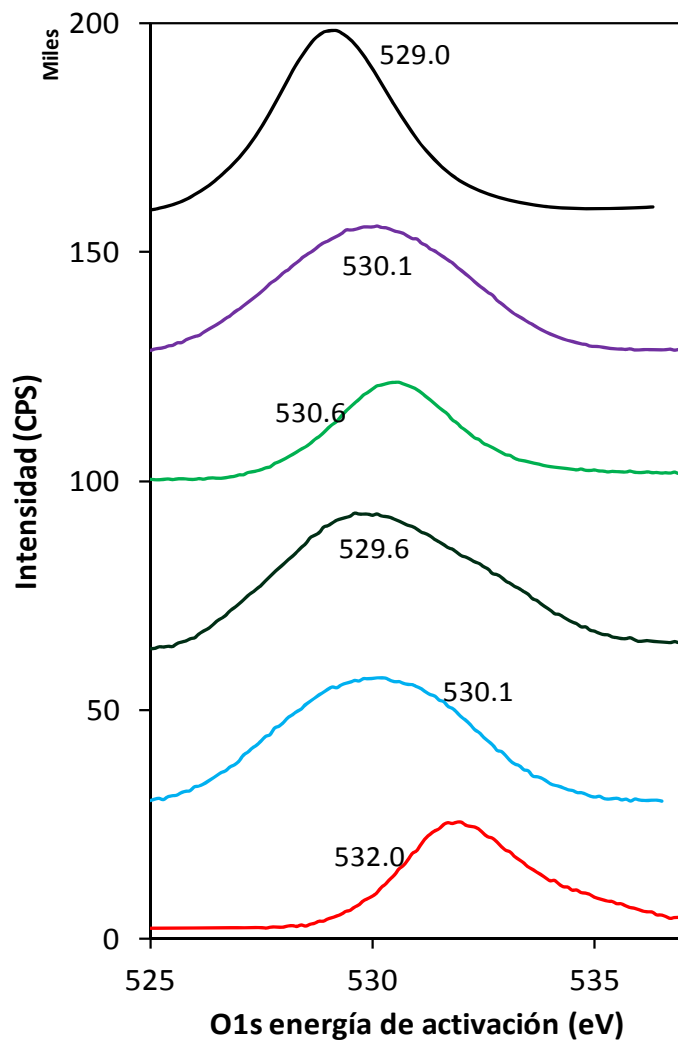


Fig. 7.8: Espectros O1s de: MgZr (negro); MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300* (verde); MgZr/HSAG300 (verde oscuro); MgZr/HSAG500 (azul); MgZr/CNF (rojo)

En cuanto a la deconvolución del pico de oxígeno, sólo el óxido masivo revela la presencia de diferentes tipos de contribuciones, una más intensa con un máximo en 529.1 eV, correspondiente con la presencia de grupos O^{2-} procedentes del MgO [Fournier et al., 2002] y otra menos intensa hidroxilos de la superficie del MgO y/o ZrO_2 [Hu et al., 1997]. Los óxidos soportados, sin embargo, sólo presentan una contribución, correspondiente con los grupos

más fuertes (O^{2-}). Estos resultados de basicidad fueron estudiados en profundidad mediante ensayos de desorción a temperatura programada de CO_2 , tal y como se especifica en el apartado 7.3.7.

7.3.7. ESTUDIO DE BASICIDAD: TPD- CO_2

En la Fig. 7.9 se muestran los espectros obtenidos para los distintos catalizadores soportados.

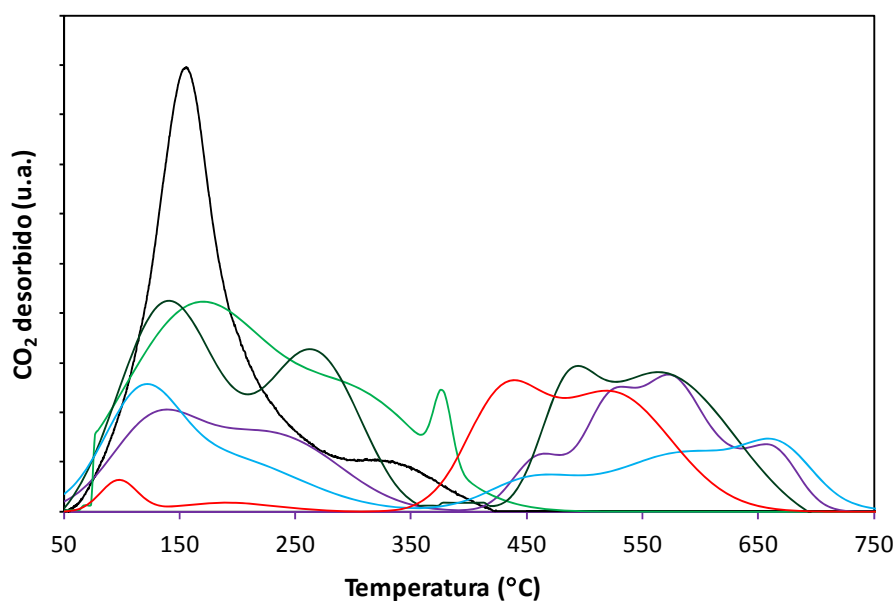


Fig.7.9: Espectros de desorción de CO_2 de los catalizadores soportados. MgZr (negro); MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300* (verde claro); MgZr/HSAG300 (verde oscuro); MgZr/HSAG500 (azul); MgZr/CNF (rojo)

La deconvolución de los picos obtenidos permite calcular la densidad de los centros básicos de cada uno de los materiales y determinar su distribución de fortaleza en función de la temperatura de desorción. La relación entre las temperaturas de desorción y los tipos de centros básicos se determinó en función de los estudios previos indicados en el capítulo 4 [Cosimo et al., 2005].

Teniendo en cuenta que los soportes son materiales carbonosos que pueden tener grupos funcionales con características ácidas o básicas, también se analizaron los soportes antes de ser impregnados. Los grafitos y nanofibras fueron tratados térmicamente con las mismas condiciones que los catalizadores impregnados, de forma que los resultados son comparables y la posibilidad de alteraciones en los espectros debidas a la pirólisis es descartada. Los

resultados, expresados en términos de concentración por unidad de masa se muestran en la Tabla 7.5.

Los resultados expresados por unidad de masa son comparables, teniendo en cuenta que la masa de catalizador es igual en todas las reacciones, sin embargo, los resultados expresados por unidad de superficie pueden ser más identificativos, facilitando la comparación de los materiales, teniendo en cuenta las diferencias en superficie existentes entre estos materiales. De esta forma, los datos en densidad de centros básicos expresados por unidad de masa, se muestran en la Tabla 7.6.

Tabla 7.5 Resultados de la deconvolución de los picos obtenidos por TPD-CO₂.

Catalizador	Densidad de centros básicos (μmol/g), (°C)		
	Bicarbonatos	Bidentados	Monodentados
Mg-Zr	-	120.1 (154)	13.3 (312)
HSAG 100	0.02 (104)	-	-
MgZr/HSAG100	11.0 (127)	5.5 (240)	31.9 (502, 604)
HSAG 300	0.01 (125)	-	-
MgZr/HSAG300*	18.9 (113)	-	18.9 (442, 605)
MgZr/HSAG300	9.7 (121)	17.0 (233)	19.4 (567, 622)
HSAG 500	-	0.07 (159)	-
MgZr/HSAG500	10.1 (65)	13.5 (180)	20.2 (456, 603)
CNF	-	-	-
MgZr/CNF	2.1 (96)	1.6 (193)	37.7 (428, 525)

Tal y como muestran los resultados de densidad, el catalizador masivo posee mayor concentración de centros básicos, distribuidos entre bidentados y monodentados. Por otro lado, todos los catalizadores soportados poseen, además de bidentados y monodentados, contribuciones en mayor o menor medida de centros tipo bicarbonatos.

Analizando los resultados globales, todos los catalizadores soportados poseen similar basicidad, con valores comprendidos entre los 37.8 μmol/g (MgZr/HSAG300*) y 48.4 μmol/g (MgZr/HSAG100). Sin embargo, estas diferencias aumentan (sin alterar el orden relativo) si se consideran los resultados en término de superficie.

La distribución de los centros básicos en las nanofibras y los grafitos es muy diferente. En el caso del MgZr/CNF, la mayor parte de los centros son fuertes, englobados dentro de los monodentados, mientras que los materiales grafiticos tienen una mayor distribución entre todos los tipos de centros. Estos resultados son congruentes con los obtenidos por XPS.

Tabla 7.6: Resultados de la deconvolución de los picos obtenidos por TPD-CO₂.

Catalizador	Densidad de centros básicos (μmol/m ²), (°C)		
	Bicarbonatos	Bidentados	Monodentados
Mg-Zr	-	1.54 (154)	0.17 (312)
HSAG 100	0.009 (104)	-	-
MgZr/HSAG100	0.1 (127)	0.05 (240)	0.29 (502, 604)
HSAG 300	0 (125)	-	-
MgZr/HSAG300*	0.07 (113)	-	0.07 (442, 605)
MgZr/HSAG300	0.04 (121)	0.07 (233)	0.08 (567, 622)
HSAG 500	-	0 (159)	-
MgZr/HSAG500	0.03 (65)	0.04 (180)	0.06 (456, 603)
CNF	-	-	-
MgZr/CNF	0.05 (96)	0.04 (193)	0.88 (428, 525)

7.3.8. ESTUDIOS DE ACIDEZ: TPD-NH₃

Paralelamente al estudio de la basicidad, se estudió la acidez de estos materiales mediante desorción a temperatura programada pero utilizando como molécula sonda el amoníaco. Al igual que anteriormente, los soportes sin impregnar, tras ser tratados térmicamente, también fueron sometidos a este análisis.

Cabe recordar que, a pesar de ser un proceso condicionado, principalmente, por la basicidad de los catalizadores, se ha concluido que los centros de mayor relevancia son los de fuerza media, aquéllos que van asociados a un centro ácido débil-medio. Por lo tanto, el estudio de la acidez de estos materiales es también interesante. Los espectros obtenidos se muestran en la Fig. 7.10.

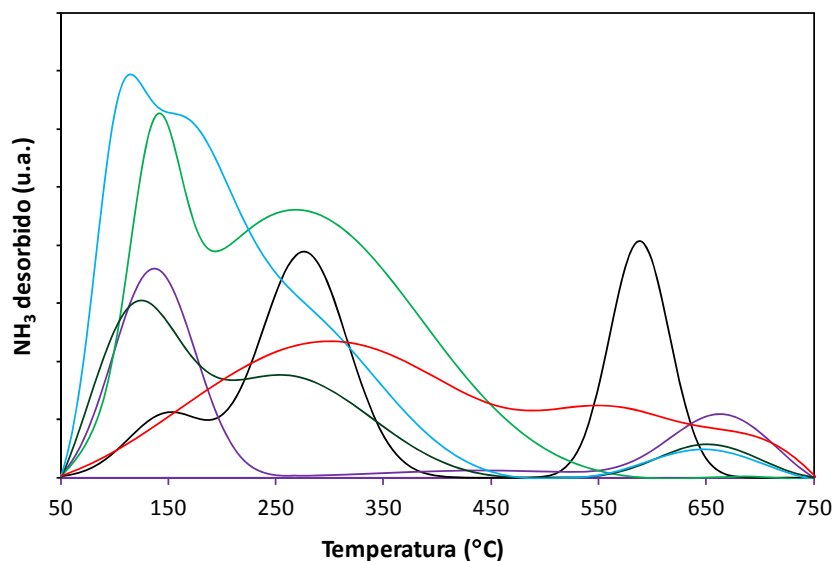


Fig. 7.10: Espectros de desorción de NH_3 de los catalizadores soportados. MgZr (negro); MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300* (verde claro); MgZr/HSAG300 (verde oscuro); MgZr/HSAG500 (azul); MgZr/CNF (rojo)

La relación entre la temperatura de desorción y la fortaleza de los centros fue obtenida de acuerdo a los trabajos previos de Arena y colaboradores, según los cuales, temperaturas de desorción menores a 250°C se corresponden con centros débiles, mientras que los centros fuertes tienen temperaturas de desorción superiores a 500°C [Arena et al., 1998].

Mediante esta técnica no es posible la distinción entre centros tipo Lewis o Bronsted. Sin embargo, hay que tener en cuenta que al tratarse de una reacción en fase acuosa, todos los centros ácidos tienen un comportamiento tipo Bronsted. En las Tablas 7.7 y 7.8 se muestran los datos obtenidos por la deconvolución de los perfiles anteriores, expresados por unidad de masa y por unidad de superficie específica del catalizador, respectivamente.

Los catalizadores soportados tienen picos de desorción a temperaturas superiores a los 500°C , no presentes en el material masivo, que pueden ser asociados a grupos funcionales de los grafitos o nanofibras [Paulis et al., 1999]. Estos picos no son tenidos en cuenta en la discusión de resultados, ya que no son activos en esta reacción.

La acidez de los catalizadores soportados presenta una distribución muy equivalente en todos los casos, si bien la concentración expresada por unidad de masa indica una considerable variación. En todos los casos, los centros ácidos de fuerza media presentes en el óxido masivo desaparecen al ser soportado sobre grafitos. En este caso, el catalizador MgZr/CNF es el que posee unas propiedades más similares al catalizador no soportado, mientras que los

catalizadores de soporte grafitico presentan una mayor proporción de centros ácidos débiles que el óxido original.

Tabla 7.7: Resultados de la deconvolución de los picos obtenidos por TPD-NH₃.

Catalizador	Densidad de centros ácidos (μmol/g), (°C)		
	Débiles	Medios	Fuertes
Mg-Zr	61.6 (154)	239.3 (277)	157.6 (590)
MgZr/HSAG100	116.6 (240)	-	84.7 (670)
MgZr/HSAG300*	448.2 (233)	-	-
MgZr/HSAG300	984.2 (159)	-	85.1 (654)
MgZr/HSAG500	488.7 (180)	-	23.6 (650)
MgZr/CNF	11.9 (193)	197.2 (322)	114.4 (711)

Tabla 7.8: Resultados de la deconvolución de los picos obtenidos por TPD-NH₃.

Catalizador	Densidad de centros ácidos (μmol/m ²), (°C)		
	Débiles	Medios	Fuertes
Mg-Zr	0.8 (154)	3.1 (277)	2.0 (590)
MgZr/HSAG100	1.06 (240)	-	0.8 (670)
MgZr/HSAG300*	1.7 (233)	-	-
MgZr/HSAG300	4.1 (159)	-	0.4 (654)
MgZr/HSAG500	1.5 (180)	-	0.1 (650)
MgZr/CNF	0.3 (193)	4.9 (322)	2.8 (711)

7.4. ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL MG-ZR SOPORTADO EN LA AUTOCONDENSACIÓN DE ACETONA EN FASE GASEOSA

Para comprobar si al soportar el MgZr la actividad catalítica del óxido mixto se mantiene, se ha llevado a cabo la reacción de autocondensación de acetona en fase gas como reacción prueba.

Las condiciones de reacción son las mismas que las especificadas en el capítulo en el que se estudian los óxidos mixtos: se utilizó un reactor en forma de “U” en el que se colocan 150 mg de catalizador. La corriente de entrada tiene un 3.2% de acetona en helio y la corriente de salida se analiza en GC-FID tras ser condensada mediante una trampa fría.

En este capítulo es posible llevar a cabo un análisis en profundidad del mecanismo de reacción y los parámetros que en él influyen. Esto es debido a que los materiales estudiados son mucho más parecidos estructural y químicamente, de forma que las diferencias en actividad pueden ser asignadas con mayor precisión a las pequeñas diferencias en basicidad-acidez de materiales con igual morfología y estructura.

7.4.1. RESULTADOS DE ACTIVIDAD

Para eliminar la posibilidad de actividad catalítica relacionada con el soporte (sin fase activa) se realizaron experimentos a las temperaturas más elevadas (450 °C) con los diferentes materiales carbonosos (nanofibras y grafitos de alta superficie). En ningún caso se obtuvo conversión significativa de acetona (menor del 2% en todos los casos).

En la Fig. 7.11 se muestran los resultados de actividad obtenidos con el Mg-Zr soportado sobre nanofibras (MgZr/CNF) y sobre los grafitos de alta superficie, considerando los dos métodos de preparación (MgZr/HSAG300* y MgZr/HSAG300). Los resultados se muestran en términos de evolución de la conversión de acetona y selectividad a los principales dímeros (óxido de mesitilo y diacetona alcohol) y trímeros (foronas, isoforonas y mesitileno).

El catalizador MgZr/HSAG300* presenta una actividad sensiblemente menor a la los otros dos materiales soportados, alcanzando únicamente un 15% de conversión de acetona. Consecuentemente, sus resultados no serán analizados. Por el contrario, tanto las nanofibras como los grafitos de alta superficie preparados por el método de coprecipitación presentan una buena actividad, alcanzando un 43 y 54 % de conversión, respectivamente. En ambos casos, estos resultados son mejores que los obtenidos con el catalizador masivo (32 %), cuyos resultados se mostraron en el capítulo 4.

En cuanto a la distribución de los diferentes productos, en ambos casos se siguen las tendencias obtenidas con el MgZr no soportado: mayores selectividades para los dímeros a bajas temperaturas y mayor relevancia de los trímeros a partir de los 350 °C. A pesar de esta tendencia, el óxido de mesitilo es el compuesto mayoritario en ambos casos. La selectividad al diacetona alcohol es mucho menor, hecho que demuestra la rápida deshidratación que sufre

este compuesto. La selectividad del óxido de mesitilo decrece a elevadas temperaturas porque reacciona con la acetona libre para formar los trímeros y demás productos secundarios.

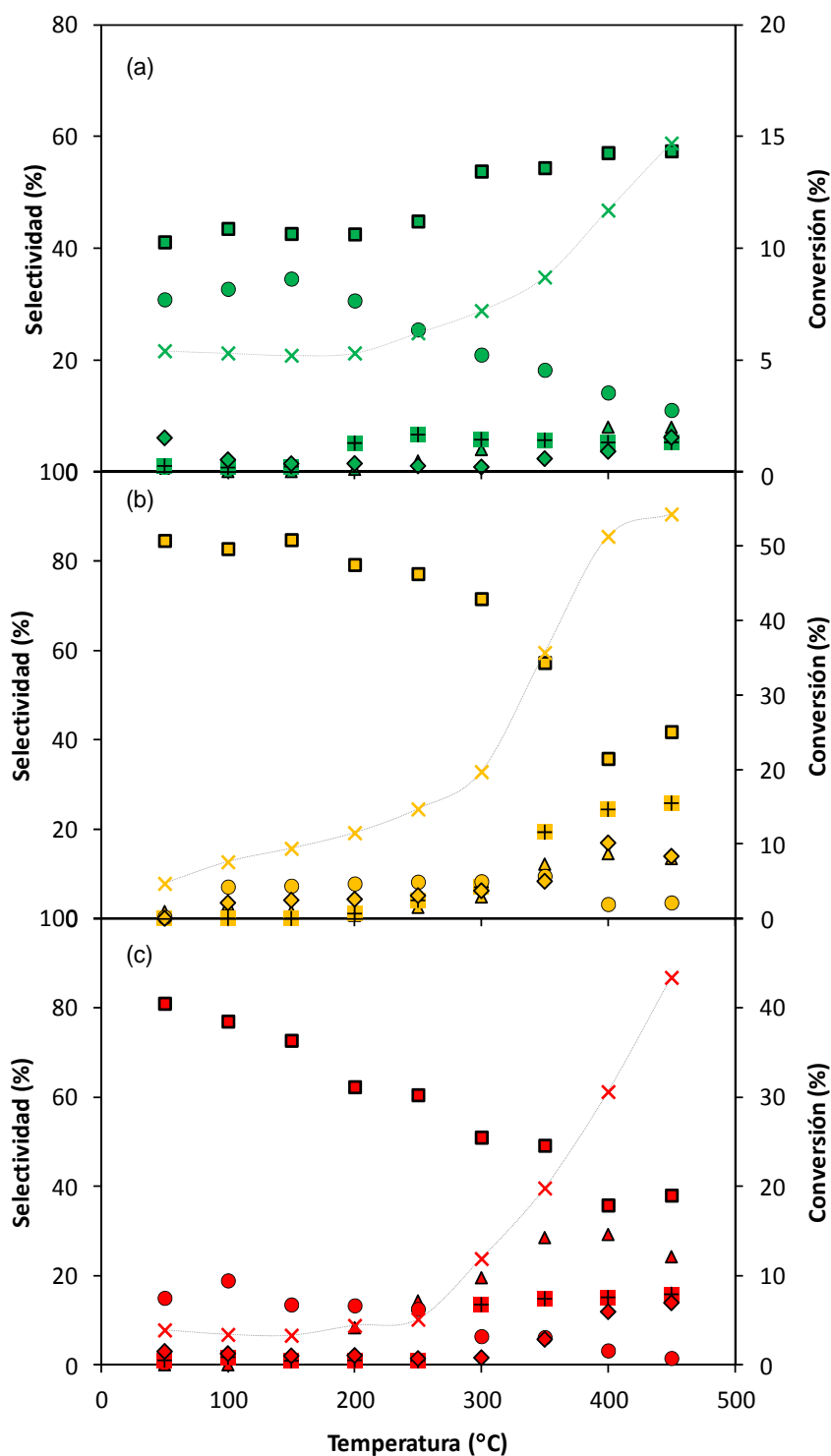


Fig. 7.11: Influencia de la temperatura de reacción en la conversión de acetona (x) y las selectividades de: (■) diacetona alcohol; (▲) óxido de mesitilo; (⊗) foronas; (●) isoforona y (◆) mesitileno. Resultados obtenidos con: (a) MgZr/HSAG300*; (b) MgZr/HSAG300 y (c) MgZr/CNF.

Respecto a los trímeros, su concentración comienza a ser relevante a elevadas temperaturas, por debajo de las cuales sólo las foronas son apreciables. El catalizador soportado sobre HSAG presenta una mayor habilidad para fomentar la ciclación de estos compuestos, de forma que las selectividades de isoforonas y mesitileno son más elevadas. Con el catalizador MgZr/CNF, a pesar de obtener menor selectividad, se obtiene una ciclación más selectiva, fomentando en mayor medida la formación del mesitileno sobre las isoforonas, principalmente a temperaturas medias. Considerando que los productos con mayor valor añadido son las isoforonas, se puede concluir que los resultados obtenidos con el MgZr/HSAG300 son mejores (24% de selectividad).

La exactitud de los resultados comentados anteriormente queda supeditada al valor del balance al carbono. En esta reacción, el balance al carbono puede estar condicionado por problemas en el sistema de recogida de muestra (la trampa fría en la que ha de condensar la corriente gaseosa), la adsorción de productos sobre la superficie catalítica y las posibles reacciones secundarias. En la bibliografía se recogen tres posibles reacciones secundarias: la formación de productos pesados (coque) por reacción de las foronas [Di Cosimo, 1998], la formación de xilitones [Kelkar, 1998] y la descomposición del óxido de mesitilo en isobuteno y ácido acético [O'Keefe, 2005]. Ninguno de estos productos fue detectado mediante GC-FID ni GC-MS, por lo que se considera que estas reacciones no tienen un peso relevante. El balance al carbono obtenido con CNF a 450 °C (36 %) denota una fuerte adsorción sobre la superficie catalítica, lo que limita considerablemente su actividad. Por el contrario, la adsorción sobre HSAG no es tan relevante (el balance al carbono mantiene un 72 % a 450 °C). Consecuentemente, el estudio del efecto de la dispersión de la fase activa se realizará, únicamente, sobre los grafitos. Para realizar este estudio se eligieron otros dos soportes HSAG de mayor y menor superficie específica: HSAG100 y HSAG500. Los resultados de actividad se muestran en la Fig. 7.12.

Los resultados de conversión son muy similares en ambos casos, con valores finales comprendidos entre el 50 y el 55 % a 450 °C. El óxido de mesitilo se mantiene como producto mayoritario en todos los casos, si bien su descenso para formar los trímeros es más acusado en el caso del MgZr/HSAG100. La formación de estos trímeros a temperatura por debajo de 150 °C es prácticamente nula con el MgZr/HSAG500. Sin embargo, a medida que la temperatura aumenta, la tendencia se invierte y a 450 °C es este material el que logra una mayor selectividad para los C9 (aproximadamente un 50%).

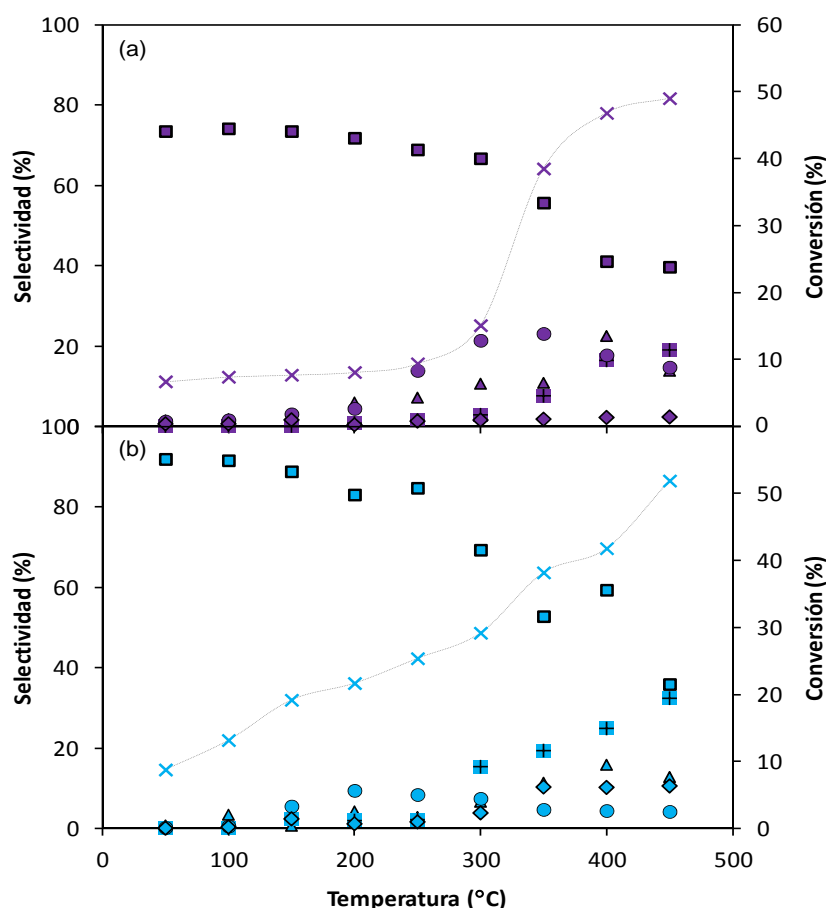


Fig. 7.12: Influencia de la temperatura de reacción en la conversión de acetona (x) y las selectividades de: (■) diacetona alcohol; (▲) óxido de mesitilo; (⊗) foronas; (●) isoforona y (◆) mesitileno. Resultados obtenidos con: (a) MgZr/HSAG100; (b) MgZr/HSAG500.

En cuanto a los balances al carbono, éstos se mantienen elevados hasta alcanzar las temperaturas más elevadas, en las que el valor obtenido con el MgZr/HSAG500 desciende hasta un 73%. El catalizador que sufre menor deposición de coque es el MgZr/HSAG100, con el que el balance al carbono se mantiene por encima del 80%. La influencia de estos depósitos sobre la actividad catalítica se puede observar analizando los valores de superficie específica obtenidos con los catalizadores usados. Los resultados de estos análisis se muestran en la Tabla 7.9.

Tal y como se observa en la Tabla 7.9, existe un descenso general en los valores de superficie específica, más notables en el caso del MgZr/HSAG300 y MgZr/HSAG500 (descensos del 47.7 y 43.6 %, respectivamente). Estos resultados son congruentes con los valores de balance al carbono. La principal razón de este descenso en la superficie específica es la deposición de coque sobre los poros de la superficie. Este hecho ha sido corroborado mediante análisis de

oxidación a temperatura programada (TPO), en los que se han obtenido los perfiles que se muestran en la Fig. 7.13.

Tabla 7.9: Comparación de las propiedades texturales de los catalizadores soportados usados y frescos

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)		D_p (\AA)		V_p (cm^3/g)	
	Cat. usado	Descenso	Cat. usado	Descenso	Cat. usado	Descenso
MgZr/HSAG100	86	21.8 %	175	-	0.4	18.4 %
MgZr/HSAG300	127	47.8 %	96	-	0.3	23.1 %
MgZr/HSAG500	190	43.6 %	94	-	0.5	18.0 %

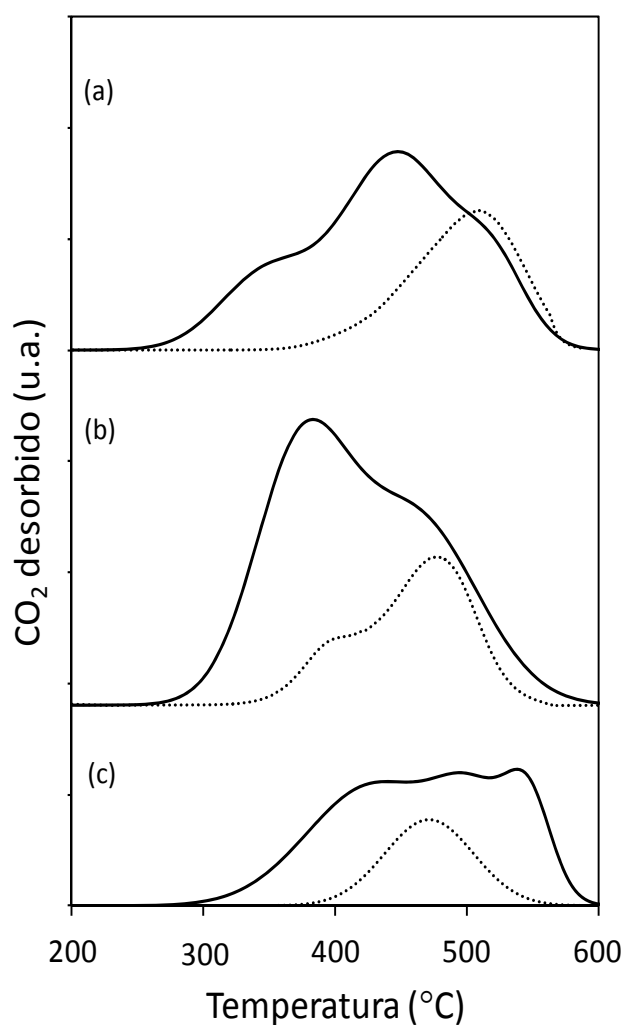


Fig. 7.13: Perfiles de TPO obtenidos con los catalizadores usados (líneas continuas) y los frescos (líneas discontinuas). Resultados correspondientes a: (a) MgZr/HSAG100; (b) MgZr/HSAG300 y (c) MgZr/HSAG500.

En la Fig. 7.13 se muestra, además, la descomposición por oxidación de los materiales originales, para discriminar entre la señal debida a la oxidación de coque y la debida a la descomposición natural de los materiales carbonosos. Dada la diversidad en la naturaleza de los depósitos de coque, sólo es posible un análisis cualitativo de los perfiles obtenidos.

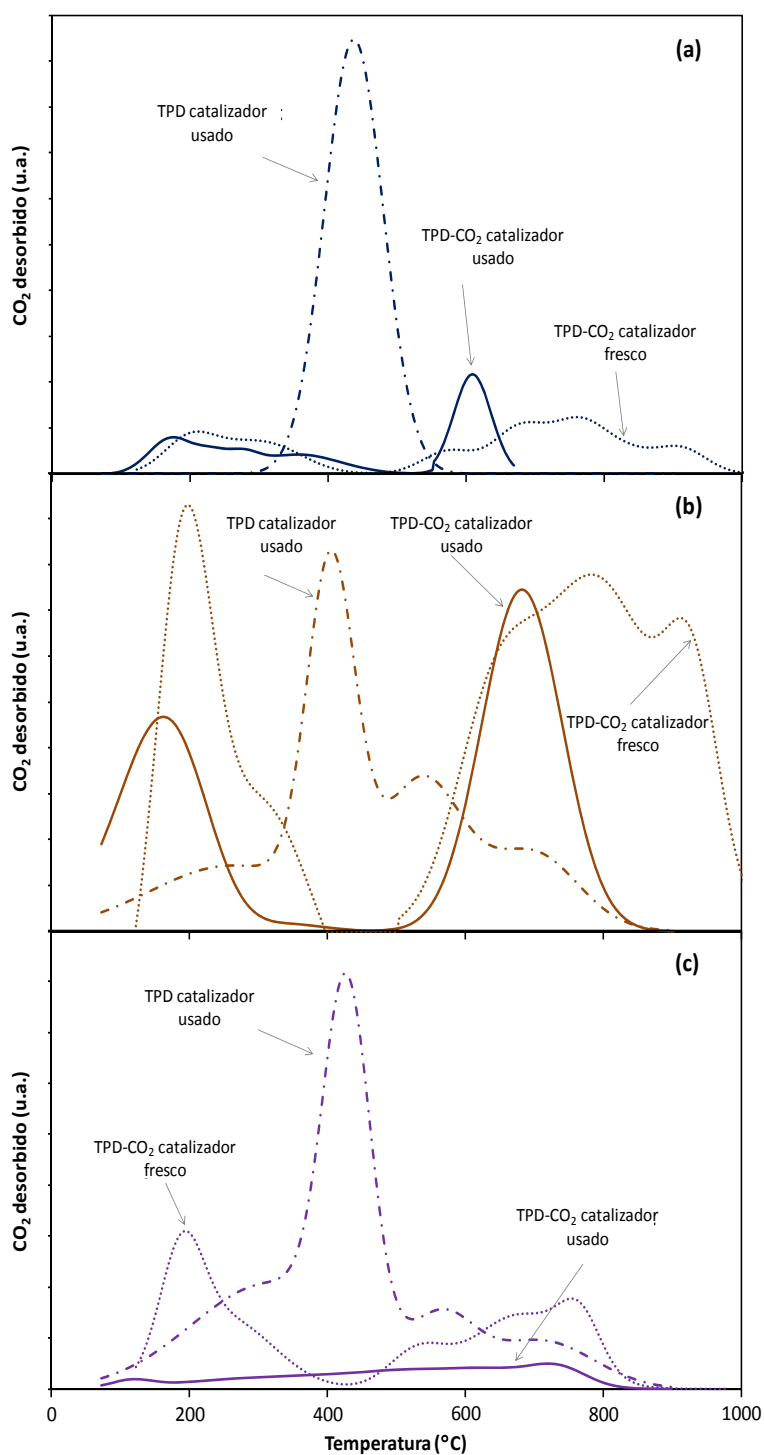


Fig. 7.14: Comparación entre los perfiles obtenidos por TPD y CO₂-TPD de los catalizadores frescos y usados. Resultados con: (a) MgZr/HSAG100; (b) MgZr/HSAG300; (c) MgZr/HSAG500

La fortaleza de los depósitos en los catalizadores MgZr/HSAG100 y MgZr/HSAG300 es muy similar, distinguiéndose dos principales tipos de compuestos. En el caso del MgZr/HSAG500, existe un tercer pico a temperaturas superiores a los 830 °C, no presente en los otros dos materiales. En cuanto a la comparación de las áreas de los picos (relacionada con la cuantificación), existe una buena correspondencia entre estas áreas y los valores de balance al carbono.

La capacidad catalítica de estos materiales está fuertemente condicionada por estos depósitos, debido a que se producen sobre los centros activos y, por tanto, impiden en contacto entre los centros ácidos/básicos y los reactivos. Este fenómeno se puede observar realizando análisis de basicidad de los catalizadores usados (TPD-CO₂) y comparando éstos con los de los catalizadores frescos. Los perfiles obtenidos se muestran en la Fig. 7.14.

Teniendo en cuenta que los perfiles obtenidos pueden estar condicionados por la desorción de CO₂ que haya sido adsorbido sobre el coque y la descomposición térmica de estos depósitos, se realizó también un análisis de TPD (sin CO₂) de los materiales usados. Además, en todos los casos se realizó un pretratamiento a 570 °C. Los valores de densidad y fortaleza se recogen en la Tabla 7.10.

Tabla 7.10: Densidad de los centros básicos de los catalizadores usados

Catalizador	Centros básicos (μmol/g)		
	Bicarbonatos	Bidentados	Monodentados
MgZr/HSAG100	13.0	7.8	25.6
MgZr/HSAG300	21.9	-	19.7
MgZr/HSAG500	0.4	2.9	5.5

Los resultados obtenidos reflejan un descenso generalizado en la fortaleza de los centros básicos. Este descenso es más notorio en los centros bidentados y monodentados. En cuanto a la densidad de los mismos, ésta permanece prácticamente constante en los catalizadores MgZr/HSAG100 y MgZr/HSAG300, mientras que decrece en, aproximadamente, un 80% en el caso del MgZr/HSAG500. Consecuentemente, la desactivación catalítica por bloqueo de poros es mucho más influyente en este último material.

7.4.2. MECANISMO DE AUTOCONDENSACIÓN DE ACETONA EN FASE GAS CATALIZADA POR Mg-Zr SOPORTADO SOBRE GRAFITOS DE ALTA SUPERFICIE (HSAG)

Para analizar si el soporte carbonoso modifica el mecanismo general de la autocondensación de acetona en fase gaseosa, la evolución de la conversión con respecto a la temperatura se muestra en la Fig. 7.15. El análisis se hace considerando una evolución tipo Arrhenius en función de un modelo cinético de primer y segundo orden, según las ecuaciones que se muestran a continuación:

$$\text{Modelo cinético de 1}^\circ \text{ orden: } -\ln(-\ln(1-x_A)) = \ln(\tau \cdot K_0) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \text{Ec. 7.1}$$

$$\text{Modelo cinético de 2}^\circ \text{ orden: } \ln \frac{x_A}{1-x_A} = \ln(\tau \cdot C_{A0} \cdot K_0) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \text{Ec. 7.2}$$

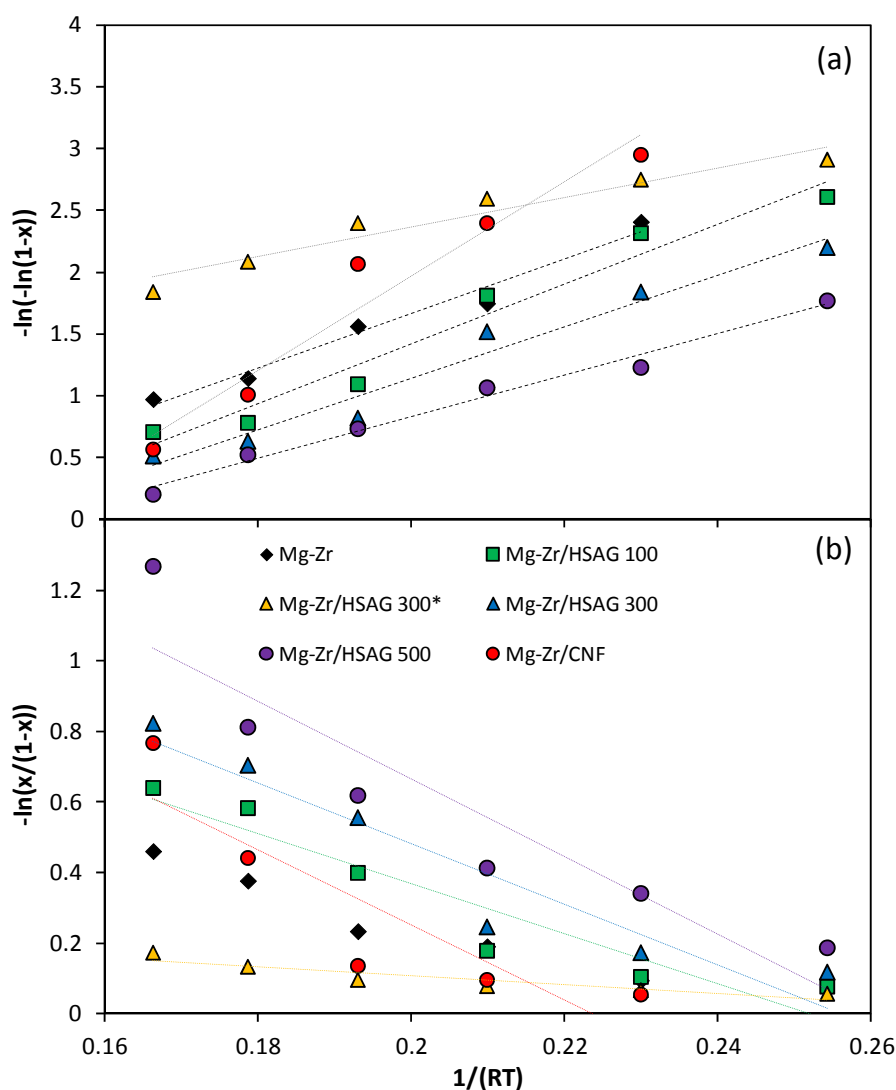


Fig. 7.15: Evolución de la conversión de acetona en función de la temperatura, siguiendo un modelo cinético de Arrhenius de: (a) primer orden; (b) segundo orden.

Los buenos resultados obtenidos en todos los casos con el modelo cinético de primer orden indican que este proceso está sometido a un control cinético y que el mecanismo de reacción implica la formación de un único carbanión en cada etapa y no dos (en contra de la estequiometría de reacción, que sugiere un segundo orden de reacción). La Fig. 7.15 muestra el gran paralelismo de las tendencias obtenidas con el material masivo y los soportados mediante método de coprecipitación, indicando que el mecanismo de reacción es el mismo, marcado por una energía de activación de 23.5 kJ/mol. Este valor es similar al obtenido en la bibliografía para reacciones de autocondensación de compuestos similares a la acetona [Podrebarac, 1997; Yadav, 2012]. Por el contrario, las tendencias observadas con el MgZr/HSAG300* y con el MgZr/CNF son muy diferentes, con valores de energía de activación de 12 y 38.2 kJ/mol, respectivamente. Estos diferentes valores justifican las diferencias en los comportamientos en reacción y la inusual distribución de los productos. Consecuentemente, estos materiales quedan descartados del análisis general.

Para facilitar el análisis de estos resultados, se distinguen dos situaciones: baja y alta temperatura, marcadas por la formación principal de compuestos de la familia del C6 y del C9, respectivamente. A temperaturas intermedias los resultados son también intermedios y están condicionados por demasiados factores, como para obtener buenas conclusiones.

En cuanto a las reacciones a baja temperatura, los resultados de conversión de acetona están relacionados directamente con la concentración de pares ácido-base de los materiales. Estos pares están formados por centros básicos de fuerza media y centros ácidos débiles y son los necesarios para formar el diacetona alcohol y, posteriormente, deshidratarlo para formar el óxido de mesitilo. Consecuentemente la conversión de acetona mantiene el mismo orden que el de la relación entre ambos tipos de centros. Esta buena correspondencia se muestra en la Fig. 7.16, expresando la conversión en términos de “frecuencia de conversiones” (T.O.F. por sus siglas en inglés “turn over frequency”).

De acuerdo a estos resultados, la formación del óxido de mesitilo responde al mecanismo mostrado en la Fig. 7.17. La molécula de acetona interacciona con el catalizador mediante la adsorción sobre un centro básico bidentado. El centro ácido adyacente favorece la eliminación del protón α de la acetona, formándose un carbanión. Este anión ataca el grupo carbonilo de una molécula de acetona contigua, formándose el diacetona alcohol. Esta molécula sufre una rápida deshidratación debido a la presencia de ese centro ácido débil, formándose el óxido de mesitilo y el óxido de isomesitilo. Este último compuesto es un isómero muy inestable, cuya selectividad nunca supera el 5 %.

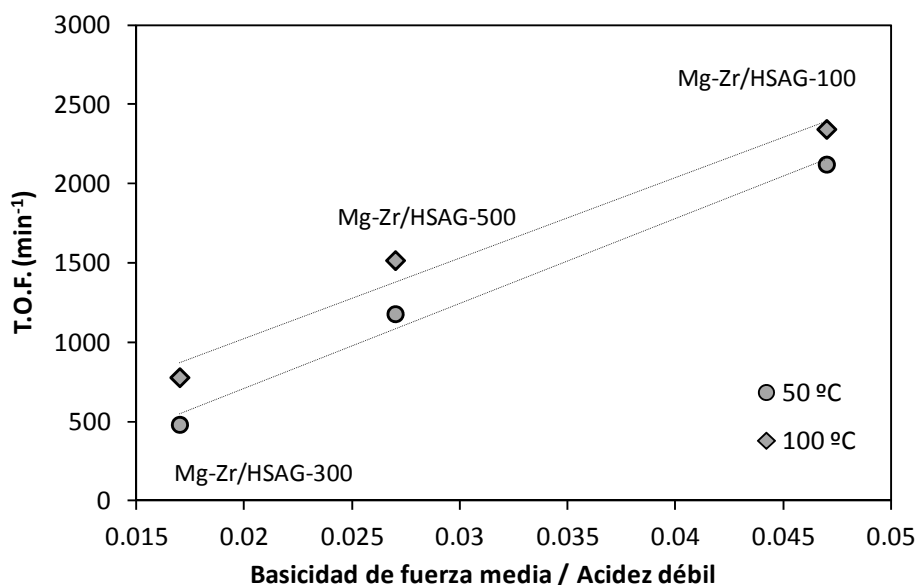


Fig. 7.16: Correspondencia entre la conversión de acetona obtenida a bajas temperaturas (en términos de TOF) y la concentración de centros básicos fuertes de los diferentes grafitos

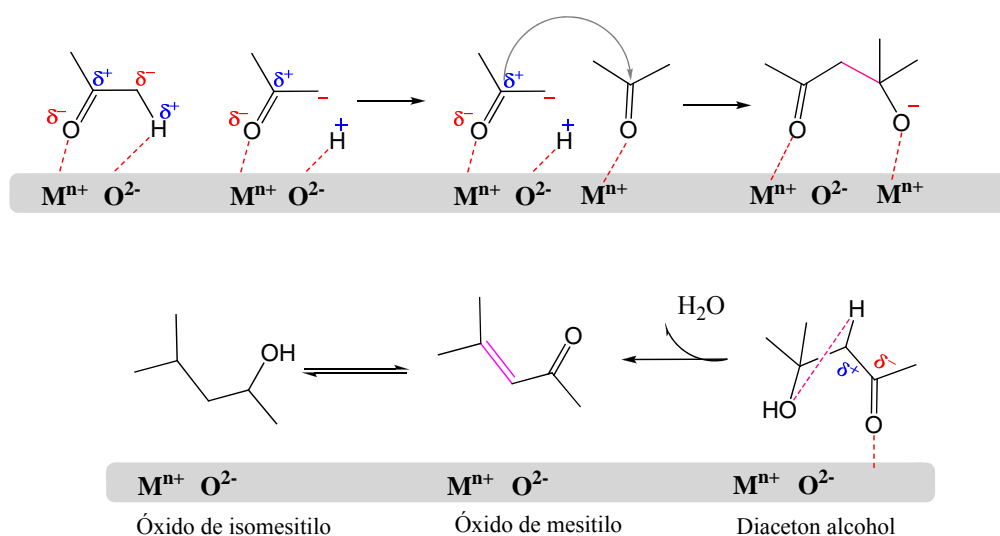


Fig. 7.17: Mecanismo de reacción de la primera etapa de autocondensación de acetona: formación de diacetona alcohol y óxido de mesitilo

Los resultados obtenidos a baja temperatura, en términos de selectividad al C6 (96 % con el MgZr/HSAG500, 87.4 % con el MgZr/HSAG300 y 81.1 % con el MgZr/HSAG100), coinciden con el orden de dispersión de estos materiales. La peor dispersión del MgZr/HSAG100 favorece la formación de centros básicos de mayor fortaleza. Este tipo de centros favorecen la

condensación de compuestos pesados, lo que justifica la existencia de un 8 % de C9 incluso a la temperatura más baja.

A temperaturas superiores a 350 °C, el comportamiento de estos centros es diferente, favoreciendo la formación de los trímeros. La formación de estos compuestos está menos favorecida, por lo que necesitan una mayor temperatura de reacción y la participación de centros básicos de mayor fortaleza. Esto es debido a la menor acidez del protón α del óxido de mesitilo, lo que dificulta su extracción [Paulis, 1999]. Consecuentemente, existe una buena relación entre la conversión de la acetona y la concentración de centros básicos monodentados, tal y como se puede observar en la Fig. 7.18.

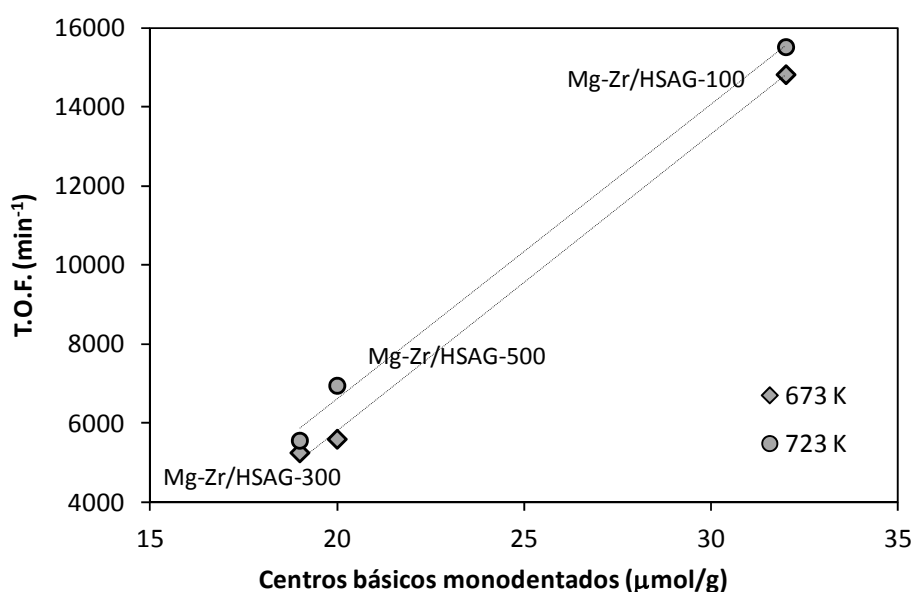


Fig. 7.18: Correspondencia entre la conversión de la acetona obtenida a elevadas temperaturas (en términos de TOF) y la concentración de centros básicos fuertes.

La selectividad del óxido de mesitilo mantiene las tendencias obtenidas a baja temperatura, indicando que el mecanismo de reacción no se ve modificado. Los menores valores en las selectividades se justifican por el consumo del óxido de mesitilo para formar los trímeros. Por el contrario, la selectividad del diacetona alcohol aumenta ligeramente, indicando que este compuesto no es reactivo para la formación de trímeros u otros compuestos secundarios.

En cuanto a la evolución de los diferentes trímeros, los perfiles de las foronas responden a la evolución típica de un compuesto intermedio de reacción que necesita la formación previa de su reactivo (óxido de mesitilo en este caso) y cuya selectividad alcanza un máximo tras el cual decrece debido a su consumo para la formación de otros productos. Estos productos son las

isofronas y el mesitileno, cuyos perfiles muestran un incremento constante en la selectividad, típico de productos finales.

Teniendo en cuenta que la formación de las foronas implica la reacción entre una molécula de óxido de mesitilo y otra de acetona, existen tres posibles mecanismos de reacción que dan lugar a tres isómeros distintos. Estos isómeros dan lugar a tres picos cromatográficos pero su gran parecido estructural y su similar peso molecular dificulta su buena resolución. Por lo tanto, han sido considerados conjuntamente, como un único compuesto. En la Fig. 7.19 se muestran los posibles mecanismos de la formación de foronas. Si el óxido de mesitilo es adsorbido sobre un centro básico de carácter fuerte (monodentado), el enolato se forma en una molécula de acetona adsorbida sobre un centro básico medio (bidentado), la forona se forma mediante un mecanismo de adición tipo Michael (2A). La forona así obtenida es la mayoritaria en todos los casos, especialmente con el catalizador MgZr/HSAG100. En el caso de que ambos compuestos (óxido de mesitilo y acetona) estén adsorbidos sobre centros básicos de fuerza media, la obtención de las foronas es por vía condensación aldólica. Dos tipos de foronas se pueden obtener por este mecanismo, en función de si el enolato se forma a partir de la molécula de acetona (2B) o a partir del óxido de mesitilo (2C).

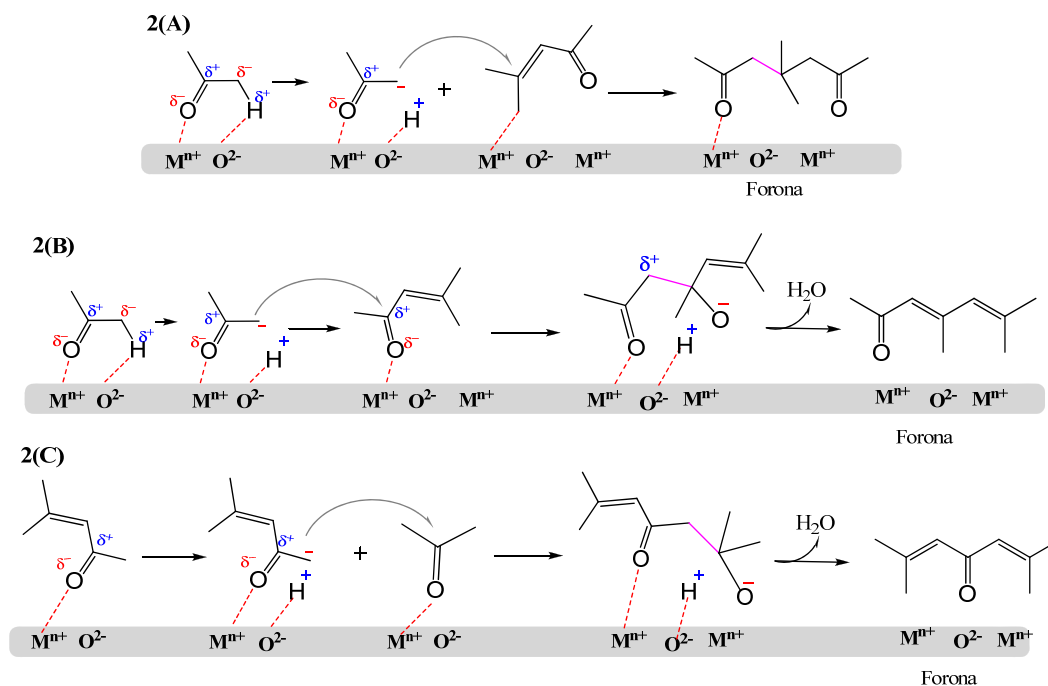


Fig. 7.19: Mecanismo de reacción de la segunda etapa de la autocondensación de acetona en fase gaseosa: formación de los trómeros lineales mediante adición de Michael (2A) y condensación aldólica (2B).

Sólo el mecanismo 2B requiere la misma fuerza básica que la formación del C6, mientras que en los otros dos casos están involucrados centros básicos fuertes. Esto explica que el orden de selectividades de foronas concuerde que con el orden de centros básicos fuertes de los catalizadores (MgZr/HSAG100 > MgZr/HSAG500 > MgZr/HSAG300).

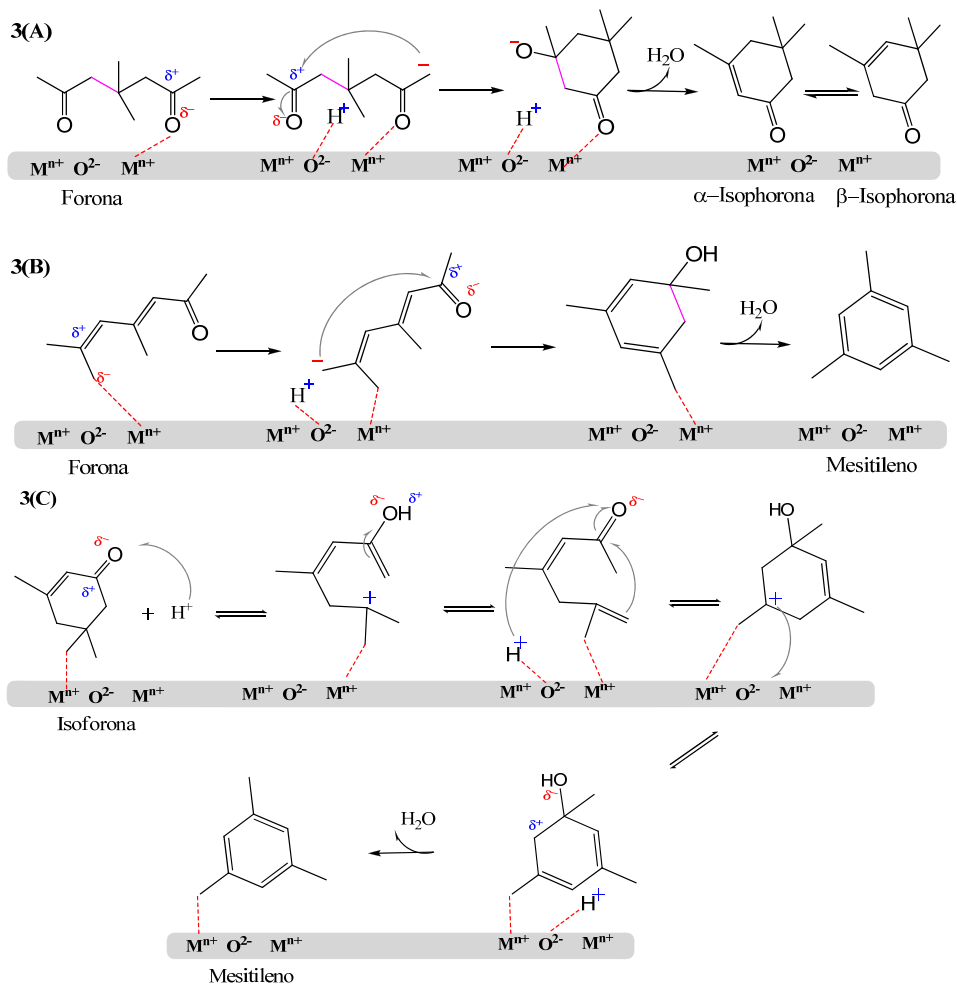


Fig. 7.20: Mecanismo de reacción de la tercera etapa de la autocondensación de acetona en fase gaseosa: ciclación de las foronas para formar isoforonas (3A), mesitileno (3B).
Isomerización de isoforonas en mesitileno (3C).

La formación de compuestos cíclicos requiere la presencia de centros ácidos [Paulis, 1999]. La influencia de estos centros es más notoria en el caso de las isoforonas, cuya selectividad a temperaturas elevadas (2.3, 10.6 y 13.9 % con MgZr/HSAG100, MgZr/HSAG300 y MgZr/HSAG500, respectivamente) se corresponde con el orden de acidez de estos materiales. En el caso de la selectividad del mesitileno esta influencia no es tan evidente, no pudiendo establecer una relación directa con centros ácidos o básicos. Si se observa la evolución de los perfiles de las isoforonas se observa que, a conversiones superiores al 30 %, la selectividad se

mantiene. En estas condiciones, la selectividad del mesitileno aumenta de forma más destacada. Este hecho concuerda con la existencia de procesos de isomerización entre ambos compuestos. Estas isomerizaciones implican, además de un centro ácido, la presencia de un centro básico de gran fortaleza, por lo que este fenómeno es más pronunciado en el caso del MgZr/HSAG500. Considerando que hay más de un tipo de centros implicados en la formación de este compuesto, el factor que más influye en su selectividad es la buena dispersión de la fase activa, de forma que haya una buena distribución de los centros básicos y ácidos y estén accesibles para permitir la interacción con los compuestos. Estas consideraciones sugieren que las ciclaciones de las foronas en isoforonas y mesitileno responden al mecanismo mostrado en la Fig. 7.20.

De acuerdo a este mecanismo, las isoforonas pueden formarse exclusivamente a partir de las isoforonas que contienen dos grupos carbonílicos. Un centro ácido débil induce la abstracción del protón de la forona adsorbida sobre un centro básico, formando un enolato que interacciona con el otro grupo carbonilo de la misma molécula, formando un enlace C-C. El intermedio así formado sufre deshidratación (catalizada por un centro ácido), formando las α y β isoforonas (3A).

Respecto a las foronas de un único grupo carbonílico, solamente aquella con este grupo en el segundo carbono puede sufrir ciclaciones. En este caso, la adsorción sobre la superficie catalítica requiere de centros básicos más fuertes (monodentados) y, tras la abstracción del protón, la formación del enlace C-C y la deshidratación, se forma el mesitileno (3B). Este compuesto puede formarse también mediante la isomerización de las isoforonas: la isoforona es adsorbida sobre un centro básico fuerte y la acidez favorece la reordenación de los grupos funcionales mediante movimientos electrónicos y deshidrataciones.

7.5. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y ACETONA

Partiendo de los buenos resultados obtenidos con los catalizadores soportados en la autocondensación de acetona, se estudia la actividad de estos catalizadores en la condensación de furfural y acetona en fase líquida con la finalidad de comprobar si, al igual que ocurre en la fase gaseosa, la dispersión de la fase activa mejora los resultados obtenidos con el óxido masivo. En la Fig. 7.21 se muestran los resultados finales obtenidos, incluyendo los del Mg-Zr masivo para facilitar la interpretación de resultados.

Tras 24 horas de reacción, el catalizador MgZr/HSAG300 muestra los mejores resultados, posicionándose como una buena alternativa al óxido masivo. Con este material se obtienen selectividades superiores al 37 % para el C8 y se supera el 50 % en selectividad al C13. Esto implica un 20 % más en el monómero y una pérdida de sólo 10 % en la selectividad del C13. MgZr/HSAG300* y MgZr/CNF sólo produce cantidades cuantificables del monómero, no superando el 10 %, mientras que la selectividad de C13 es prácticamente nula en ambos casos.

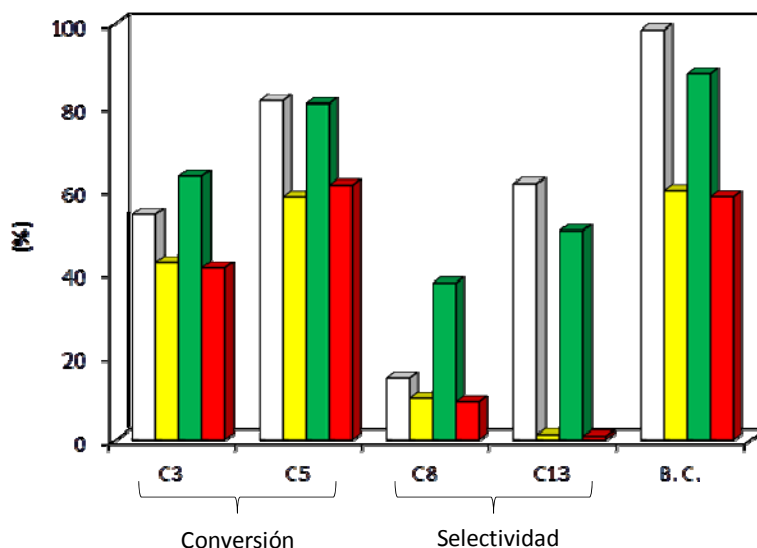


Fig. 7.21: Resultados de actividad tras 24 horas de reacción catalizada por MgZr (blanco); MgZr/HSAG300* (amarillo); MgZr/HSAG300 (verde) o MgZr/CNF (rojo).

Cabe destacar que tanto las reacciones con el catalizador masivo como los soportados se han llevado a cabo con la misma carga de catalizador (0.5 g). Consecuentemente, la concentración de fase activa es mucho mayor en el catalizador masivo. Para poder analizar los resultados anteriores en la misma base de cálculo, las concentraciones obtenidas se muestran en la Fig. 7.22, normalizadas por unidad de centro básico.

Analizando los resultados en función de la basicidad total (Fig. 7.22a), se observa que las velocidades de formación de C8 son menores para todos los catalizadores soportados (comparados con los datos del catalizador masivo), menos drástico en el caso del MgZr/HSAG300. En cuanto a la velocidad de formación de C13 se han observado distintos comportamientos. Por un lado, MgZr/HSAG300* y MgZr/CNF muestran valores de formación muy pequeños, casi nulos. Por el contrario, el catalizador MgZr/HSAG300 muestra una velocidad de formación mayor que el catalizador masivo.

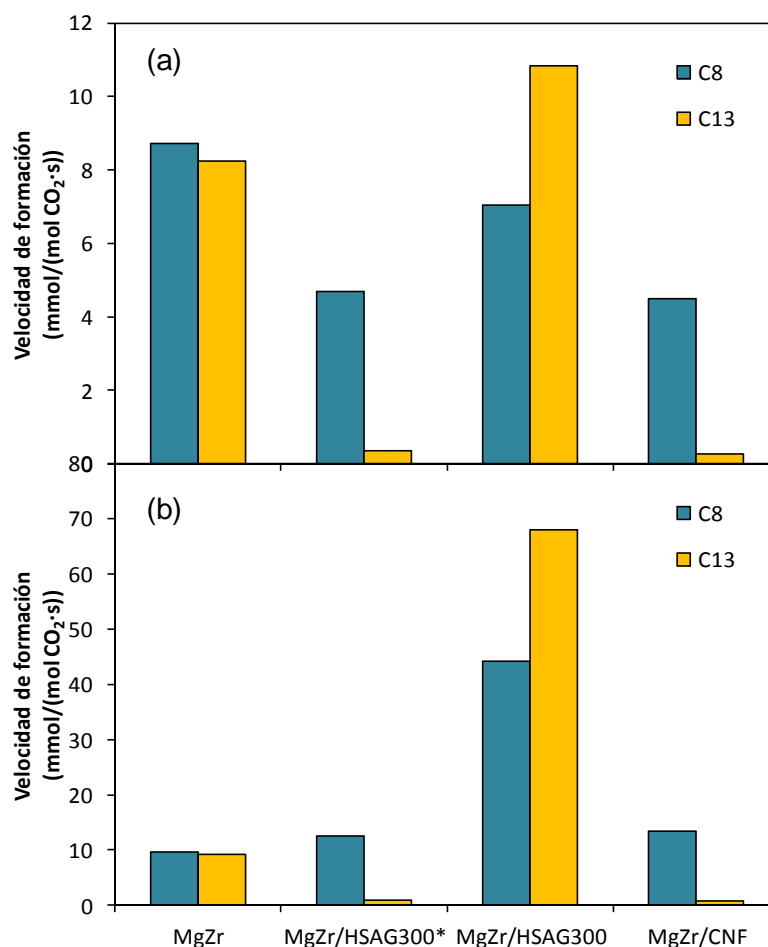


Fig. 7.22: Velocidades de formación de C8 y C13 obtenidos con los catalizadores estudiados considerando la basicidad total (a) y la concentración de centros básicos de fuerza media (b).

Si los resultados se muestran considerando como base la concentración de centros básicos de fuerza media (7.22b), los identificados como más determinantes para el desarrollo de esta reacción, el catalizador MgZr/HSAG300 muestra valores más elevados tanto para la velocidad de formación del C8 como el C13, llegando a alcanzar valores más de seis veces mayores que los obtenidos con el catalizador masivo. Los otros dos catalizadores soportados muestran valores sensiblemente menores.

Las mismas tendencias se observan en términos de conversión de reactivos. Con el catalizador MgZr/HSAG300 se alcanzan conversiones mayores que con el material masivo (63.2 %) a igualdad de conversión del furfural (próxima al 80 % en ambos casos). La baja relación C5/C3 final explica la mayor producción de C8. MgZr/HSAG300* y MgZr/CNF muestran los peores comportamientos, con una conversión de acetona y furfural menor de 45 % y de 60 %, respectivamente. Además, los bajos valores de balance al carbono obtenidos con estos

materiales (59.8 % para MgZr/CNF y 58.3 % para MgZr/HSAG300) indican la presencia importante de reacciones secundarias u otros fenómenos que impiden el desarrollo de la reacción principal. Por el contrario, el catalizador MgZr/HSAG300 muestra valores de balance al carbono (90 %) similares a los obtenidos con el óxido masivo. Estos resultados muestran las mismas tendencias que las observadas en fase gaseosa.

La autocondensación de acetona se ha identificado previamente como la principal reacción paralela a la condensación de furfural y acetona. Con el material masivo, la selectividad global de C6 (diacetona alcohol y óxido de mesitilo) tras 24 horas de reacción era 4.3 %. Con los catalizadores soportados, la formación de estos productos desciende hasta valores inferiores al 2 % (0.4 % con MgZr/HSAG300*; 1.7 % MgZr/HSAG300; 1.2 % MgZr/CNF). Estos resultados sugieren la presencia de un efecto sinérgico entre la fase activa y los soportes carbonosos, de forma que se favorece la formación de los productos que requieran el furfural como reactivo. Por otro lado, la relación entre los dos productos de autocondensación de acetona; óxido de mesitilo y diacetona alcohol es más elevada con los catalizadores soportados que con el óxido masivo. Este resultado puede ser relacionado con la mayor concentración de centros ácidos débiles presentes en los materiales carbonosos, necesarios para catalizar la deshidratación de alcoholes.

Para justificar los resultados obtenidos con los materiales soportados es necesario considerar la posible implicación de tres parámetros diferentes:

1. La carga de fase activa
2. La distribución y concentración de los centros básicos
3. El papel del soporte en cuanto a la posible adsorción de productos y/o reactivos.

En cuanto a la carga de fase activa, los resultados de ICP (Tabla 7.3) demostraron una pobre impregnación sobre las nanofibras y los grafitos preparados mediante el método de impregnación seca (MgZr/HSAG300*). La baja concentración de MgZr sobre la superficie catalítica dificulta el desarrollo de la reacción, justificando la baja producción de C8 y C13.

Respecto a la basicidad, todos los catalizadores soportados mostraron una distribución de fortaleza y densidades similar, excepto el MgZr/HSAG300*, en el cual no se observaron centros básicos tipo bidentados. La ausencia de estos centros activos influye negativamente en la actividad catalítica. Si se analiza independientemente la primera etapa de condensación (formación del C8), con los catalizadores MgZr/CNF y MgZr/HSAG300* se obtuvo un comportamiento similar al del óxido masivo, mientras que el MgZr/HSAG300 presenta una actividad aproximadamente cuatro veces mayor. Esta tendencia es aún más marcada en

términos de formación del C13. Las diferencias en la basicidad no son lo suficientemente importantes como para justificar la gran diferencia de actividades, por lo que sugieren el efecto de otro parámetro: la adsorción.

Por lo tanto, y de acuerdo también a los resultados de autocondensación de acetona, se puede concluir que los resultados de actividad están condicionados por un efecto de sinergia entre reactivos y soporte causado por el soporte carbonoso. La superficie carbonosa adsorbe compuestos orgánicos, siendo más acentuado este efecto a medida que aumenta el tamaño molecular del compuesto o aparecen heteroátomos y dobles enlaces en la molécula a adsorber [Díaz et al., 2007].

Se puede predecir que esta interacción es débil con la molécula de acetona, más relevante con la de furfural y mucho más importante con los productos de condensación. Si la fase activa está razonablemente bien dispersa (como en el caso del MgZr/HSAG300) se producirá un aumento local de la concentración de reactivos cercanos a los centros activos, incrementando la velocidad de reacción. Por el contrario, si la fase activa está poco dispersa, este efecto no será efectivo. Este efecto justifica también las bajas conversiones obtenidas para la autocondensación de acetona con este catalizador, a pesar de tener una concentración similar de los centros activos responsables de esta reacción.

Considerando el efecto conjunto de la carga metálica, de la buena distribución y concentración de la basicidad y la buena dispersión metálica, se puede justificar que el mejor catalizador considerado en este trabajo es el MgZr/HSAG300.

7.5.1. ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN Y SUS POSIBLES EFECTOS DIFUSIONALES

En base a los resultados anteriores, se puede considerar que el grafito es un buen soporte para el Mg-Zr, siempre que la impregnación de la fase activa se haga por el método de coprecipitación, y que la dispersión de la fase activa condiciona los resultados de actividad. Este hecho hace necesario el estudio de actividad de catalizadores soportados sobre HSAG con diferente superficie específica. Con esta finalidad se han preparado, caracterizado y probado los soportes HSAG100 y HSAG500, cuyos resultados se muestran comparados con los obtenidos con el MgZr/HSAG300. Los resultados finales obtenidos tras 24 horas de reacción con los diferentes catalizadores gráfiticos se muestran en la Fig. 7.23.

Los resultados obtenidos con los tres catalizadores estudiados fueron muy similares, con menos de un 10 % de diferencia en los valores finales alcanzados tras 24 horas. En cuanto a la

conversión de reactivos, tanto de furfural como de acetona, los nuevos materiales (HSAG100 y HSAG500) ofrecieron valores ligeramente superiores al material inicial (MgZr/HSAG300), pudiéndose concluir que el MgZr/HSAG100 es el más activo.

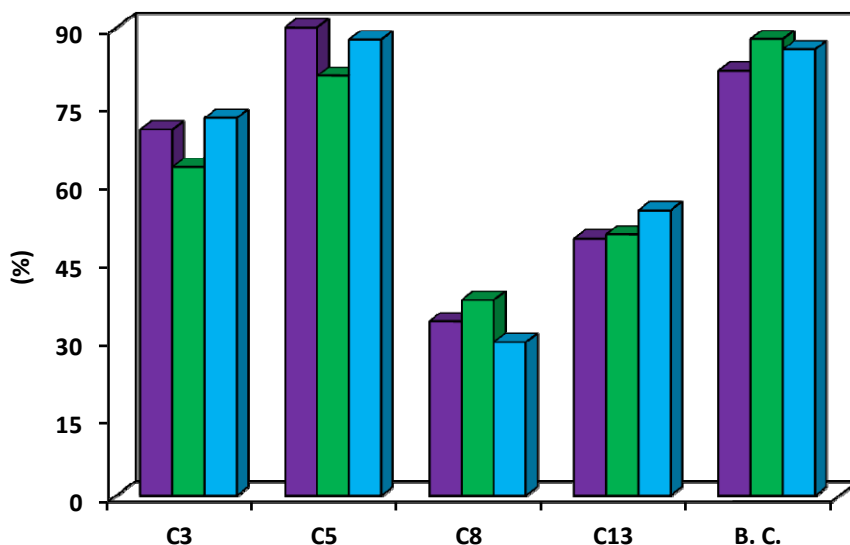


Fig. 7.23: Resultados de conversión, selectividades y balance al carbono obtenidos tras 24 horas de reacción con los catalizadores MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300 (verde); MgZr/HSAG500 (azul).

Las diferencias en términos de selectividad de C8 y C13 son menos notables, no superando el 5 % si se consideran conjuntamente. De forma independiente, la mayor selectividad al dímero (C13) se obtuvo con el MgZr/HSAG500, catalizador con el que se alcanza un 54.8 %, mientras que la selectividad más alta al monómero (C8) es alcanzada con el MgZr/HSAG300.

Debido a la influencia de la dispersión, los resultados se pueden analizar con mayor fiabilidad si se normalizan en función de la concentración de centros básicos expuestos. Los resultados se muestran en la Fig. 7.24, en función de la concentración general de centros básicos y la concentración de los centros básicos de fuerza media.

Las diferencias entre estos materiales son mucho menos importantes que las obtenidas en la comparación de soportes. En el caso de MgZr/HSAG100 y MgZr/HSAG500, las tendencias de reactividad pueden explicarse en términos de concentración de centros básicos de fuerza media. Por el contrario, las velocidades de reacción del MgZr/HSAG300 son ligeramente inferiores a las previstas, especialmente en el caso de la formación del monómero (C8). La mayor acidez de este material (en comparación con los otros grafitos) puede explicar este resultado, teniendo en cuenta que la condensación aldólica es un proceso reversible y una

mayor concentración de centros ácidos estabiliza la adsorción de los intermedios de reacción, favoreciendo su descomposición por retroaldolización.

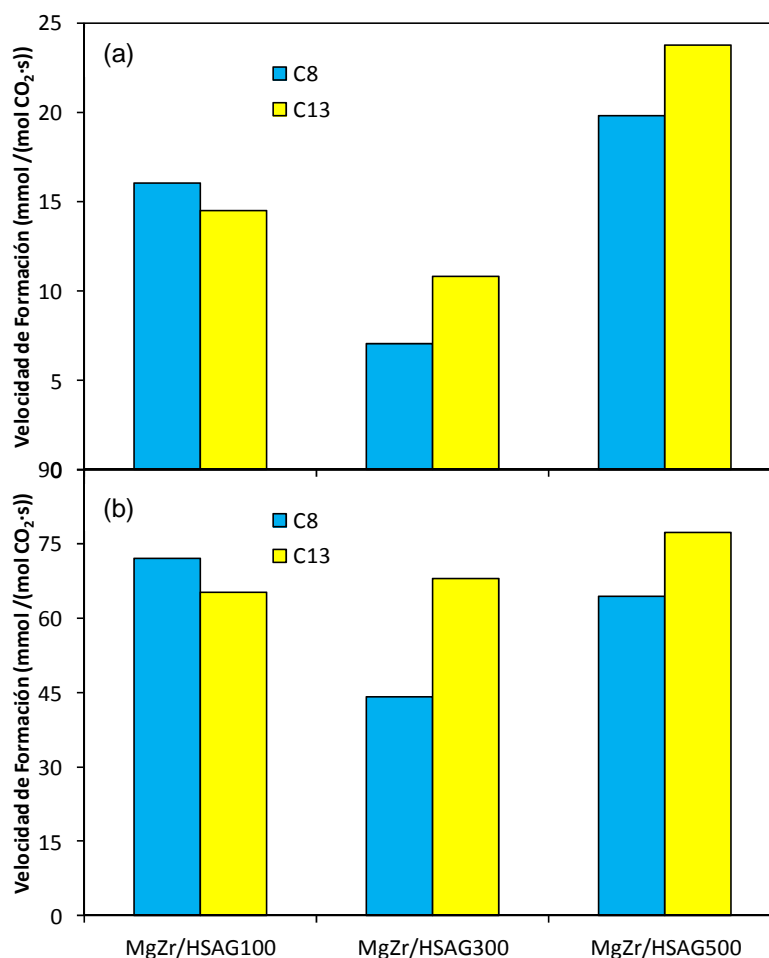


Fig. 7.24: Velocidades de formación de C8 y C13 obtenidos con los catalizadores estudiados considerando la basicidad total (a); y la basicidad de fuerza media (b).

La gran similitud de los perfiles obtenidos sugiere que no existen fenómenos de transferencia que retarden la reacción (teniendo en cuenta que los diámetros de poros de estos materiales varían entre 8 y 17 nm) y el principal efecto de modificar la dispersión de la fase activa variando la morfología del soporte se limita a la mayor o menor exposición de centros activos para este proceso.

7.5.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS DIFERENTES SOPORTES GRAFÍTICOS EN LA ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

La estabilidad de los catalizadores soportados fue evaluada llevando a cabo dos ciclos consecutivos de reacción, utilizando para el segundo ciclo de reacción el catalizador obtenido

por filtración y lavado tras el primer ciclo. Una vez recuperado y secado el catalizador, se pesa y se introduce en el reactor cargado con una disolución de furfural y acetona, manteniendo las condiciones iniciales. Los resultados tras el segundo ciclo se observan en las Fig. 7.25-26.

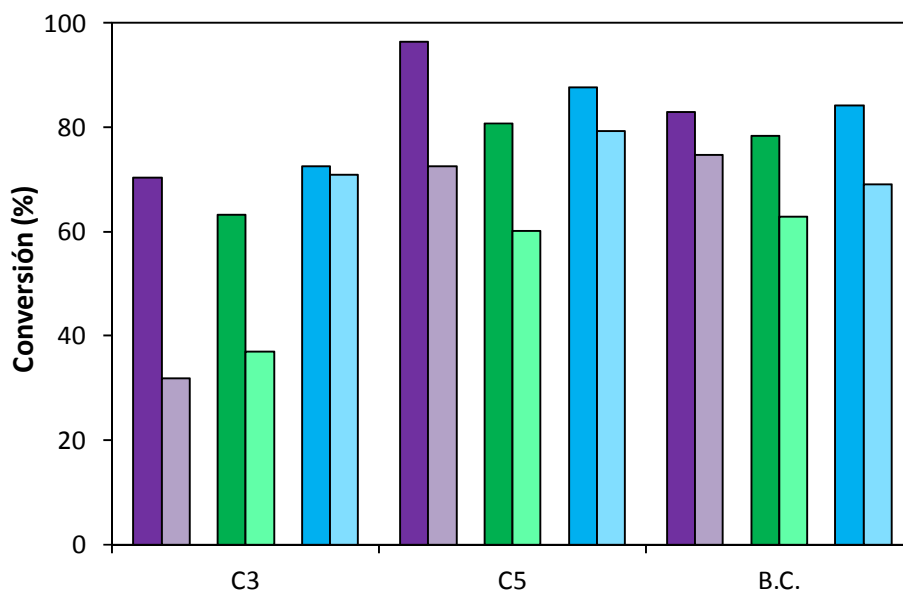


Fig. 7.25: Resultados de conversión y balance al carbono obtenidos tras las 24 horas del primer ciclo (colores oscuros) y segundo ciclo (colores claros). Resultados correspondientes a MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300 (verde); MgZr/HSAG500 (azul).

Los resultados muestran un descenso de aproximadamente un 50 % en la conversión de acetona para los catalizadores MgZr/HSAG100 y MgZr/HSAG300, mientras que con el catalizador de mayor superficie, este descenso es prácticamente nulo (la conversión final de acetona es menos de un 2 % menor en el segundo ciclo). De forma paralela, los datos obtenidos para la conversión de furfural son mucho más parecidos para los catalizadores de soporte HSAG100 y HSAG300, con un descenso de, aproximadamente, un 25 %. Sin embargo, estas tendencias no se siguen en el balance al carbono, parámetro para el que el MgZr/HSAG100 muestra una mayor estabilidad, perdiendo menos de un 8 %, mientras que los otros dos materiales superan el 15 % de descenso, indicando mayor adsorción de material sobre el catalizador o mayor proporción de compuestos insolubles formados. En todos los casos, estos datos son mejores que los obtenidos para el catalizador masivo.

Comparando los resultados con los del catalizador masivo, MgZr/HSAG100 y MgZr/HSAG500 presentan mayor estabilidad, con una pérdida de selectividad del C13 del 30 % entre el primer y segundo ciclo, mientras que el catalizador masivo presenta una pérdida de más del 85 %.

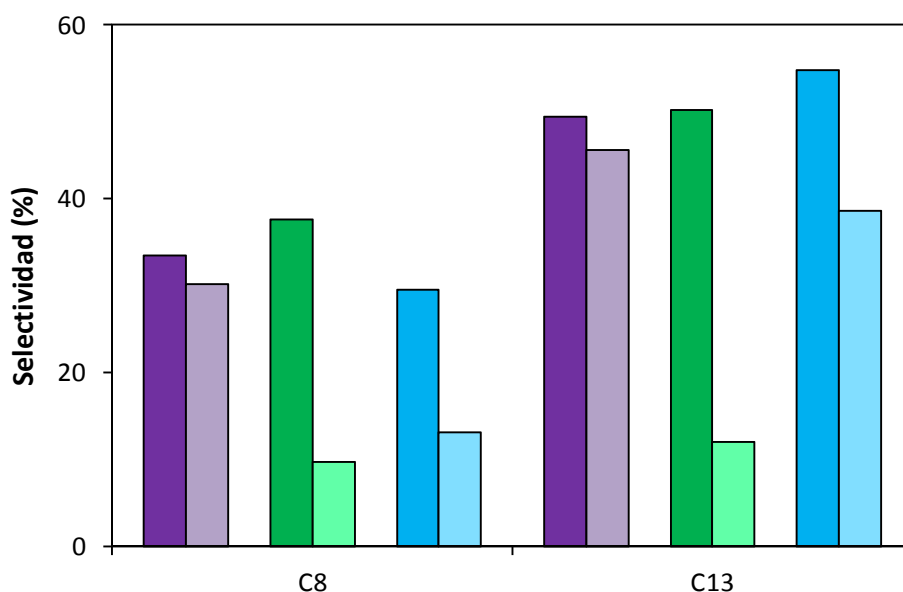


Fig. 7.26: Resultados de selectividades obtenidos tras las 24 horas del primer ciclo (colores oscuros) y segundo ciclo (colores claros). Resultados correspondientes a MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300 (verde); MgZr/HSAG500 (azul).

Entre los catalizadores soportados, los peores resultados se obtuvieron con MgZr/HSAG300, con un 65 % y 75 % de descenso en las selectividades de C8 y C13, respectivamente. Estas diferencias son congruentes con los análisis de TPO de los catalizadores soportados, tal y como se observa en los perfiles que se muestran en la Fig. 7.27.

En estos perfiles, se observan también los TPO de los materiales frescos (trazos discontinuos), ya que al ser de naturaleza carbonosa, la señal de desorción de CO₂ está alterada por la oxidación del propio soporte. Al mostrar ambas señales, se puede considerar como depósitos la diferencia entre ambos perfiles.

La mayor acidez del MgZr/HSAG300 explica la mayor concentración de depósitos de coque formado, ya que los centros ácidos son responsables de la catálisis de reacciones secundarias de formación de productos pesados. Estos depósitos bloquean los centros activos, al menos parcialmente, por lo que este catalizador sufre un mayor grado de desactivación.

Esta desactivación por bloqueo de los poros se comprobó mediante el análisis de fisorción de los catalizadores soportados. El catalizador MgZr/HSAG300 usado tiene un área específica de 45.1 m²/g, representando un escaso 20 % del valor del catalizador fresco: Este bloqueo es algo menos drástico para los otros dos catalizadores gráfiticos, en los que el descenso es de,

aproximadamente, un 34 % en el caso del MgZr/HSAG100 ($72.3 \text{ m}^2/\text{g}$) y de apenas un 20 % en el MgZr/HSAG500 ($270.7 \text{ m}^2/\text{g}$).

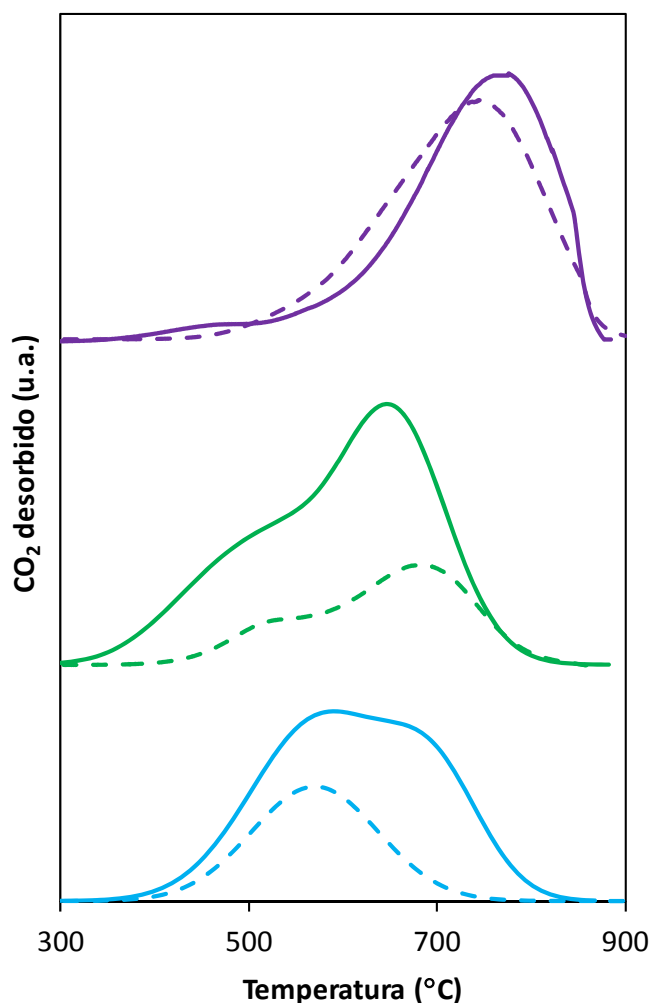


Fig. 7.27: Perfiles de desorción de CO_2 obtenidos por análisis de TPO de los catalizadores usados tras dos ciclos de reacción (trazo continuo) y sus catalizadores soportados frescos (trazo discontinuo). Resultados obtenidos con MgZr/HSAG100 (morado); MgZr/HSAG300 (verde); MgZr/HSAG500 (azul).

Esta distinta desactivación puede ser explicada considerando la química superficial y la distinta morfología de los soportes. Partiendo de la base de que la lixiviación fue descartada como causante de la desactivación en los óxidos mixtos originales, este factor no tiene responsabilidad tampoco en los resultados obtenidos con los catalizadores soportados. Por tanto, la desactivación de estos materiales es debida a la formación de productos insolubles, catalizados por el mismo tipo de centros activos que la condensación de furfural y acetona.

Sin embargo, este hecho no explica el descenso de la desactivación observado en los catalizadores soportados, sugiriendo que el soporte tiene un papel activo en la reacción. Si se comparan los tamaños de las partículas de óxidos mixtos y los diámetros de poros (Tabla 7.2 y Fig. 7.6), se observa que los poros tienen un diámetro medio mayor que el diámetro de la cristalita de la fase activa, por lo que se puede concluir que en el catalizador MgZr/HSAG100 es más probable que los centros activos se encuentren en el interior de los poros. Este catalizador es el que presenta una mayor estabilidad, lo que sugiere la existencia de fenómenos de reactividad preferencial según tamaño, actuando como tamices, de forma que se dificulta la formación de productos pesados, de mayor tamaño, que no tendrían espacio suficiente en el interior de los poros. Este hecho ha sido considerado en trabajos anteriores con zeolitas tipo Y, las cuales presentaban un marcado efecto de tamiz en la distribución de productos de esta reacción. Este catalizador favorece la formación del C8 en detrimento de la formación del C13 [Shen et al., 2011]. En el caso del MgZr/HSAG100, este efecto no afecta directamente a la formación del C13 (sus tamaños de poros son mayores) pero sí inhibe la formación de compuestos de mayor tamaño.

El MgZr/HSAG300 representa el comportamiento contrario, con un diámetro medio de poro menor que las cristalitas de la fase activa, sugiriendo que la mayor parte de la fase activa (el óxido mixto) se sitúa en el exterior de la estructura porosa. Por tanto, no hay ninguna limitación de espacio o volumen para impedir las reacciones que provocan la desactivación.

7.5.3. MECANISMO DE REACCIÓN Y MODELO CINÉTICO

Los resultados obtenidos anteriormente sugieren que la presencia del soporte no modifica el mecanismo general de reacción influyendo, principalmente, en la reusabilidad del catalizador en base a la dispersión de los centros activos y la localización en el interior de los poros o sobre la superficie del catalizador. Para comprobar si, efectivamente, el material carbonoso no introduce ninguna modificación en el mecanismo y el modelo cinético, los datos obtenidos se han estudiado en base al modelo propuesto para los óxidos mixtos no soportados.

Al igual que en las reacciones anteriores, se está estudiando una reacción de catálisis heterogénea cuyo correcto estudio implica considerar procesos de cinética química y también de transferencia de materia. Teniendo en cuenta que las condiciones de operación son las mismas que las utilizadas con los óxidos mixtos, los fenómenos de transferencia de materia pueden ser descartados en base a consideraciones teóricas y controlando los fenómenos de difusión mediante un tamaño de partícula de catalizador adecuado y manteniendo una

agitación elevada y constante. Numéricamente, se comprobó mediante el módulo de Thiele que la transferencia externa de materia es mucho más rápida que la velocidad intrínseca de reacción y que el factor de eficacia es próximo a la unidad [Rodríguez-Reinoso et al., 1998; Fogler et al., 2008]. El estudio de los posibles efectos de transferencia de materia se detalla en el Anexo I.

Como se determinó anteriormente, el mecanismo de reacción de la condensación aldólica de catálisis heterogénea está condicionado por la abstracción de un protón α de la acetona, acetona que previamente ha tenido que ser adsorbida sobre la superficie del catalizador por interacción con los centros básicos de fuerza media. Una vez que el enolato está formado, la reacción puede implicar la interacción con una molécula de furfural u otra molécula de acetona también adsorbida (en el caso de tratarse de la reacción secundaria de autocondensación de acetona).

De acuerdo con este mecanismo, se ha desarrollado un modelo cinético en los que la velocidad de formación de C8 y C13 sigue un ajuste con dependencia de primer orden respecto a las moléculas capaces de formar enolatos (C3 y C8) y de orden cero para la dependencia de furfural. Los datos cinéticos obtenidos con este modelo se muestran en la Tabla 7.11, en la que se recogen también los datos referentes al óxido masivo para facilitar la comparación.

Tabla 7.11: Valores de las constantes cinéticas (min^{-1}) para el ajuste de los resultados experimentales según el modelo cinético propuesto. Reacción 1: condensación de acetona y furfural para formar C8; Reacción 2: condensación de C8 y furfural produciendo C13. Números negativos se refieren a las reacciones negativas.

	Parámetros de ajuste cinético (min^{-1})				
	k_1	k_2	j_1	j_2	r^2
MgZr	0.0021	0.006	0.004	0.076	0.97
MgZr/HSAG100	0.0069	0.0018	0.0014	0.0025	0.94
MgZr/HSAG300	0.0065	0.0034	0.0019	0.0024	0.96
MgZr/HSAG500	0.0070	0.0042	0.0016	0.0028	0.96

Los valores de las constantes cinéticas obtenidos son similares en los tres casos, resultados congruentes con la similitud de los perfiles obtenidos. Los valores son acordes con los

resultados de actividad, de forma que los catalizadores soportados tienen valores más altos que el material masivo para la constante k_1 y valores más bajos para la k_{-1} , lo cual implica mayores selectividades del C8. Comparando los valores de los catalizadores soportados, el valor más elevado de la constante k_{-1} se obtuvo con el MgZr/HSAG300, lo cual es congruente con la hipótesis de una mayor influencia de la reacción de retroaldolización.

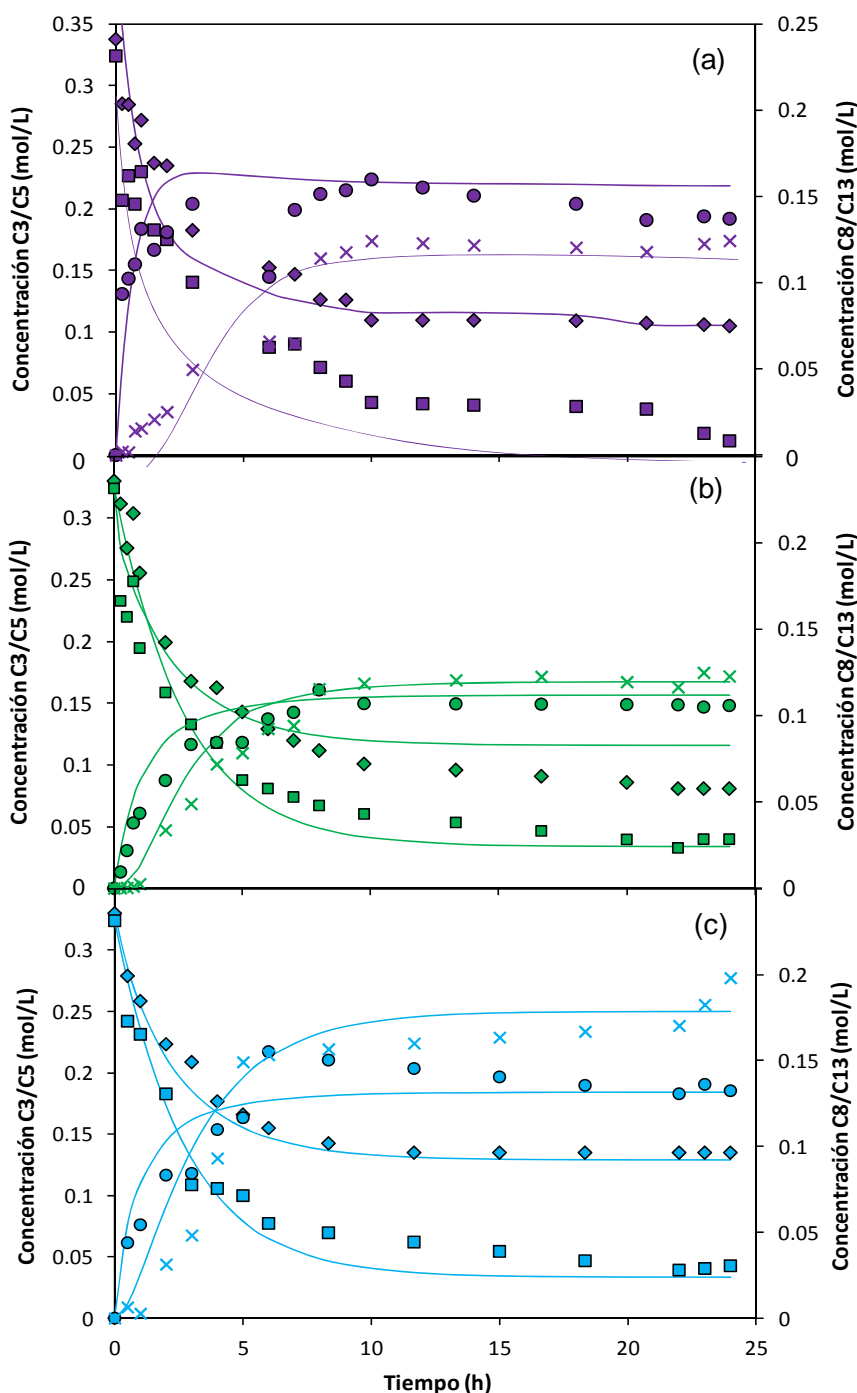


Figura 7.28: Comparación de los datos experimentales (símbolos) y los obtenidos por ajuste cinético (líneas continuas) para la reacción catalizada por: MgZr/HSAG00 (morado), MgZr/HSAG300 (verde), MgZr/HSAG500 (azul). Símbolos: C3 (◆); C5 (■); C8 (●); C13 (×).

En cuanto a los valores de la segunda reacción, los materiales soportados presentan, en todos los casos, constantes más bajas para la k_2 . Comparando los tres catalizadores soportados entre ellos, el MgZr/HSAG500 presenta un valor de esta constante dos veces mayor que los catalizadores MgZr/HSAG100 y MgZr/HSAG300, resultado congruente con la mayor selectividad del C13.

La buena correspondencia entre los datos experimentales y los obtenidos mediante este ajuste se pueden observar en la Fig. 7.28.

7.6. CONCLUSIONES

- ✓ Los catalizadores de óxidos mixtos (MgZr) soportados sobre materiales mesoporosos han obtenido muy buen rendimiento en la condensación aldólica de furfural y acetona en fase acuosa. Soportando la fase activa, la concentración de centros básicos expuestos al contacto con los reactivos aumenta y, consecuentemente, se obtiene un mayor número de interacciones, dando lugar a una elevada actividad.
- ✓ La escasez de centros de anclaje de las nanofibras de carbono dificulta la buena dispersión de la fase activa sobre esta fase, de forma que este soporte no obtuvo los resultados esperados. En cuanto a los métodos de preparación de los catalizadores, la impregnación por co-precipitación ha ofrecido mejores resultados, con una mayor y más regular dispersión de la fase activa.
- ✓ En la condensación de furfural y acetona en fase líquida, los catalizadores tipo MgZr/HSAG ofrecen una elevada conversión (alcanzando el 96.5 % con el soporte HSAG100) y una mayor selectividad para C8 y C13 (80 – 90 %) que el material masivo. Estas actividades no están únicamente relacionadas con la buena dispersión de la fase activa, sino que la interacción reactivo-soporte por mecanismos de adsorción juega un papel importante.
- ✓ Se ha demostrado que es posible minimizar la desactivación causada por la deposición de compuestos pesados insolubles en agua modificando la morfología de los soportes carbonosos.
- ✓ Los principales resultados de este capítulo se resumen en las siguientes publicaciones:
 - *“Improvement in the catalytic performance of Mg-Zr mixed oxides for furfural-acetone aldol condensation by supporting on mesoporous carbons”* Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. ChemSusChem, *En revision*.
 - *“Gas phase acetone self-condensation over unsupported and supported Mg-Zr mixed-oxides catalysts”* Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *En preparación*.

8. HIDROGENACIÓN DE LOS ADUCTOS DE CONDENSACIÓN

Una vez obtenidos los productos de condensación, es necesaria una etapa de hidrogenación-deshidratación para completar el proceso. Con esta última etapa se pretende obtener los correspondientes compuestos lineales (octano, tridecano) con propiedades similares al diesel mineral.

Los compuestos condensados están caracterizados por estructuras cíclicas de anillos de furanos y grupos cetonas en las cadenas lineales. La hidrogenación de estos tipos de grupos (en moléculas similares de otros derivados del furfural) para la obtención de los consiguientes alcoholes ha sido previamente estudiada en fase gaseosa utilizando catalizadores de cobre soportado sobre estructuras carbonososas [Rao et al., 1999] y en fase líquida, utilizando gran variedad de catalizadores, entre los que destaca el paladio [Lashdaf et al., 2003], níquel [Baijun et al., 1998, Wei et al., 2011] o platino [Hronec et al., 2012]. Sin embargo, en este caso se necesita combinar la hidrogenación con la desoxigenación, para eliminar los grupos alcoholes y obtener los alcanos. De este tipo de reacciones, en fase líquida, existen menos estudios previos [Procházková et al., 2007], por lo que resulta interesante un estudio pormenorizado de esta etapa.

8.1. HIDROGENACIÓN-DESOXIGENACIÓN

En este capítulo los estudios de las diferentes variables de operación y tipos de catalizadores se realizan sobre el C8 comercial y los mejores resultados se aplican en el estudio de la hidrogenación del C13. Esta división se basa en la dificultad de obtener buenas conclusiones en la hidrogenación de mezclas reales, ya que estos dos productos están relacionados mediante un equilibrio de aldolización-retroaldolización que puede dar lugar a una variedad demasiado grande de compuestos parcial o totalmente hidrogenados.

La hidrogenación es un proceso catalizado por metales y en la cual un medio ácido y elevada temperatura también favorecen la obtención de los compuestos reducidos [Hu et al., 2010]. Además, las etapas propias de deshidratación-hidrogenación también se ven favorecidas por la presencia de estos centros [Weingarten et al., 2011]. A partir de esta premisa, los primeros experimentos tienen la finalidad de determinar el metal más activo y las condiciones de temperatura y presión que maximicen el octano (o tridecano, según el caso) obtenido. En cuanto al estudio de los metales activos para la hidrogenación, se consideraron cuatro metales

ampliamente utilizados en este tipo de reacciones: Ru, Rh, Pd y Pt. Existen numerosas referencias bibliográficas en las que el Pd y el Rh se utilizan con muy buenos resultados para hidrogenaciones de compuestos con numerosos dobles enlaces generalmente alifáticos, como el hexeno [Panpranot et al., 2004] o propeno [Scott et al., 2005]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, además de hidrogenar, en este caso es necesario producir las desoxigenaciones necesarias para eliminar los oxígenos de los grupos cetonas de los condensados. En la hidrogenación de los enlaces C=O, las referencias bibliográficas indican como adecuados los metales de Ru y Pt, utilizados para la hidrogenación completa de compuestos como el crotonaldehído y citral [Bachiller-Baeza et al., 2000] o el benzaldehído [Procházková et al., 2007].

Dado que, en los primeros ensayos, se pretende determinar exclusivamente el metal más activo, se han escogido catalizadores comerciales soportados sobre alúmina. Este soporte ha sido elegido por su elevada resistencia térmica y mecánica y su bajo coste. Tiene una estructura conocida, que no se ve modificada por la presencia de metales y ha sido ampliamente utilizada para procesos catalíticos a nivel industrial. Concretamente, se han utilizado catalizadores con una carga nominal del 0.5 % (en todos los casos). Son materiales de la casa Engelhard Italiana Spa (Italia) identificados con los códigos ESCAT 16, 36, 46 y 26 (Ru, Rh, Pd y Pt, respectivamente). Estos catalizadores serán utilizados también para la optimización de la temperatura de reacción.

La sencillez del soporte utilizado y el hecho de que sólo exista la variante del metal activo permiten utilizar los resultados obtenidos para el estudio del mecanismo de reacción. Los siguientes experimentos abordarán otras propiedades catalíticas que pueden dar lugar a reacciones influenciadas por más de un parámetro (dispersión, acidez, tamaños de poros...). Estas variables pueden dificultar la correcta identificación de cada etapa de reacción, por lo que catalizadores más complejos no son adecuados para los estudios mecanicistas.

Una vez identificado el metal más activo para este proceso, el estudio se centra en la optimización del soporte catalítico. Para ello se estudió la actividad de soportes orgánicos, como el carbón activo; e inorgánicos, como las zeolitas. Éste último grupo comprende una gran variedad de materiales cristalinos de propiedades muy diferenciales de los que existen referencias previas como buenos catalizadores de procesos de hidrogenación [Hájek et al., 2003; Mäki-Arvela et al., 2003]. Por ello, este tipo de soporte se ha escogido para optimizar el método de preparación (variando los precursores y los métodos de impregnación del metal) y para estudiar el efecto de la acidez (utilizando zeolitas con diferente distribución de centros

ácidos) y el estudio de las posibles limitaciones difusionales (utilizando zeolitas con diferentes tamaños de poros).

Dentro de la gran variedad de zeolitas existentes, se han escogido tres materiales diferentes para estudiar esta etapa, de forma que se obtuvieran materiales con diferentes propiedades estructurales. En la Fig. 8.1 Se muestran las estructuras cristalinas de las zeolitas elegidas.

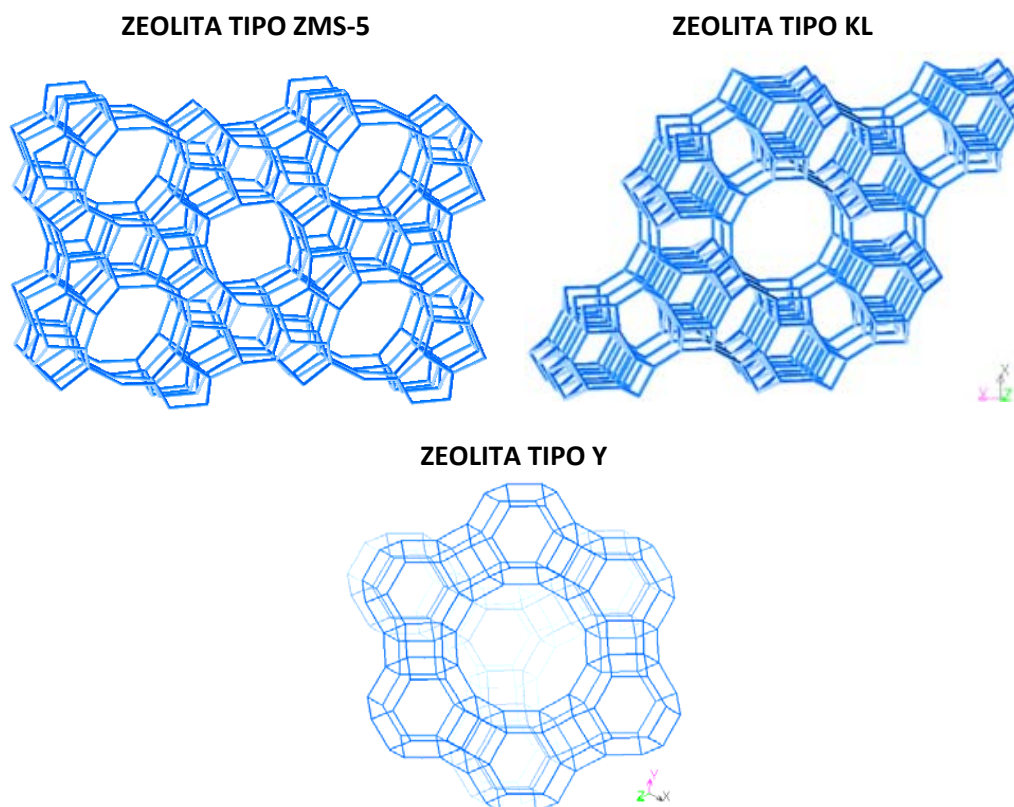


Fig. 8.1: Estructuras cristalinas de las zeolitas utilizadas en este apartado

Las zeolitas tipo ZMS-5 (ZEOLIST CBV2314), de estructura tipo MFI (mordenita invertida) tienen una estructura 3D muy definida formada por diez anillos entre los que se forman canales sinusoidales, con porosidad media y elevada acidez. Han sido utilizadas previamente en reacciones de isomerizaciones de hidrocarburos [Villegas et al., 2006].

La estructura tipo Y tiene un tamaño de poro menor, que le permite ser utilizada con relativa frecuencia como tamiz molecular o adsorbente [Tümsek et al., 2003; Bilgic et al., 2003; Masuda et al., 2006].

Finalmente, las zeolitas tipo KL son materiales microporosos monodimensionales formadas por 12 anillos que generan unos canales de 0.7nm. Estos tamaños les permiten haber sido

utilizadas en numerosos procesos, como aromatizaciones, ya que inhiben la formación de coque (principal causa de desactivación de los catalizadores heterogéneos en gran cantidad de procesos industriales) [Iglesia et al., 1993].

Considerando el proceso global de este trabajo, se ha estudiado también la posibilidad de impregnar el metal activo para la hidrogenación sobre soportes con centros básicos. De esta forma se analiza la posibilidad de unificar los procesos de condensación e hidrogenación en una única etapa. Para estos estudios se ha utilizado como soporte el Mg-Zr, tanto en su forma masiva como soportado (a su vez) sobre HSAG500.

Finalmente, el estudio de la hidrogenación-desoxigenación del C13 se ha abordado únicamente con las condiciones (temperatura, presión y catalizador) que mejores resultados han obtenido en la hidrogenación del C8.

8.2. METODOLOGÍA DE REACCIÓN

Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo en el mismo reactor autoclave utilizado para la condensación. Para facilitar los estudios de mecanismos y parámetros influyentes en la reacción, el estudio de esta etapa se realiza de forma independiente para los dos aductos condensados.

Los buenos balances al carbono obtenidos en la etapa de aldolización indican que no existen problemas significativos de solubilidad de los productos de condensación, y tanto la etapa de hidrogenación hidrolítica como la de aldolización se pueden llevar a cabo en fase acuosa. Esto es debido a que, a pesar de ser compuestos orgánicos, poseen grupos polares, lo que facilita la solubilidad en disolventes polares como el agua. La finalidad de esta última etapa es obtener alcanos lineales a partir de esos compuestos condensados. Estos alcanos no poseen grupos polares, por lo que son productos prácticamente insolubles en este disolvente. El estudio de esta etapa en fase acuosa daría lugar a dos fases líquidas, dificultado el análisis.

Para la hidrogenación del C8 se utilizó como disolvente el hexano, disolvente orgánico no polar señalado en trabajos previos como buen candidato para favorecer la reacción de hidrodeshidrogenación [Procházková et al., 2007]. Además del hexano, se probaron otros disolventes orgánicos, como el acetato de etilo, metanol o tolueno. En todos ellos se comprobó la solubilidad del C8, pero no se mejoraron los resultados de solubilidad obtenida con el hexano.

Al realizarse la hidrogenación en un disolvente diferente al de la condensación aldólica, es necesario introducir una etapa de extracción de los C8 y C13 de la fase acuosa. Esta posibilidad ya ha sido estudiada en trabajos anteriores, en los que se plantea el proceso de hidrogenación-deshidratación como un sistema multifásico (cuatro fases) en el que coexisten dos fases líquidas (la acuosa proveniente del reactor de aldolización y la orgánica), una fase gaseosa (el hidrógeno) y una fase sólida (el catalizador de hidrogenación) [Huber et al., 2006]. En este trabajo se propone el Pt/SiO₂-Al₂O₃ como catalizador y el hexadecano como extractante para eliminar de la corriente acuosa los productos hidrofóbicos que se formen (los hidrogenados). En estos trabajos se considera necesario eliminar estos compuestos de la fase acuosa para evitar su reacción con los centros ácidos fuertes del catalizador, reacción que daría lugar a la formación de coque.

En este trabajo se considera el cambio de disolvente principalmente por la necesidad de favorecer la identificación y cuantificación de cada uno de los intermedios de hidrogenación, cuya solubilidad en agua es limitada. Limitando la presencia de centros ácidos fuertes se puede evitar la formación de coque y el proceso de hidrogenación puede llevarse a cabo en fase acuosa. Este hecho se comprobó mediante un ensayo inicial de hidrogenación del C8 catalizada por Pd/Al₂O₃ con agua como disolvente. Tras 24 horas de reacción, el octano y otros intermedios parcialmente hidrogenados se encontraban en forma de burbujas insolubles en el seno de la fase acuosa. La existencia de dos fases impide su cuantificación manteniendo el procedimiento de extracción de muestra. Sin embargo, la extracción con disolvente orgánico o la separación directa de ambas fases puede realizarse tras la hidrogenación, como proceso de purificación de los productos. De esta forma, se mantendría la posibilidad de realizar el proceso catalítico íntegramente en fase acuosa, disminuyendo los costes de operación derivados de la extracción intermedia. Analizando la muestra tras la extracción se obtuvieron resultados análogos a los conseguidos al realizar la misma reacción con hexano: 6.5 % de octano con el disolvente orgánico y 6.2 % con disolvente acuoso y extracción posterior en hexano.

8.3. IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE HIDROGENACIÓN DEL C8

Para garantizar la completa solubilidad de todos los intermedios de reacción se ha disminuido la carga en el reactor: para el mismo volumen de disolvente (250 mL) se utilizan 0.42 gramos del compuesto comercial y 0.07 g de catalizador (manteniendo la misma relación

reactivo/catalizador que en la etapa de condensación). Los catalizadores se mantuvieron durante 2 horas bajo flujo de H₂ a 200 °C para asegurar la completa reducción y activación del metal. La agitación se mantiene constante a 1000 rpm y la reacción se monitoriza durante 24 horas. El reactor se purga con nitrógeno a 10 bares tres veces, antes de presurizar a 30 bares con hidrógeno manteniendo el reactor a temperatura ambiente. A medida que se lleva a cabo el calentamiento, la presión aumenta hasta los 45 – 55 bares.

Las muestras recogidas son analizadas directamente en el GC-FID, sin una extracción previa ya que el disolvente utilizado en la reacción es orgánico. Los numerosos isómeros parcialmente hidrogenados son identificados mediante un GC-MS. En la Fig. 8.2 se observa, a modo de ejemplo, el aspecto general de un cromatograma en un punto intermedio de la reacción de hidrogenación del C8 catalizada con Pt/Al₂O₃, identificando los picos correspondientes a cada intermedio de reacción.

Para facilitar la identificación de estos productos, dada la complejidad de su nomenclatura química, se utilizarán las letras indicadas en esta figura para referirse a cada uno de estos compuestos. De esta forma, uno de los objetivos de este capítulo (el relacionado con la hidrogenación del C8) es maximizar la concentración del producto “A”.

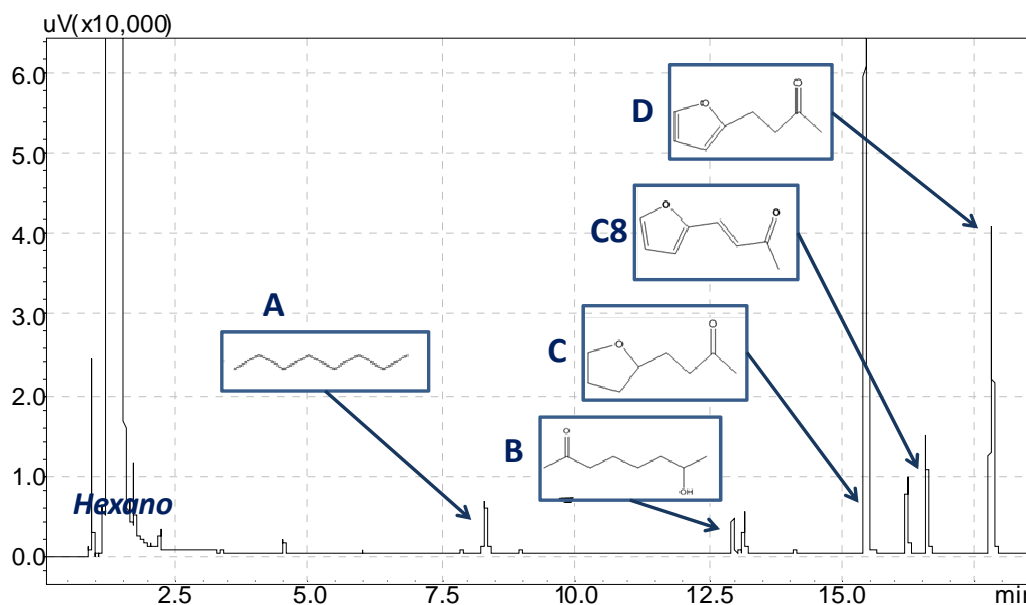


Fig. 8.2: Cromatograma obtenido en el análisis de la disolución de reacción tras 8 horas de hidrogenación del C8 comercial a 180 °C catalizado con 0.5% Pt/Al₂O₃.

8.4. PREPARACIÓN DE MATERIALES

Tal y como se indica en el apartado 8.1, el estudio del material más activo en la reacción de hidrogenación-desoxigenación se llevó a cabo con catalizadores comerciales. El resto de estudios que se muestran en este capítulo han sido realizados preparando los catalizadores a partir de soportes comerciales. A continuación se indican los procedimientos utilizados en cada caso.

8.4.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PRECURSOR METÁLICO Y EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN

Para llevar a cabo esta parte se han considerado los dos precursores más comunes en la bibliografía: el nitrato, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y el cloruro, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Se ha utilizado la zeolita ZSM-5 como soporte, sobre la que se han preparado cuatro catalizadores, combinando los dos precursores con dos métodos de preparación: el intercambio iónico y la impregnación seca. Con el fin de mejorar los resultados, la carga metálica se aumentó del 0.5 % de los catalizadores comerciales al 1 %.

8.4.1.1. INTERCAMBIO IÓNICO

Hay numerosas referencias bibliográficas acerca de este método de preparación en el que se produce la interacción entre los grupos funcionales del soporte y las sales precursoras del platino dando lugar a catalizadores de muy elevada dispersión [Tonscheidt et al., 1996; M'Kombe et al., 1997]. El método de preparación se detalla a continuación:

Se introducen 250 mL de agua destilada en un matraz de bola al que se añaden 5 gramos de soporte ZSM-5 y la cantidad necesaria para obtener un 1 % de platino (0.09 g en el caso del cloruro y 0.1 g en el caso del nitrato). Esta suspensión se mantiene en agitación suave dentro de un rotavapor a 70 °C durante 24 horas.

Tras estas 24 horas, se produce una evaporación suave del disolvente, evitando llegar a ebullición. El sólido obtenido se lava, filtra y seca a 100 °C durante una hora. El catalizador se somete a un tratamiento térmico controlado con una rampa de temperatura de 5 °C/min hasta alcanzar los 600°C en flujo de He, temperatura que se mantiene durante 2 horas. Antes de cada análisis de caracterización o reacción, el catalizador es activado mediante reducción a 200 °C durante 2 horas en H_2 .

Los catalizadores preparados mediante este procedimiento se etiquetaron con un “1”, siendo el preparado mediante el precursor de cloruro el catalizador “1A” y el de precursor de nitrato etiquetado como “1B”.

8.4.1.2. IMPREGNACIÓN SECA

Junto con el intercambio iónico, la impregnación seca es uno de los métodos más utilizados para preparar catalizadores bifuncionales. Esta técnica está limitada por las propiedades morfológicas del material soporte pero aporta la ventaja de controlar la cantidad exacta que se impregna [Lashdaf et al., 2004; Yang et al., 2009(a),(b)].

La metodología de preparación se basa en el cálculo del volumen de poros disponible y el cálculo de la concentración de disolución de precursor necesario para conseguir un 1%. Los pasos han sido detallados en el capítulo 4. Las condiciones de tratamiento térmico y reducción son las mismas que las utilizadas en la preparación por intercambio iónico.

Las zeolitas comerciales se encuentran en su forma amoniacal, por lo que es necesario un pretratamiento de calcinación para eliminar estos grupos funcionales, obtener la forma protonada y así aumentar los valores de porosidad y superficie específica. Estudios previos revelaron que la metodología utilizada para esta activación previa tiene una gran influencia en los resultados de actividad [Serrano et al., 2012]. Según estos estudios el tratamiento óptimo consta de una rampa de temperatura de 1.8 °C/min hasta alcanzar los 550 °C, temperatura que se mantiene durante 5 horas en flujo de O₂.

Los catalizadores preparados mediante este procedimiento se etiquetaron con un “2”, siendo el preparado mediante el precursor de cloruro el catalizador “2A” y el de precursor de nitrato etiquetado como “2B”.

8.4.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PRECURSOR METÁLICO Y EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN

En este apartado se estudian diferentes soportes con características muy diferentes, ácidos y básicos, con el fin de determinar el catalizador bifuncional que mejores resultados para la hidrogenación ofrece y las características que más influyen en esta actividad.

Dados los resultados obtenidos en la primera parte del capítulo, los catalizadores utilizados en esta parte tendrían que haber sido preparados por el método de intercambio iónico y con el precursor de cloruro. Sin embargo, la propia naturaleza de alguno de los soportes impide que

puedan prepararse según este método. Consecuentemente, han tenido que ser preparados por impregnación seca. Finalmente los catalizadores han sido preparados según los siguientes procedimientos:

Intercambio iónico

- 1% Pt-KL
- 1% Pt-Y
- 1% Pt-CA (II)
- 1% Pt-HSAG500

Impregnación seca

- 1% Pt-CA (IS)
- 1% Pt/MgZr
- 1% Pt/MgZr/HSAG500

8.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En este apartado se aborda la caracterización de los catalizadores utilizados en la hidrogenación-desoxigenación de los productos de condensación. Si bien se muestran los resultados obtenidos para todos los catalizadores en cada una de las técnicas de manera conjunta, los análisis se enfocarán a los parámetros más relevantes a estudiar en cada caso. De esta forma, se analizarán independientemente los resultados de los catalizadores soportados sobre alúmina, los cuatro catalizadores que utilizan la zeolita ZSM-5 como soporte en los que se estudia la influencia de los precursores metálicos y el proceso de impregnación; los diferentes soportes ácidos utilizados y, finalmente, los catalizadores con propiedades básicas.

8.5.1. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

El estudio de la morfología superficial se llevó a cabo por fisisorción de N_2 . En este apartado se indican los resultados obtenidos con los catalizadores comerciales, ya que serán utilizados en la discusión de los resultados de actividad. Sin embargo, estos resultados se corresponden a estudios previos de caracterización, ya utilizados en trabajos anteriores [Díaz et al., 2004; Díaz et al., 2005]. Las isothermas obtenidas se muestran en las Fig. 8.3-8.4, mientras que los resultados de superficie específica, diámetro y volumen de poro se resumen en las Tabla 8.1-8.3. Cabe indicar que, los resultados referidos a los carbones activos han sido obtenidos mediante análisis de materiales microporosos, mientras que el resto de materiales son mesoporosos. En los materiales microporosos se indica el volumen de mesoporos, ya que los microporos son demasiado pequeños para tener un papel activo en esta reacción.

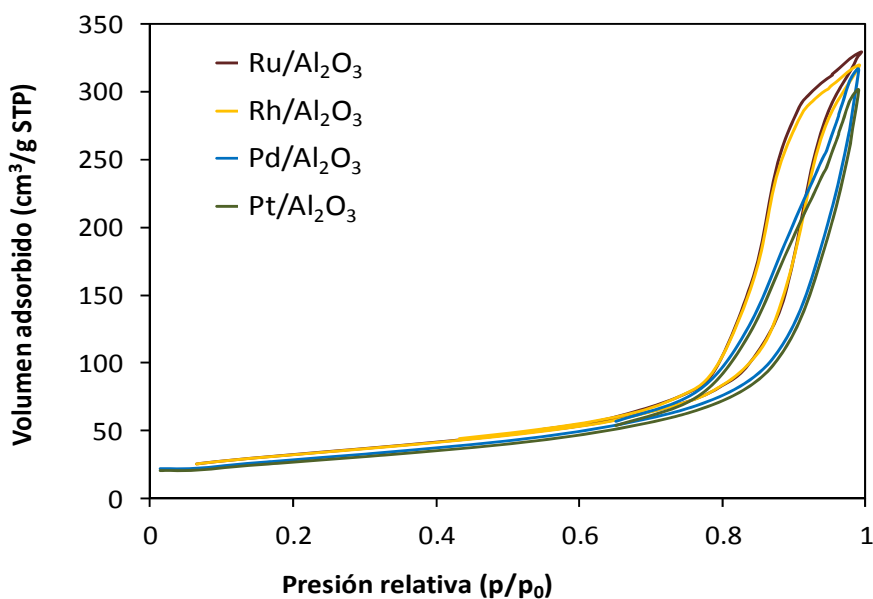


Fig. 8.3: *Isotermas de fisiorción de N₂ de los catalizadores de 1% Pt/ZSM-5 en función del método de preparación.*

Tal y como cabría esperar considerando que se trata del mismo soporte, los cuatro materiales preparados sobre ZSM-5 presentan isotermas muy parecidas, con ciclos de histéresis similares. Existe una gran diferencia entre las isotermas de los carbones activos y las del resto de materiales, tal y como cabría esperar por su carácter microporoso.

Tabla 8.1: *Principales resultados de fisiorción de los catalizadores comerciales*

Catalizador	S BET (m ² /g)	dp (nm)	Vp (cm ³ /g)
0.5 % Ru/Al ₂ O ₃	118	16.8	0.50
0.5 % Rh/Al ₂ O ₃	117	16.5	0.49
0.5 % Pd/Al ₂ O ₃	92.2	18.2	0.46
0.5 % Pt/Al ₂ O ₃	116	17.0	0.49

Como se muestra en la Tabla 8.1, los valores obtenidos reflejan que las diferencias entre estos materiales son mínimas, tanto en valores de área específica como en diámetro y volumen de poros, por lo que la morfología de estos catalizadores no es un parámetro determinante para justificar posibles diferencias en el comportamiento catalítico, no existiendo razones morfológicas para distintas difusiones o efecto tamiz por distintos tamaños de poros, ni diferencias significativas que influyan en la exposición de átomos de paladio.

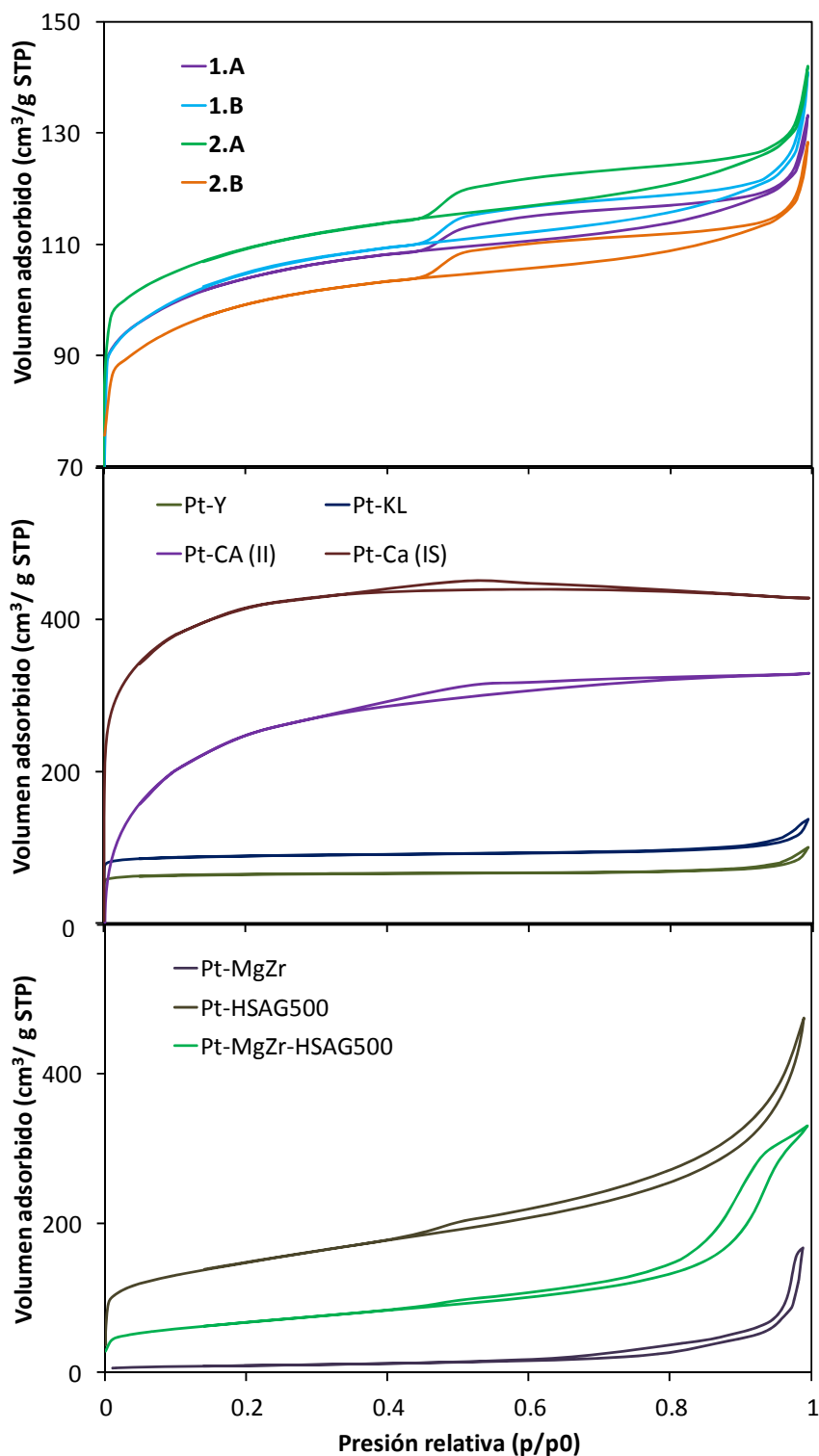


Fig. 8.4: *Isotermas de fisiorción de N₂ de los diferentes catalizadores soportados sobre materiales zeolíticos (incluyendo las cuatro variables sobre la zeolita ZSM-5), carbones activos y materiales básicos.*

Tabla 8.2: *Parámetros morfológicos de los catalizadores ZSM-5*

CATALIZADOR	S BET (m ² /g)	dp (Å)	Vp (cm ³ /g)
ZSM-5	314	56	0.07
Pt/ZSM-5 1.A	324	52	0.07
Pt/ZSM-5 1.B	327	56	0.08
Pt/ZSM-5 2.A	340	54	0.06
Pt/ZSM-5 2.B	309	52	0.07

Las diferencias entre los catalizadores preparados sobre el mismo soporte son mínimas. El precursor metálico tiene mayor influencia en los catalizadores preparados por el método de impregnación seca, dando lugar al catalizador de mayor área cuando se usa el cloruro y al de menor área con el nitrato.

Los resultados que se observan en la Tabla 8.3 muestran una gran diversidad de materiales, desde aquéllos con un área específica menor de 50 m²/g, como el catalizador de Pt/MgZr, hasta catalizadores sobre soportes microporosos que dan lugar a valores de área específica próximos o superiores a los 1000 m²/g. Tal y como se presuponía, las dos zeolitas (KL e Y) muestran valores de superficie específica próximas a las de los catalizadores de ZSM-5, pero con valores de diámetro de poro entre dos y cuatro veces mayor.

Tabla 8.3: *Resultados de morfología de los distintos materiales bifuncionales*

CATALIZADOR	S BET (m ² /g)	dp (Å)	Vp (cm ³ /g)
1% Pt/KL	302	17.8	0.08
1% Pt/Y	220	24.3	0.06
1% Pt/CA (II)	896	27.4	0.17
1% Pt/CA (IS)	1408	18.8	0.60
1% Pt/MgZr	48	27.2	0.26
1% Pt/HSAG500	498	7.8	0.70
1% Pt/MgZr/HSAG500	234	10.1	0.50

8.5.2. DISPERSIÓN METÁLICA (XRD)

Mediante los espectros de difracción se observa la estructura cristalina de los soportes catalíticos. En este caso, la finalidad de estos estudios es analizar si la impregnación modifica sustancialmente la estructura original del soporte. La alúmina está considerada como un soporte que no sufre modificación mientras sea manipulada a temperaturas no elevadas (por debajo de 800 °C). Teniendo en cuenta que en este trabajo no se superan los 250 °C, éstos materiales no han sido caracterizados por XRD.

La determinación del tamaño de cristalita y la dispersión metálica mediante la fórmula de Scherrer ha sido llevada a cabo para todos los materiales que han sido caracterizados por esta técnica. Los valores obtenidos se muestran, sin embargo, en el apartado correspondiente a los análisis por microscopía TEM, para facilitar la comparación.

En las Fig. 8.5-8.7 se muestran los espectros de difracción obtenidos para los diferentes catalizadores bifuncionales estudiados, tanto ácidos como básicos.

Los cuatro difractogramas reflejan que los cuatro materiales mantienen una buena cristalinidad, con picos estrechos y bien definidos y manteniendo las fases originales de silicio y aluminio del material original [Treacy et al., 2007]. En general, aunque las diferencias son muy puntuales, los difractogramas de los catalizadores preparados por intercambio iónico muestran mayor cristalinidad que las preparadas por impregnación seca, fundamentalmente aquél que utiliza el precursor de cloruro.

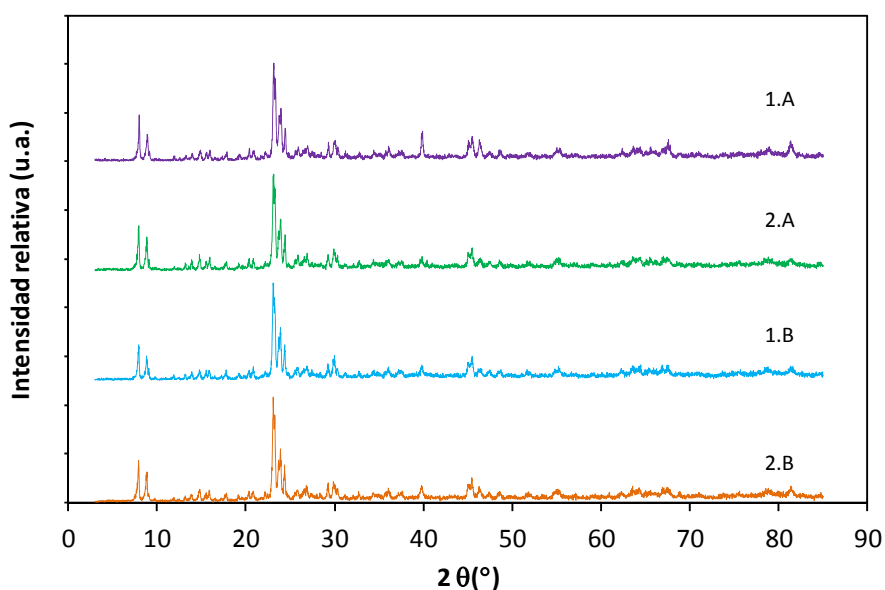


Fig. 8.5: Difractogramas de los cuatro materiales obtenidos a partir de ZMS-5

El pico obtenido en $2\theta = 39.9^\circ$ se corresponde con la fase del platino, por lo que la medida de su anchura y posición, aplicando la ecuación de Scherrer, se puede relacionar con la dispersión metálica y el tamaño de cristalita. Los resultados se muestran en la tabla de resultados TEM.

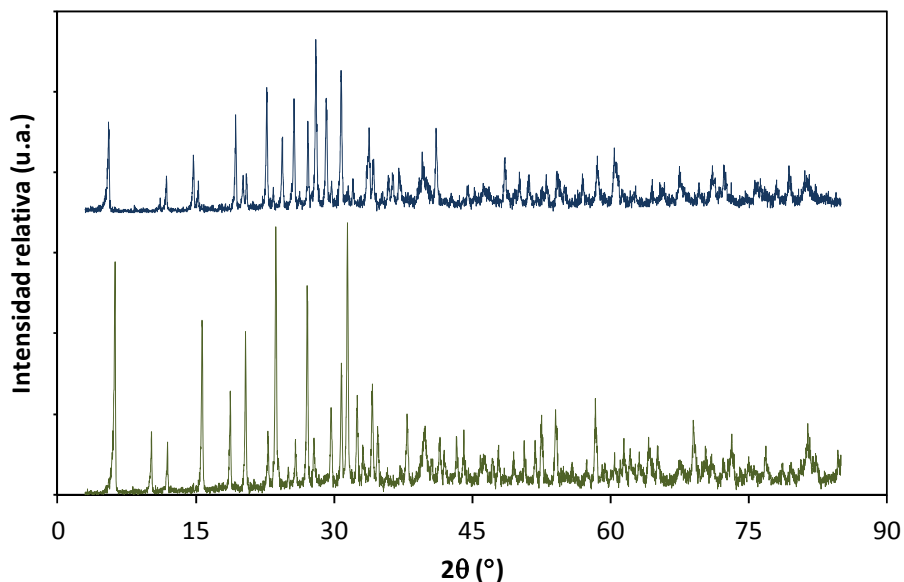


Fig. 8.6: Diffractogramas de los catalizadores Pt/KL (azul) y Pt/Y (verde)

Los difractogramas obtenidos para las zeolitas KL e Y (Fig. 8.6) muestran una gran cristalinidad de ambos materiales, especialmente el Pt/Y. En ambas muestras se observan picos bien definidos en ángulos comprendidos entre $2\theta = 0-35^\circ$, picos representativos de estas estructuras zeolíticas. En los dos casos se observa también un pico bien definido en $2\theta = 40^\circ$ correspondiente al platino elemental.

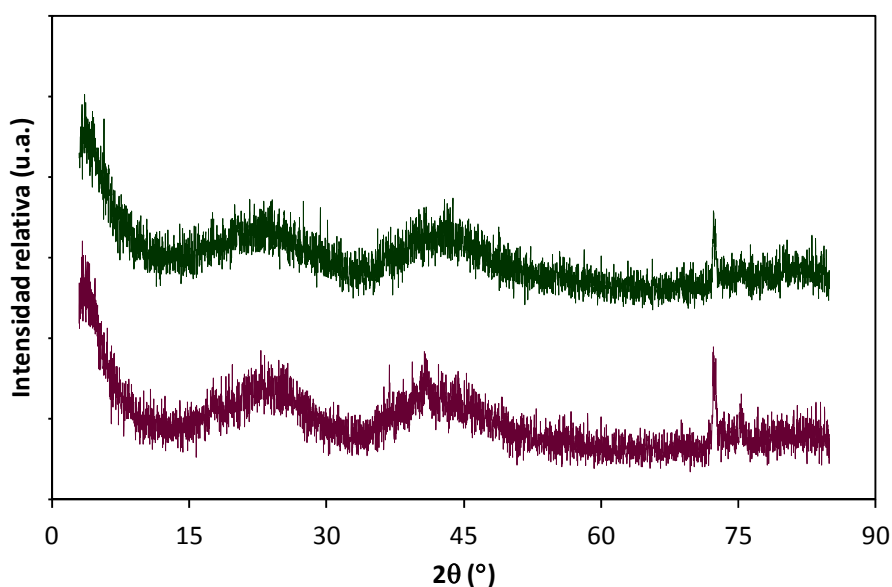


Fig. 8.7: Diffractogramas de los catalizadores Pt/C.A. (II) (verde) y Pt/C.A. (IS) (morado)

Los dos catalizadores preparados a partir de carbón activo (Fig. 8.7) presentan unos difractogramas mucho menos definidos, indicativos de la ausencia de cristalinidad propia de los carbones activos. En estos materiales, el pico del platino (localizado igualmente a 40°) también es mucho menos definido que en los casos anteriores. Estos dos catalizadores sólo se diferencian en el método de impregnación del platino y no se observan diferencias sustanciales en cuanto a la morfología.

Finalmente, en los difractogramas de los materiales básicos basados en el óxido mixto MgZr muestran resultados muy similares a los obtenidos antes de introducir el platino. Son difractogramas mucho más cristalinos que los de los carbones activos. Predominan las fases de periclusa (MgO), mientras que los picos del ZrO_2 se ven mucho más difuminados. Los catalizadores soportados sobre los grafitos tienen menor resolución que el óxido puro, consecuencia del desorden estructural de estos materiales carbonosos, si bien se distinguen los picos más significativos de los planos de grafeno.

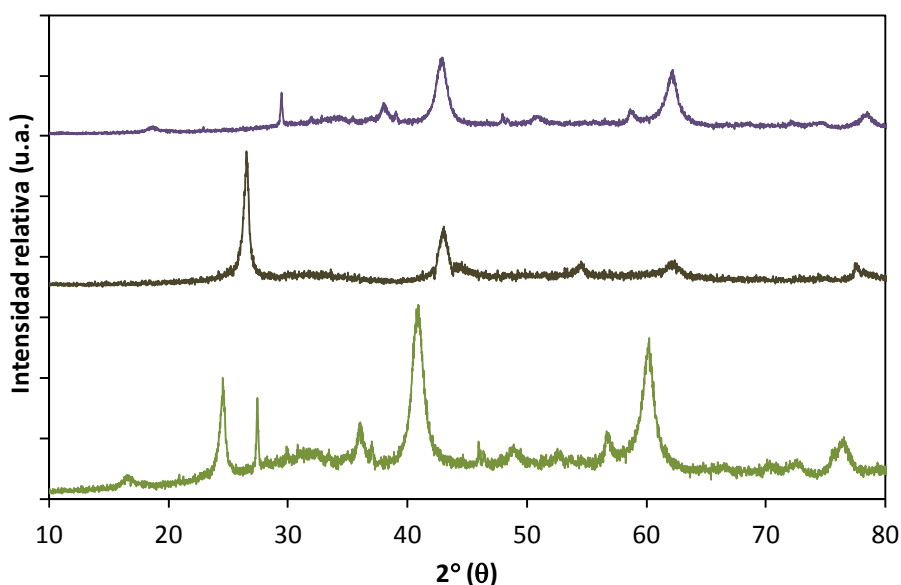


Fig. 8.8: Difractogramas de los catalizadores Pt/MgZr (morado); Pt/HSAG500 (marrón); Pt/MgZr/HSAG500 (verde)

8.5.3. DISPERSIÓN METÁLICA: TEM

Como ya se expuso en capítulos anteriores, la dispersión de los centros activos (en este caso, átomos de metal) es más influyente que la propia carga metálica, ya que los átomos no expuestos directamente en la superficie no son accesibles para los reactivos. La dispersión

metálica ha sido analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las micrografías más representativas de cada catalizador se muestran en las Fig. 8.9-8.12.

En todas las micrografías mostradas en la Fig. 8.9, se observa una buena dispersión con partículas de tamaño homogéneo, tal y como se recoge en la Tabla 8.4, en la que se muestran los valores de dispersión metálica y diámetro de cristalita de platino obtenidas tras evaluar aproximadamente 100 partículas diferentes de cada material. Debe tenerse en cuenta que este método parte de la consideración de las cristalitas como semiesferas depositadas sobre la superficie. La estructura angulosa del platino puede distorsionar los resultados, pero no impide la comparativa entre los materiales.

Al igual que los resultados de fisisorción, los resultados de dispersión no ofrecen grandes diferencias entre los diferentes catalizadores de alúmina, mostrando una dispersión bastante elevada y unos diámetros de cristalita pequeños.

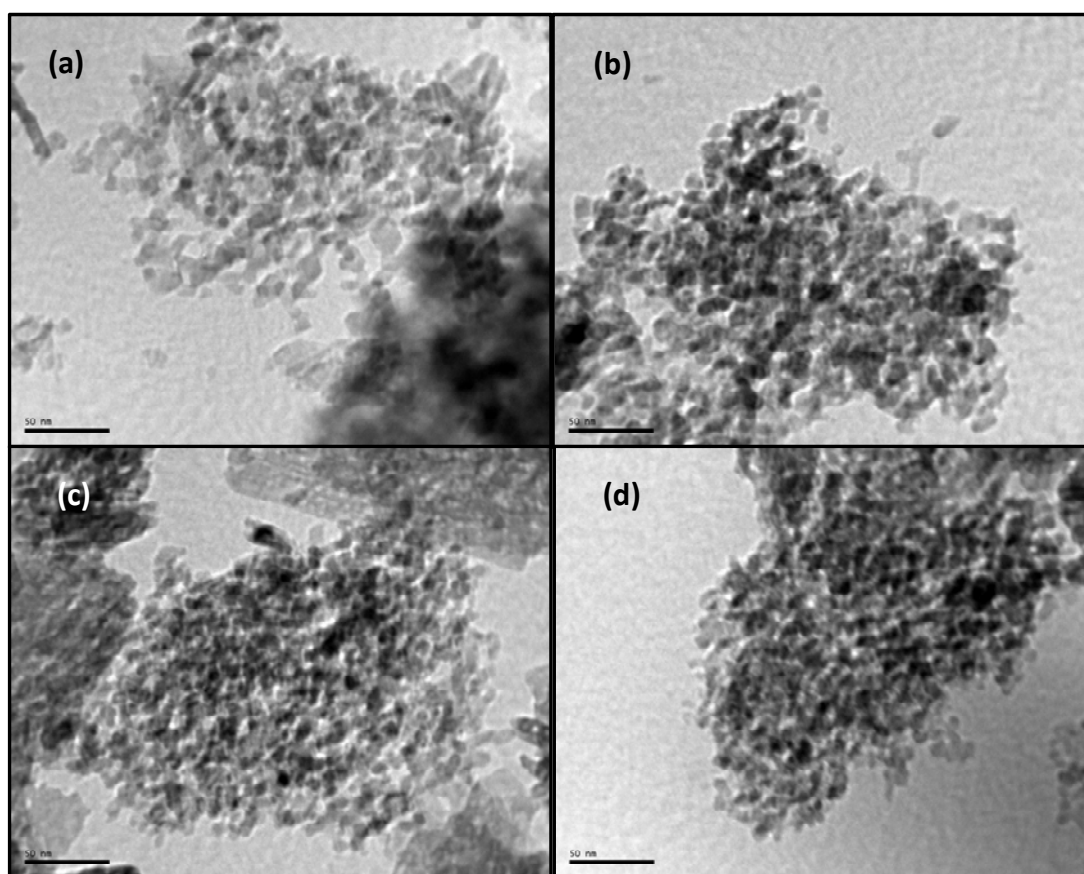


Fig. 8.9: Micrografías de los catalizadores: (a) Ru/Al_2O_3 ; (b) Rh/Al_2O_3 ; (c) Pd/Al_2O_3 ; (d) Pt/Al_2O_3 .

Tabla 8.4: Resultados de dispersión metálica (*D*) y diámetro de cristalita (*dc*) obtenidos por análisis TEM

Catalizador	D (%)	dc (nm)
0.5 % Ru/Al ₂ O ₃	22.9	4.8
0.5 % Rh/Al ₂ O ₃	24.4	4.5
0.5 % Pd/Al ₂ O ₃	13.6	8.2
0.5 % Pt/Al ₂ O ₃	23.9	4.6

En los cuatro casos mostrados en la Fig. 8.10, correspondientes a los catalizadores soportados sobre la zeolita ZSM-5 mediante diferentes métodos de impregnación, se puede distinguir la estructura cúbica típica de las cristalitas de platino. Mediante la medida de 100 partículas de cada catalizador se obtuvieron los tamaños de cristalita y dispersión que se muestran en la Tabla 8.5. En esta tabla se incluyen también los resultados de dispersión y tamaño de cristalita obtenidos mediante difracción de rayos X.

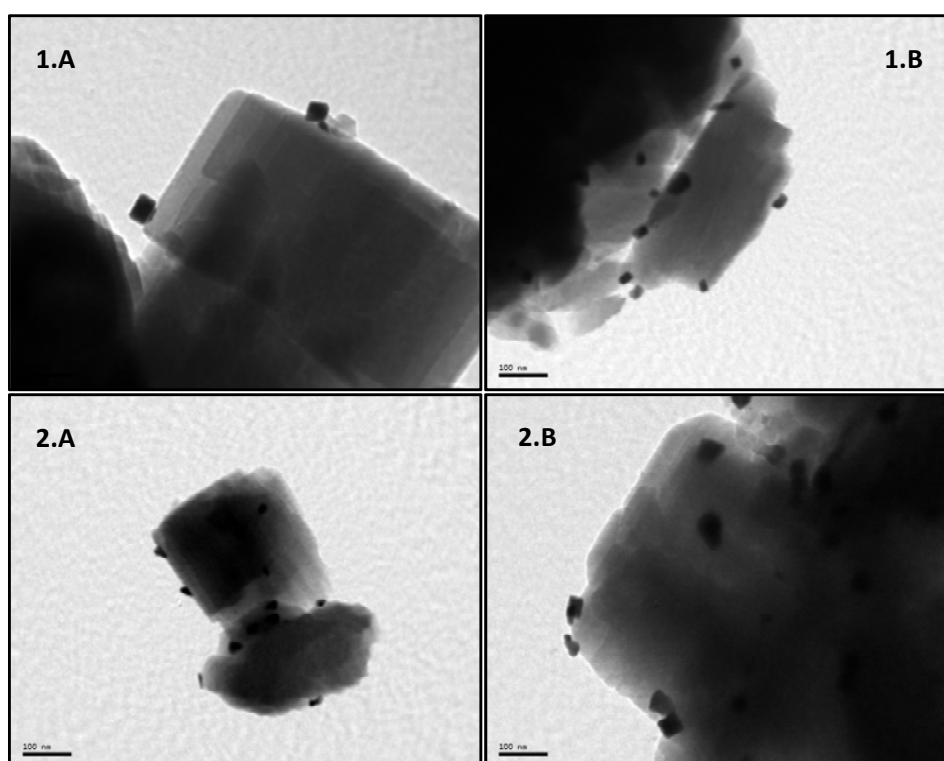


Fig. 8.10: Micrografías de los catalizadores soportados sobre ZSM-5

Tabla 8.5: *Dispersión metálica y tamaños de cristalita obtenidos por XRD y TEM*

CATALIZADOR	XRD		TEM	
	D (%)	dc (nm)	D (%)	dc (nm)
1.A	75.7 %	1.5	7.2 %	15.3
1.B	81.1 %	1.4	9.5 %	11.6
2.A	70.8 %	1.6	8.0 %	13.2
2.B	63.5 %	1.7	5.4 %	21.3

Los resultados de difracción DRX muestran una muy buena dispersión, con unas cristalitas muy pequeñas, menores de las observadas mediante microscopía. En general, los catalizadores preparados por intercambio iónico muestran una mejores resultados, resultado lógico teniendo en cuenta que mediante esta técnica el contacto entre ambas fases es continuo y prolongado, mientras que mediante el procedimiento de impregnación seca, el platino entra en contacto con el soporte en el punto en el que cae la gota y la dispersión es menos efectiva.

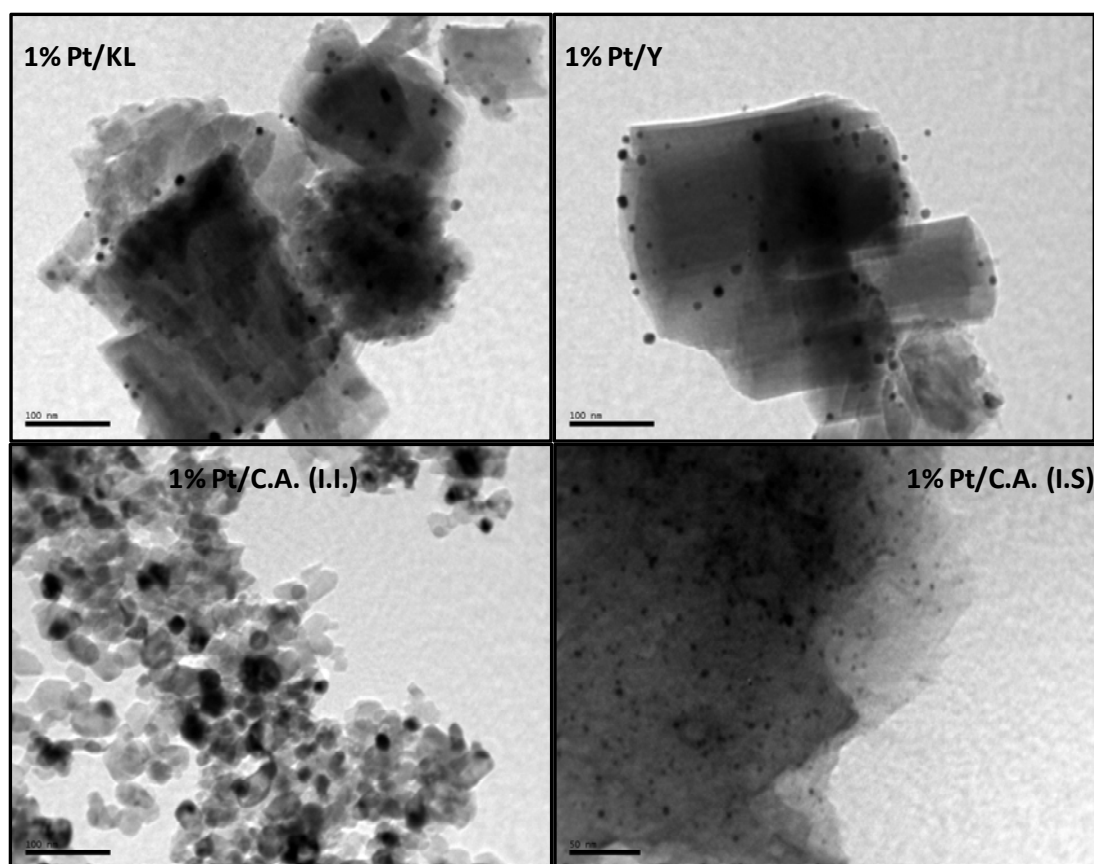


Fig. 8.11: *Micrografías TEM representativas de la estructura de los catalizadores 1 % Pt/KL, 1 % Pt/Y, 1 % Pt/CA (II) y 1 % Pt/CA (IS).*

En las micrografías correspondientes a los dos soportes zeolíticos las partículas de platino se observan con muy buena resolución, distinguiéndose partículas de un tamaño y morfología muy regular. En el caso de los carbones activos las diferencias entre estos dos catalizadores (mismo material preparado por dos métodos distintos) son notables, obteniéndose partículas sensiblemente más pequeñas y dispersas en el caso del carbón activo preparado por impregnación seca.

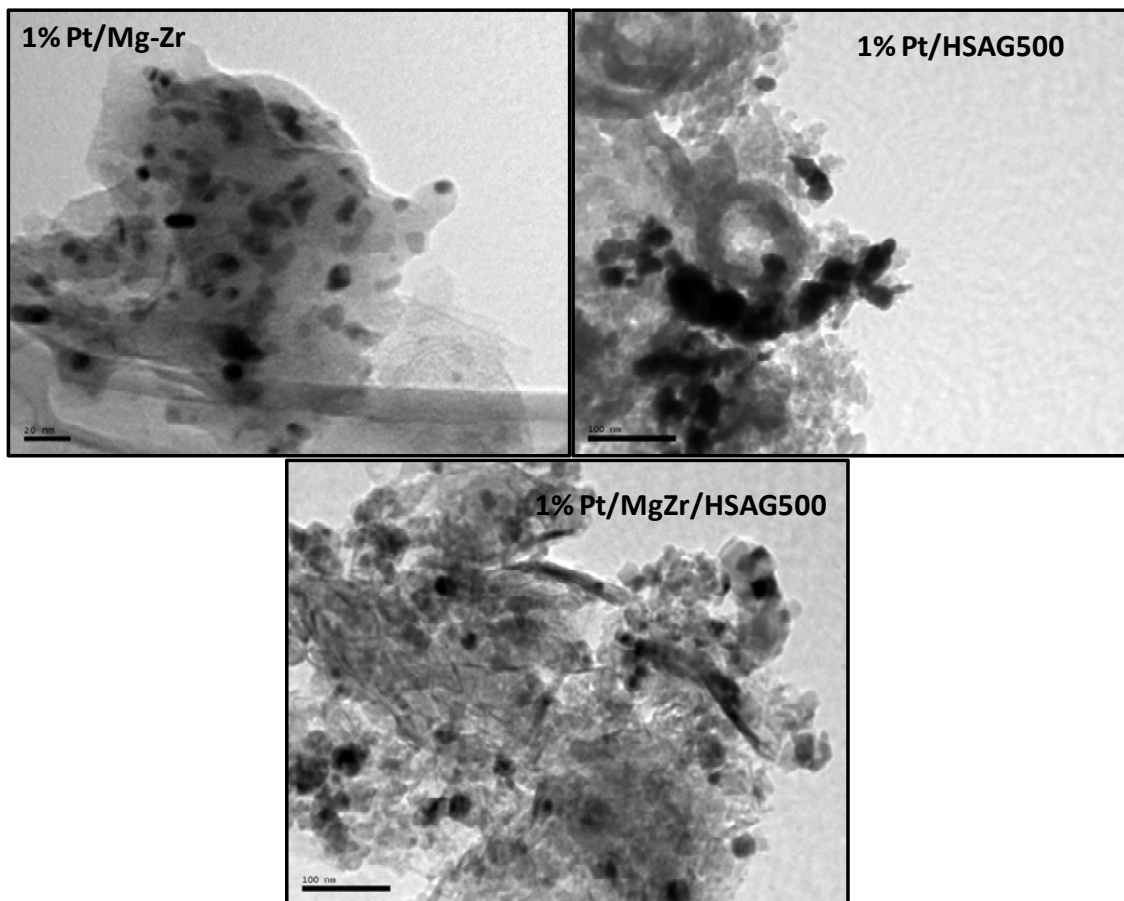


Fig. 8.12: *Micrografías TEM representativas de la estructura de los catalizadores 1% Pt/MgZr, 1% Pt/HSAG500 y 1% Pt/MgZr/HSAG500.*

Finalmente, los materiales básicos (Fig. 8.12) reflejan una impregnación del metal mucho más irregular que los catalizadores anteriores, obteniéndose partículas de tamaño mayor y, principalmente en el caso del Pt/HSAG500, con zonas de importante aglomeración del metal. Esta aglomeración puede afectar a la cantidad de centros activos expuestos, de forma que limite el desarrollo de la reacción. Al igual que en los casos anteriores, las micrografías obtenidas facilitan el cálculo del tamaño de cristalita y la dispersión metálica. En la Tabla 8.6 se

muestran los resultados obtenidos, comparados con aquéllos obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer al pico principal del platino en los difractogramas de XRD.

La dificultad para diferenciar entre partículas de óxido mixto y partículas metálicas impiden la determinación de la dispersión en micrografías TEM para el catalizador Pt/MgZr/HSAG500. La gran diferencia entre los datos obtenidos por ambas técnicas para los carbones se justifica dada la estructura no cristalina del soporte, que distorsiona los espectros de XRD.

Tabla 8.6: *Dispersión metálica y tamaños de cristalita obtenidos por XRD y TEM*

CATALIZADOR	XRD		TEM	
	D (%)	dc (nm)	D (%)	dc (nm)
1% Pt/KL	27.5	4	12.4	9
1% Pt/Y	36.7	3	12.0	9
1% Pt/CA (II)	4.4	25	11.2	10
1% Pt/CA (IS)	4.2	26	21.2	5
1% Pt/MgZr	12.2	9	10.0	11
1% Pt/HSAG500	12.2	9	7.9	14
1% Pt/MgZr/HSAG500	10.0	11	-	-

8.5.4. CARGA METÁLICA: ICP-MS

El análisis de ICP-MS se llevó a cabo para conocer la carga efectiva de metal existente en los diferentes catalizadores. En el caso de los catalizadores preparados en el laboratorio, este análisis permite comprobar la eficacia del proceso de impregnación, conociendo la diferencia entre la carga real de metal obtenida y la carga nominal esperada (1 %). En el caso de los catalizadores comerciales (alúmina como soporte) se comprueba si el 0.5 % de Pt es exacto. Los resultados, expresados en porcentaje en peso, se muestran en la Tabla 8.7.

Tal y como cabría esperar, los catalizadores comerciales presentan una carga metálica igual a la carga nominal. En el resto de los catalizadores, la carga efectiva es menor que la carga nominal. Comparando los datos de los materiales soportados sobre ZSM-5, se observa que los catalizadores preparados por intercambio iónico tienen menor carga que los preparados por impregnación seca. Este resultado es lógico, teniendo en cuenta que el método de impregnación seca no implica el exceso de disolvente existente en el método de intercambio

iónico, en el que puede quedarse parte del metal. Este efecto también se produce en el resto de materiales preparados por intercambio iónico. La discordancia entre los valores nominales y los obtenidos por ICP-MS es más acusada en el caso de los catalizadores metálicos, indicando una peor impregnación, lo que puede afectar a la actividad catalítica.

Tabla 8.7: Resultados de porcentaje en platino obtenidos por ICP-MS

CATALIZADOR	% Pt	CATALIZADOR	% Pt
0.5 % Ru/Al ₂ O ₃	0.5	1% Pt/KL	0.80
0.5 % Rh/Al ₂ O ₃	0.5	1% Pt/Y	0.82
0.5 % Pd/Al ₂ O ₃	0.5	1% Pt/CA (IS)	0.71
0.5 % Pt/Al ₂ O ₃	0.5	1% Pt/CA (II)	0.53
1 %Pt/ZSM-5 1.A	0.85	1% Pt/MgZr	0.74
1 %Pt/ZSM-5 2.A	0.91	1% Pt/HSAG500	0.86
1 %Pt/ZSM-5 1.B	0.87	1% Pt/MgZr/HSAG500	0.58
1 %Pt/ZSM-5 2.B	0.93		

8.5.5. ESTUDIO DE ACIDEZ: TPD-NH₃

Uno de los parámetros más influyentes en las reacciones de hidrogenación y desoxigenación es la acidez del catalizador. El platino no posee centros ácidos, por lo que la acidez vendrá determinada por la estructura de los soportes. La mayor parte de estos materiales (las zeolitas, la alúmina y los carbones activos) han sido estudiados anteriormente, incluida su acidez. Sin embargo, el proceso de impregnación del platino puede bloquear total o parcialmente alguno de estos centros, por lo que es necesario estudiar la acidez de los materiales finales. Los perfiles obtenidos mediante TPD-NH₃ se muestran a continuación.

Los espectros obtenidos para todos los catalizadores soportados sobre alúmina (Fig. 8.13) son muy similares, excepto en el caso del de paladio, en el que los centros de mayor fortaleza son más débiles que los obtenidos con los otros metales. Teniendo en cuenta que los espectros están normalizados en unidades de masa de catalizador, se observa una considerable diferencia entre la concentración (área de los picos) de centros ácidos presente en el catalizador de paladio y el resto de materiales. Los espectros anteriores muestran unos centros con máximos de desorción mayores de los 100 °C pero menores, en todos los casos, de los

400 °C, es decir, con la fortaleza identificada anteriormente como tipo Lewis. La deconvolución de estos picos da lugar a la distribución de centros ácidos que se muestra en la Tabla 8.8.

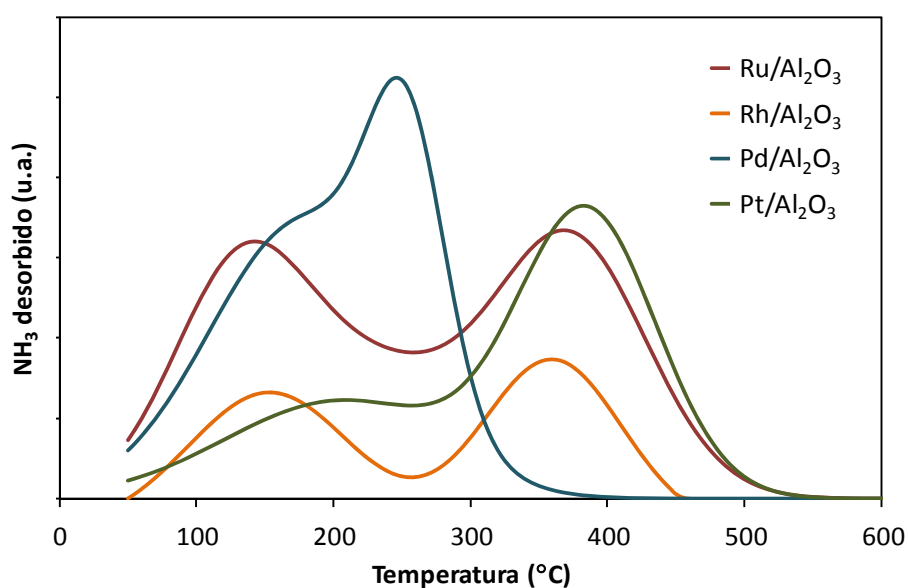


Fig. 8.13: Espectros de TPD-NH₃ de los catalizadores soportados sobre alúmina

Tabla 8.8: Centros ácidos de los catalizadores 0.5% M/Al₂O₃, donde M = Ru, Rh, Pd, Pt, expresados por unidad de masa o superficie específica.

Catalizador	T ^a , °C	μmol/g	S _{BET}	μmol/m ²
Ru/Al ₂ O ₃	136	7.9	118	0.07
	236	4.3		0.04
	369	10.4		0.09
	Total	22.7		Total
Rh/Al ₂ O ₃	135	10.8	117	0.09
	259	2.3		0.02
	363	8.4		0.07
	Total	21.5		Total
Pd/Al ₂ O ₃	172	60.5	92.2	0.66
	255	23.8		0.26
	Total	84.3		Total
Pt/Al ₂ O ₃	180	9.6	116	0.08
	387	1.4		0.01
	Total	11		Total

En la Figura 8.14 se muestran los resultados referidos a los catalizadores preparados a partir de la zeolita ZSM-5. Para identificar el efecto de la impregnación con Pt, se muestra también el perfil obtenido con el material original, en su forma protonada, antes de ser impregnado.

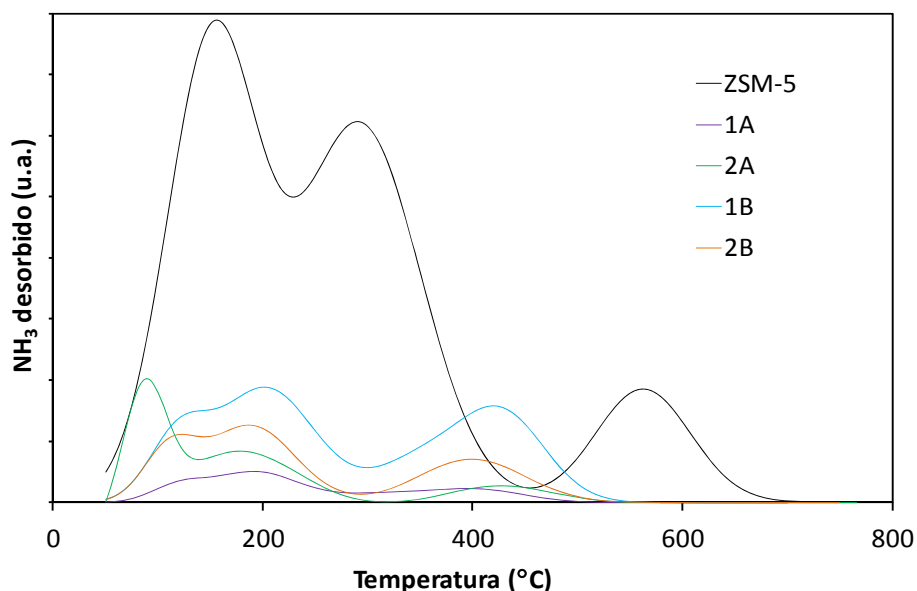


Fig. 8.14: Perfiles de NH_3 obtenidos con la zeolita ZSM-5 antes de impregnar y los cuatro catalizadores impregnados con Pt.

Comparando los espectros mostrados en la Fig. 8.14, y tal y como se comentó anteriormente, el material protonado tiene mucha mayor concentración de centros ácidos, distribuidos entre centros débiles, de fuerza media y fuertes. La presencia del metal bloquea gran parte de los centros, especialmente los más fuertes, modificando la distribución de los centros hacia menores temperaturas de desorción. Estos perfiles dan lugar a la distribución de centros ácidos que se muestra en la Fig. 8.15.

Los espectros muestran una distribución muy similar entre los cuatro catalizadores bifuncionales, siendo el denominado "2A" el que muestra una mayor diferencia, con unos centros débiles que no están presentes en el resto de materiales. La concentración global, en términos de superficie específica, es similar en todos los casos, ligeramente menor para el catalizador 2.B. Sin embargo, la distribución de los centros es considerablemente diferente, predominando los centros ácidos débiles en el catalizador 1.A, y los centros medios o fuertes en los otros casos. Estas diferencias pueden justificar distintos comportamientos como catalizadores, ya que son el parámetro en el que mayores diferencias se han obtenido.

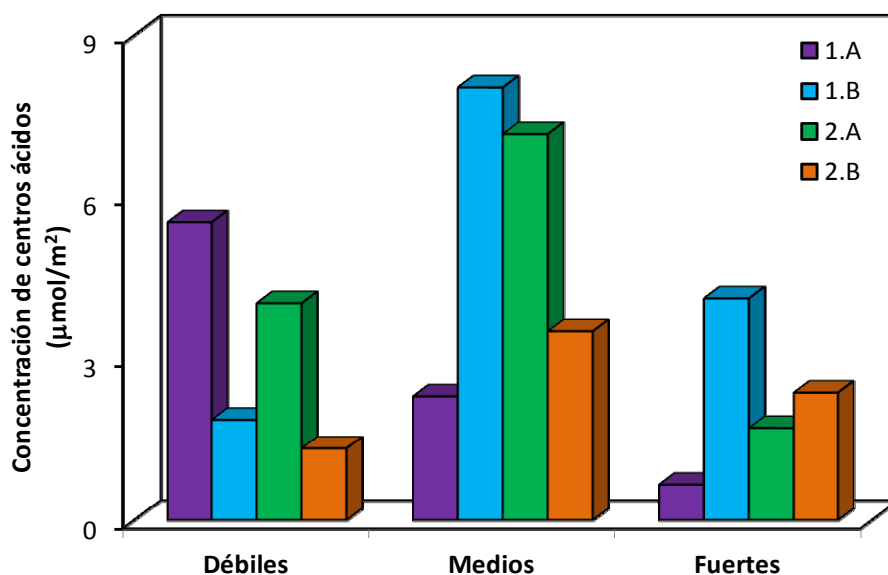


Fig. 8.15: Distribución de los centros ácidos de los cuatro catalizadores basados en ZSM-5

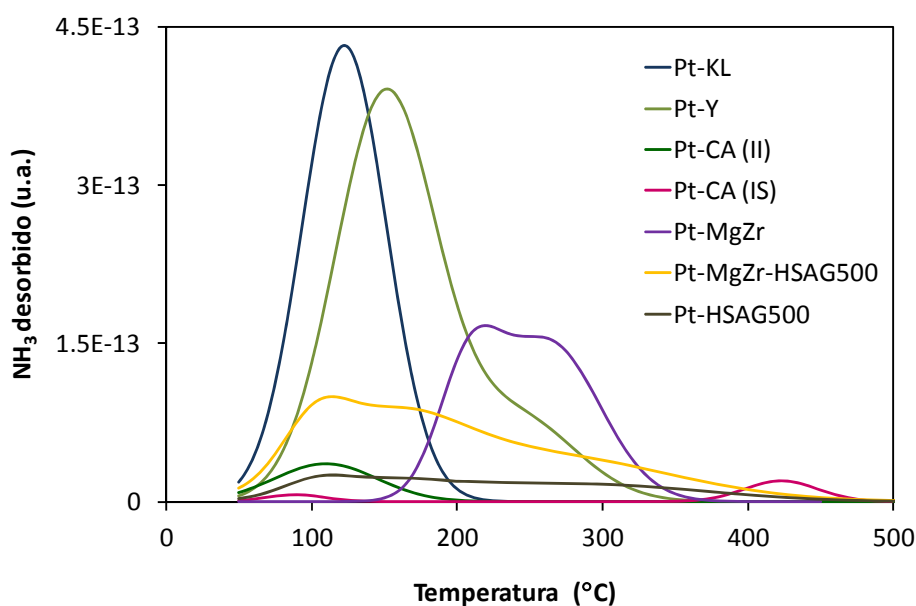


Fig. 8.16: Perfiles obtenidos por análisis de TPD-NH₃

En la Fig. 8.16 se muestran los perfiles obtenidos para los catalizadores Pt-KL, Pt-Y, Pt-CA (por los dos métodos de preparación) y los catalizadores básicos. Los perfiles obtenidos muestran una gran diferencia entre las zeolitas, de una acidez considerable, y los carbones activos, cuya acidez es prácticamente despreciable. La deconvolución de los picos anteriores refleja los datos de concentración que se muestran en la Tabla 8.9.

Tabla 8.9: Concentración de centros ácidos, expresada por unidad de masa o superficie

Catalizador	T ^a , °C	μmol/g	S _{BET}	μmol/m ²
Pt-KL	123	1177	302	3.9
	Total	1177	Total	3.9
Pt-Y	150	725	220	3.3
	240	176		0.8
	Total	901	Total	4.1
Pt-CA (II)	139	73	896	0.08
	183	27		0.03
	375	110		0.12
	Total	206		Total
Pt-CA (IS)	89	18	1408	0.01
	424	71		0.05
	Total	89		Total
Pt/MgZr	208	225	48	4.7
	260	205.5		4.3
	Total	430.5		Total
Pt/HSAG500	137	30.1	498	0.13
	294	35.5		0.15
	647	6.7		0.03
	Total	72.3		Total
Pt/MgZr/HSAG500	103	59.1	234	0.25
	152	183.4		0.78
	258	230.1		0.98
	Total	472.6		Total

8.6. HIDROGENACIÓN DEL C8 CON CATALIZADORES DE METALES NOBLES SOPORTADOS SOBRE ALÚMINA

Con estos estudios se pretende optimizar la temperatura de reacción, así como comparar la actividad de los diferentes metales propuestos como catalizadores. Se toma como punto de partida las condiciones de operación recogidas en trabajos anteriores en los que se aborda la hidrogenación de productos de condensación, esto es 120 °C [Barret et al., 2006]. A esta

temperatura se estudió la actividad de los cuatro metales nobles estudiados: Ru, Rh, Pd y Pt, obteniéndose los perfiles de concentración que se muestran en las Fig. 8.17-8.18.

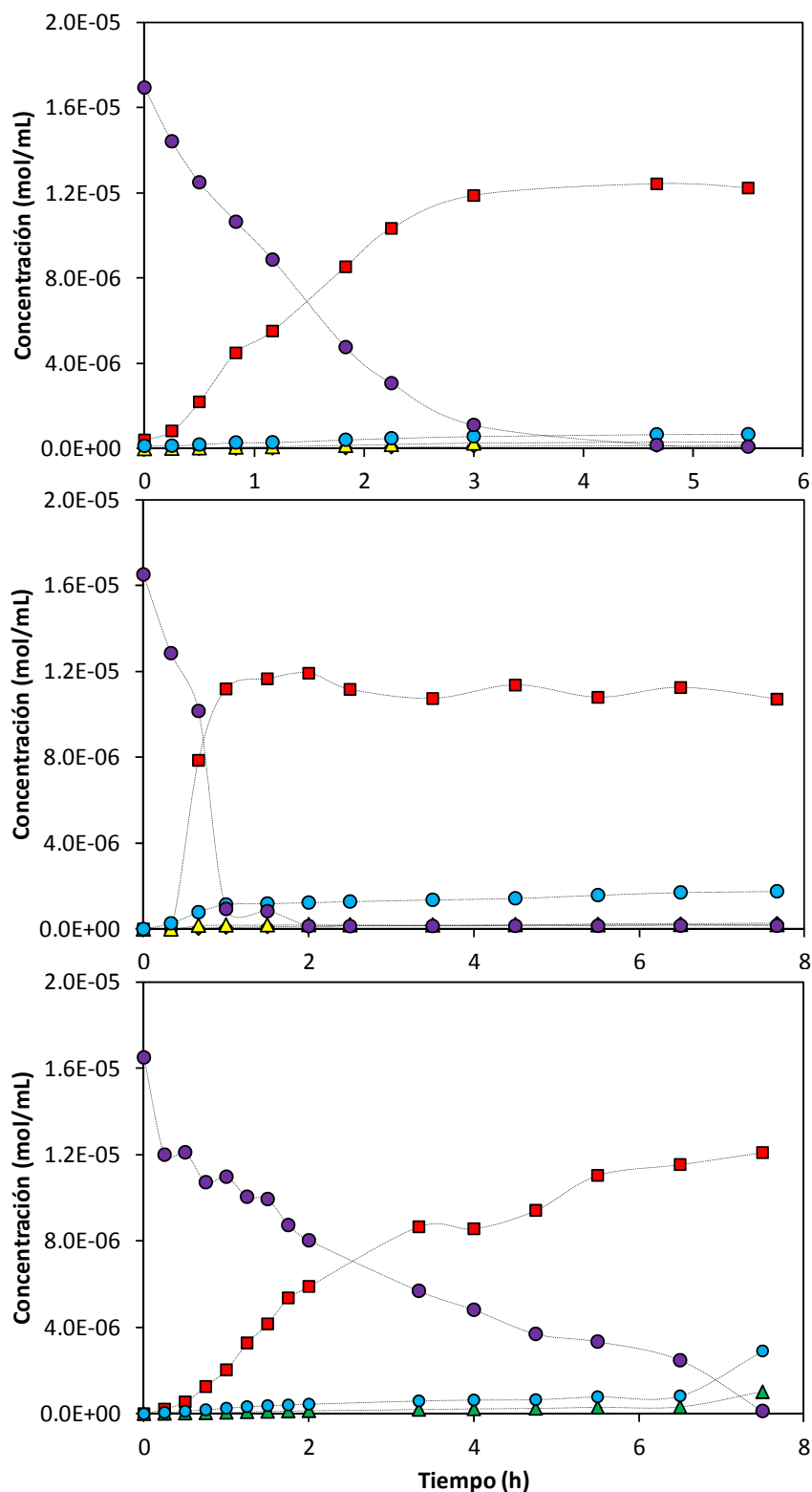


Fig. 8.17: Perfiles de concentración obtenidos en la hidrogenación del C8 comercial a 120 °C, utilizando como catalizador: (a) 0.5% Ru/Al₂O₃, (b) 0.5% Rh/Al₂O₃; (c) 0.5% Pt/Al₂O₃. Símbolos: "C8" (morado); "C" (rojo); "D" (azul); "B" (amarillo); "A" (verde)

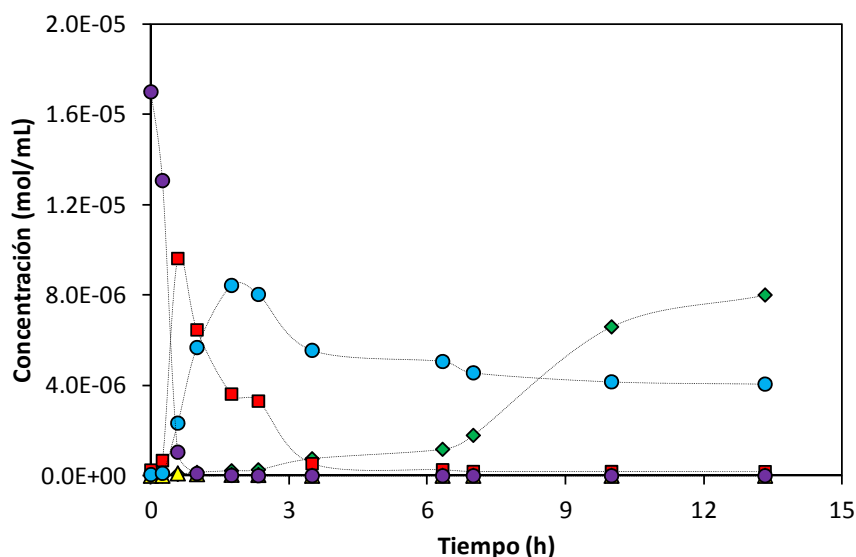


Fig. 8.18: Perfiles de concentración obtenidos en la hidrogenación del C8 comercial a 120 °C, utilizando como catalizador 0.5% Pt/Al₂O₃. Símbolos: “C8” (morado); “C” (rojo); “D” (azul); “B” (amarillo); “A” (verde)

Como se observa en las Fig. 8.17-8.18, los mecanismos de reacción parecen ser los mismos en los cuatro casos probados. En un primer momento se produce la hidrogenación del doble enlace de la cadena lateral del compuesto, dando lugar al compuesto denominado “C”. De forma paralela, pero en menor proporción, se forma el compuesto “D”, el cual presenta hidrogenados todos los dobles enlaces, tanto los internos como el de la cadena lateral. Finalmente se produce la ruptura del ciclo (compuesto “B”) y la total deshidratación e hidrogenación para dar lugar al octano lineal (“A”). El mecanismo de reacción se estudiará en profundidad en apartados posteriores.

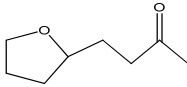
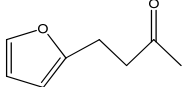
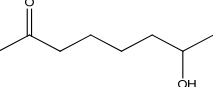
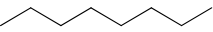
La formación del primer intermedio es, en todos los casos, muy rápida, de forma que al final de la reacción la conversión del reactivo es, prácticamente, del 100 % con todos los catalizadores probados. La diferencia entre estos catalizadores es, por tanto, la velocidad de reacción y la capacidad de llegar a hidrogenar todos los grupos funcionales. Con los perfiles obtenidos se observa claramente que los metales Ru y Rh presentan muy baja capacidad de hidrogenación, obteniéndose más de un 80% del intermedio menos hidrogenado. Por el contrario, el Pd y el Pt presentan resultados más prometedores.

El orden en el que se exponen las figuras anteriores coincide con el orden de experimentación. Al observarse una pequeña concentración del compuesto deseado (“A”) con el catalizador de

platino tras más de seis horas, el experimento con el paladio tuvo una duración mayor, para comprobar si mayores tiempos de reacción favorecían la conversión hacia dicho producto.

Para facilitar la interpretación de los resultados obtenidos, en la Tabla 8.10 se comparan las selectividades finales a cada uno de los intermedios implicados. En todos los casos, el balance al carbono obtuvo valores comprendidos entre el 90 – 100 %, por lo que se puede considerar que se están teniendo en cuenta todos los compuestos existentes en la mezcla y que el C8 no sufre desnaturalización en estas condiciones de operación.

Tabla 8.10: Comparación de las selectividades finales obtenidas en la hidrogenación del C8 comercial en función del metal activo utilizado como catalizador

CATALIZADOR	SELECTIVIDAD			
				
0.5% Pd/Al ₂ O ₃	1.3 %	93.7 %	0 %	5.0 %
0.5% Pt/Al ₂ O ₃	6.3 %	74.5 %	0.2 %	6.5 %
0.5% Ru/Al ₂ O ₃	5.1 %	81.8 %	2.3 %	1.2 %
0.5% Rh/Al ₂ O ₃	13.4 %	90.7 %	1.6 %	2.0 %

A la vista de los resultados obtenidos, los catalizadores de Ru y Rh pueden ser descartados, dada su pobre actividad catalítica. El paladio y el platino parece que tienen una mayor actividad. Las causas de los buenos resultados se deben, sin embargo, son distintas en ambos materiales.

Por un lado, el catalizador de paladio debe sus buenos resultados a la mayor acidez del material, factor imprescindible para la hidrogenación. Este catalizador presenta una gran facilidad para hidrogenar el C=C de la cadena lineal, mientras que presenta una mayor dificultad para eliminar las insaturaciones cíclicas y las desoxigenaciones. Este comportamiento es típico de este metal y ha sido indicado en numerosas ocasiones en la bibliografía [Blaser, 2001; Procházková, 2007]. Por el contrario, el catalizador de platino presenta una mayor capacidad para hidrogenar las insaturaciones aromáticas y los grupos C=O, principalmente aldehídos y cetonas alifáticos, llegando incluso a poder catalizar hidrogenaciones en ausencia de presión reductora [Blaser, 2001].

La temperatura de operación es un factor clave en las reacciones de hidrogenación. Estos estudios se realizaron a una temperatura demasiado baja, en comparación con las encontradas en la bibliografía para procesos similares, en los que la hidrogenación se lleva a cabo a 150, 175, 200°C [Huang, 2007], por lo que el siguiente factor que se consideró fue la temperatura de operación. Para estudiar este factor se escogen únicamente los catalizadores de Pt y Pd. Los perfiles obtenidos siguen las mismas tendencias observadas a baja temperatura, por lo que en la Fig. 8.19 se muestran únicamente las selectividades finales obtenidas con cada catalizador en función de la temperatura de operación: 120, 160, 180 y 220 °C.

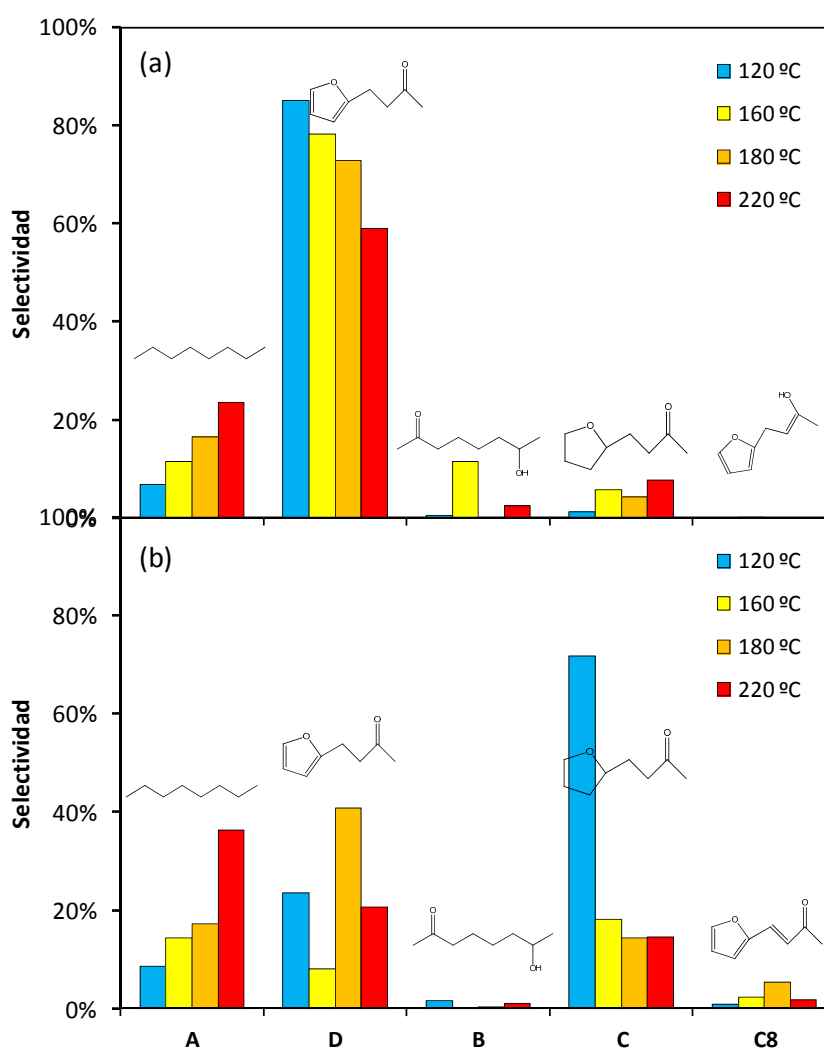


Fig. 8.19: Selectividades finales obtenidas en la hidrogenación del C8 con (a) Pd/Al₂O₃; (b) Pt/Al₂O₃ en función de la temperatura de operación

Los resultados obtenidos muestran que la temperatura tiene un efecto relevante en esta reacción. En este caso, a mayor temperatura de reacción mayor selectividad del octano lineal

(en ambos casos). El catalizador de Pt alcanza más de un 35 % de selectividad a 220 °C, mientras que con el catalizador de Pd no supera el 25 %. En cuanto a los resultados de balance al carbono, el catalizador de platino también muestra una mayor estabilidad respecto a la temperatura. En ambos casos el balance al carbono desciende a medida que aumenta la temperatura, sin embargo, este descenso es de un 10 % en el caso del Pt (de un 97.7 % a 120 °C a un 86.8 % a 220 °C), mientras que supera el 50% en el caso del Pd (de un 97.7 % a 120 °C a un 86.8 % a 220 °C). El descenso en el balance al carbono indica que a medida que aumenta la temperatura se hacen más relevantes reacciones secundarias en las que se fragmentan las moléculas, generando compuestos de 2-3 carbonos, no identificables mediante GC (se solapan con el pico del disolvente).

Los resultados anteriores indican que el catalizador de Pt es el más activo en este procedimiento. El metal de Pd es uno de los más comúnmente utilizados para las hidrogenaciones, alcanzando buenos resultados para las hidrogenaciones de compuestos no cíclicos [Alves et al., 2011]. Sin embargo, este metal no favorece la hidrogenación de insaturaciones dentro de ciclos. Este hecho queda de manifiesto comprobando las diferencias estructurales entre los intermedios de reacción mayoritarios en cada caso: con el Pd, aproximadamente un 60 % se corresponde con el intermedio en el que únicamente la cadena alifática está hidrogenada, mientras que con el Pt ese intermedio no supera el 20 %.

Consecuentemente, el metal noble escogido como óptimo para esta reacción es el platino, siendo el metal con el que se continúan los estudios de esta etapa del proceso.

8.6.1. MECANISMO DE REACCIÓN

Dada la evolución de los perfiles de concentración de los diferentes intermedios, se pueden proponer los dos mecanismos de reacción que se muestran en las Fig. 8.20 y 8.21.

Según este mecanismo, la ruptura del ciclo de furano ocurre en una segunda etapa de reacción, partiendo de forma indistinta de los dos compuestos parcialmente hidrogenados en sus insaturaciones C=C, bien únicamente en la cadena lineal o también en el interior del ciclo. Es decir, la primera etapa de hidrogenación no es selectiva entre la hidrogenación exclusiva del C=C alifático y la hidrogenación de todos los C=C. Tras la ruptura del ciclo de furano, el intermedio no posee insaturaciones, pero mantiene los grupos oxigenados, grupos funcionales que se eliminarían en una última etapa de deshidratación-hidrogenación (desoxigenación). El mecanismo aquí expuesto coincide con la evolución de los perfiles obtenidos y con el procedimiento teórico aceptado para la transformación de un grupo carbonilo en un metilo

[Procházková et al., 2007]. Según esto, el componente metálico del catalizador es el responsable de las primeras etapas de hidrogenación, mientras que los centros ácidos son necesarios para la deshidratación del alcohol producido durante la hidrogenación de cetonas.

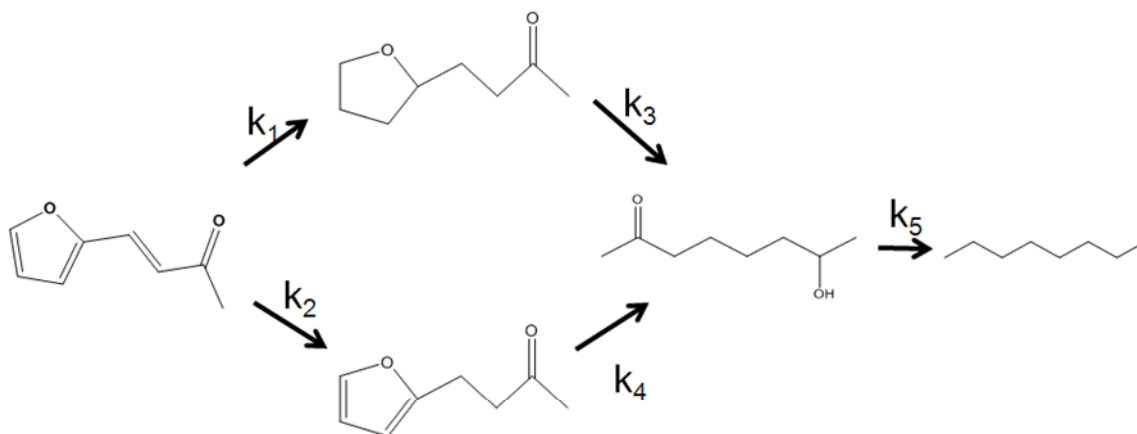


Fig. 8.20: Esquema propuesto de reacción de hidrogenación del C8: MECANISMO A

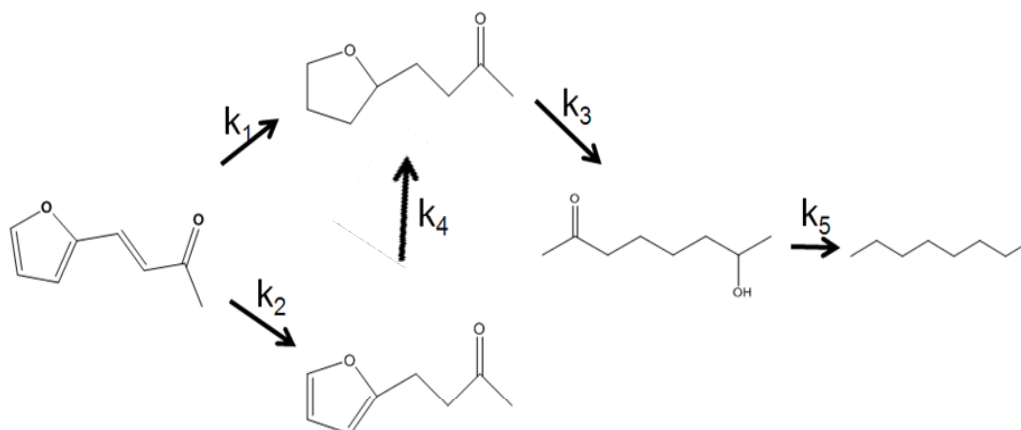


Fig. 8.21: Esquema propuesto de reacción de hidrogenación del C8: MECANISMO B

Las etapas iniciales de este mecanismo son análogas a la del mecanismo A. Sin embargo, según este modelo, se considera que la hidrogenación del ciclo de furano es siempre un requerimiento previo para la ruptura del ciclo. Este mecanismo implicaría que los centros ácidos no influyen hasta la etapa controlada por k_3 , mientras que el mecanismo A consideraba que los centros ácidos y metálicos podrían actuar simultáneamente hidrogenando y rompiendo el ciclo en un solo paso. Tanto el mecanismo A como el B resumen como una última etapa lo que en realidad son sucesivas etapas de hidrogenación-deshidratación-hidrogenación. Estas reacciones son tan rápidas que no se detectan los intermedios por lo que, a efectos prácticos, se engloban como una única etapa.

La condiciones de operación facilitan el control cinético de la reacción, eliminando las posibles limitaciones por transferencia de materia, tanto externa como interna, tal y como sucedía en la reacción de condensación (el cálculo de los procesos de transferencia de materia se detalla en el Anexo I). Además, la elevada presión de trabajo hace que el hidrógeno se encuentre en el suficiente exceso como para no influir en la reacción. Son numerosas los estudios de mecanismos de hidrogenación en fase líquida [Alves et al., 2007; Pei et al., 2004], y en la mayor parte de ellos se proponen cinéticas de primer orden respecto a los productos susceptibles de ser reducidos.

Mediante el software Scientist se han ajustado los datos experimentales a ambos modelos cinéticos, con dependencias de primer orden respecto a cada intermedio involucrado y de orden cero respecto al hidrógeno. Se han estudiado los catalizadores de Pd y Pt, ya que el Ru y el Rh no ofrecieron buenos resultados. Dado que con el Pd y el Pt se han estudiado diferentes temperaturas de reacción, se pueden obtener también valores del factor pre-exponencial y la energía de activación, constantes que definen un comportamiento tipo Arrhenius.

8.6.1.1. CINÉTICA DE LA REACCIÓN CATALIZADA POR Pd/Al₂O₃

En las Tablas 8.11 y 8.12 se muestran los valores de las constantes cinéticas y los coeficientes de regresión obtenidos con cada mecanismo para el paladio con cada temperatura estudiada.

Tabla 8.11: Valores de las constantes cinéticas (min^{-1}) para las diferentes etapas que conforman la hidrogenación del C8 catalizada por Pd/Al₂O₃ en función de la temperatura de operación según el modelo A.

	120°C	160°C	180°C	220°C
k1	0.0053	0.0153	0.0213	0.0355
k2	0.0035	0.0072	0.0104	0.0325
k3	$5 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$
k4	$3 \cdot 10^{-9}$	$2.3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
k5	$1 \cdot 10^{-12}$	$3.3 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$
r ²	0.91	0.95	0.97	0.99

Tabla 8.12: Valores de las constantes cinéticas (min^{-1}) para las etapas de hidrogenación del C8 catalizada por Pd/Al₂O₃ en función de la temperatura de operación según el modelo B.

	120°C	160°C	180°C	220°C
k1	0.0029	0.0067	0.0224	0.0353
k2	0.0079	0.0104	0.0275	0.0371
k3	$5 \cdot 10^{-12}$	$1.8 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-5}$	0.0007
k4	$3 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	0.0016
k5	$1 \cdot 10^{-25}$	$2.3 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-5}$
r ²	0.98	0.98	0.98	0.992

Tal y como se observa en los coeficientes de regresión, el modelo B parece más adecuado para este catalizador, especialmente a las temperaturas más bajas estudiadas. Este hecho coincide con la dificultad del paladio para hidrogenar las insaturaciones cíclicas. A medida que aumenta la temperatura, esta dificultad se hace menos patente.

Además de los coeficientes de regresión, la bondad de cada mecanismo se puede comprobar comparando los datos experimentales con los obtenidos por ajuste, tal y como muestra, a modo de ejemplo, la Fig. 8.22.

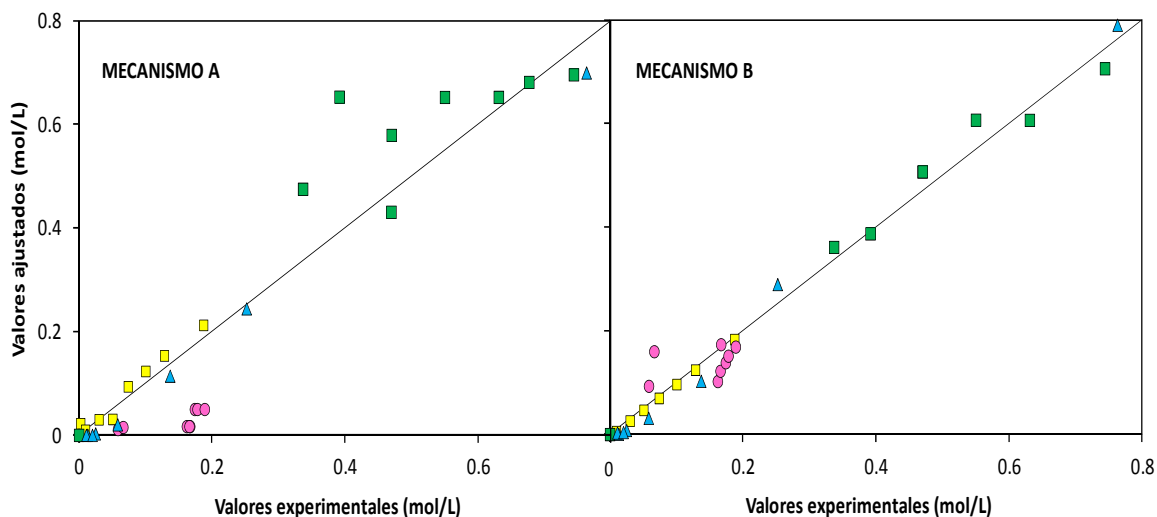


Fig 8.22: Comparación de los correlación entre los datos experimentales y los obtenidos por ajuste cinético con ambos mecanismos para la reacción catalizada por Pt/Al₂O₃ a 160 °C.

Al tener datos cinéticos de varias temperaturas, se puede realizar un ajuste según el modelo de Arrhenius para obtener los valores de la energía de activación y el factor pre-exponencial (K_0) de cada etapa del proceso. En la Fig. 8.23 se muestran los ajustes de las constantes según ambos métodos, mientras que los valores de estos parámetros se detallan en la Tabla 8.13.

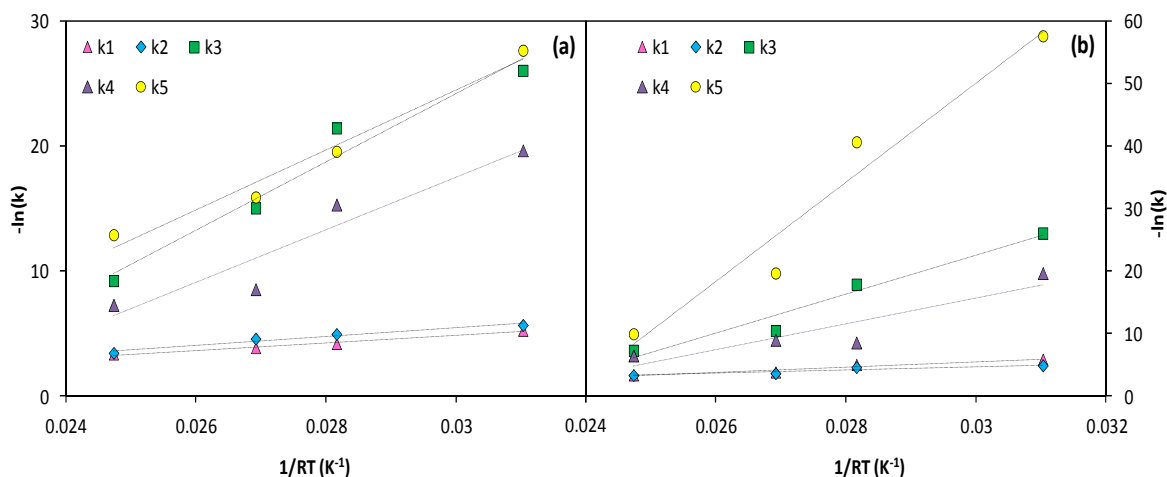


Fig 8.23: Evolución de las constantes cinéticas con la temperatura según modelo Arrhenius aplicado sobre: (a) mecanismo A; (b) mecanismo B.

Tabla 8.13: Valores de las energías de activación y factores pre-exponenciales para cada etapa de la hidrogenación de C8 catalizada con Pd/Al₂O₃ según ambos modelos estudiados

		MODELO A	MODELO B
k1	Ea (kJ/mol)	2.52	3.43
	K_0 (min ⁻¹)	$1 \cdot 10^{-2}$	$8.4 \cdot 10^{-4}$
k2	Ea (kJ/mol)	2.88	2.19
	K_0 (min ⁻¹)	$7 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-2}$
k3	Ea (kJ/mol)	22.77	25.90
	K_0 (min ⁻¹)	$7 \cdot 10^{-26}$	$1.5 \cdot 10^{-31}$
k4	Ea (kJ/mol)	17.53	17.15
	K_0 (min ⁻¹)	$1 \cdot 10^{-20}$	$7.9 \cdot 10^{-21}$
k5	Ea (kJ/mol)	19.91	65.99
	K_0 (min ⁻¹)	$3 \cdot 10^{-21}$	$2 \cdot 10^{-82}$

8.6.1.2. CINÉTICA DE LA REACCIÓN CATALIZADA POR Pt/Al₂O₃

En las Tablas 8.14 y 8.14 se muestran los valores de las constantes cinéticas y los coeficientes de regresión obtenidos con cada mecanismo para el platino con cada temperatura estudiada.

Tabla 8.14: *Valores de las constantes cinéticas (min⁻¹) para las diferentes etapas que conforman la hidrogenación del C8 catalizada por Pt/Al₂O₃ en función de la temperatura de operación según el modelo A.*

	120°C	160°C	180°C	220°C
k1	0.0005	0.0059	0.0260	0.0169
k2	0.0015	0.0069	0.0012	0.0162
k3	2.7·10 ⁻¹²	2·10 ⁻⁸	2·10 ⁻⁶	0.0002
k4	9·10 ⁻¹¹	1.6·10 ⁻⁶	0.0005	0.0030
k5	0.0004	0.0009	0.0066	0.0595
r ²	0.98	0.90	0.93	0.91

Tabla 8.15: *Valores de las constantes cinéticas (min⁻¹) para las diferentes etapas que conforman la hidrogenación del C8 catalizada por Pt/Al₂O₃ en función de la temperatura de operación según el modelo B.*

	120°C	160°C	180°C	220°C
k1	0.0103	0.0121	0.0137	0.0146
k2	0.0047	0.0078	0.0151	0.0158
k3	0.007	0.0051	0.0005	0.0002
k4	0.0001	0.0003	0.0015	0.0031
k5	0.0014	0.0070	0.0150	0.0402
r ²	0.99	0.96	0.96	0.92

Además de los coeficientes de regresión, la bondad de cada mecanismo se puede comprobar comparando los datos experimentales con los obtenidos por ajuste, tal y como muestra, a modo de ejemplo, en la Fig. 8.24.

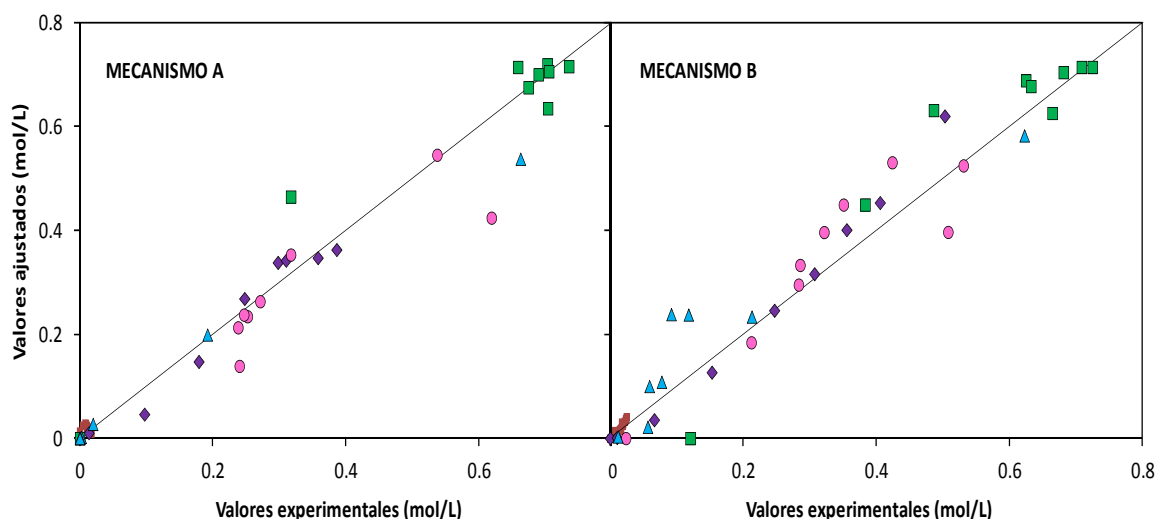


Fig 8.24: Comparación de los correlación entre los datos experimentales y los obtenidos por ajuste cinético con ambos mecanismos para la reacción catalizada por Pt/Al₂O₃ a 220 °C.

Con este catalizador, las diferencias entre ambos modelos son menos evidentes, debido a la facilidad del platino para hidrogenar, indistintamente, insaturaciones cíclicas o alifáticas. A pesar de ello, al igual que con el paladio, el modelo B ofrece un mejor ajuste con los datos experimentales.

Los datos cinéticos obtenidos a diferentes temperaturas facilitan un ajuste según el modelo de Arrhenius con el que se puede obtener los valores de la energía de activación y el factor pre-exponencial (K_0) de cada etapa del proceso. En la Fig. 8.25 se muestran los ajustes de las constantes según ambos métodos, mientras que los valores de estos parámetros se detallan en la Tabla 8.16.

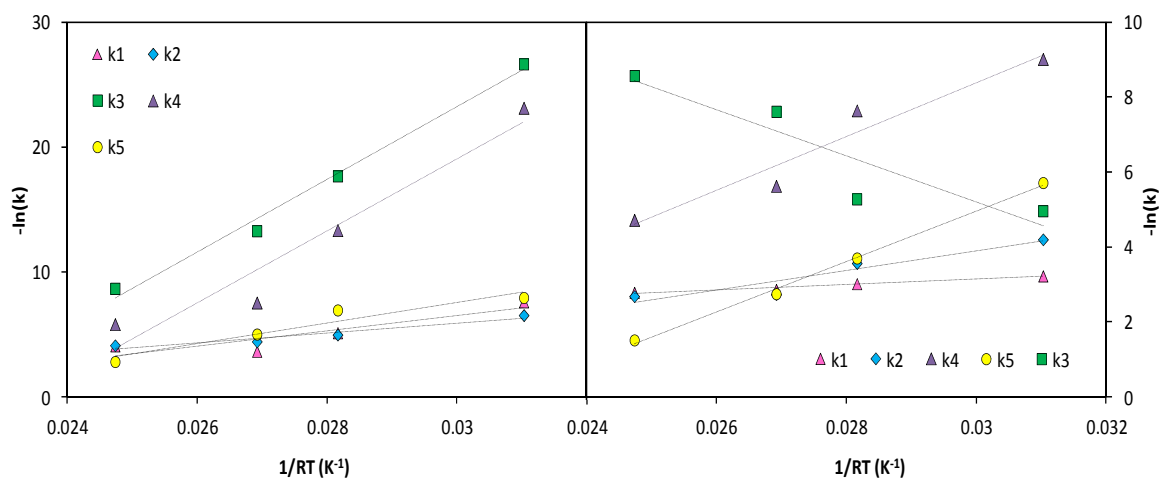


Fig 8.25: Evolución de las constantes cinéticas con la temperatura según modelo Arrhenius aplicado sobre: (a) mecanismo A; (b) mecanismo B.

Tabla 8.16: Valores de las energías de activación y factores pre-exponenciales para cada etapa de la hidrogenación de C8 catalizada con Pt/Al₂O₃ según ambos modelos estudiados

		MODELO A	MODELO B
k1	Ea (kJ/mol)	5.0	0.48
	K ₀ (min ⁻¹)	9·10 ⁻⁶	15.9
k2	Ea (kJ/mol)	3.3	1.73
	K ₀ (min ⁻¹)	3·10 ⁻³	0.33
k3	Ea (kJ/mol)	24.1	5.10
	K ₀ (min ⁻¹)	2·10 ⁻¹⁸	2·10 ⁻¹⁰
k4	Ea (kJ/mol)	23.9	4.77
	K ₀ (min ⁻¹)	7·10 ⁻³⁰	2·10 ⁻⁴
k5	Ea (kJ/mol)	6.9	4.78
	K ₀ (min ⁻¹)	3·10 ⁻⁸	4·10 ⁻⁵

Los valores de energías de activación obtenidos por ambos métodos están en concordancia con los encontrados en la bibliografía referentes a reacciones de hidrogenación de aldehídos en fase líquida [Wang et al., 2005; Sitthisa et al., 2011], si bien son ligeramente inferiores. La comparación directa no es posible ya que no se han encontrado referencias de la hidrogenación de este compuesto.

8.7. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR EN LA HIDROGENACIÓN DEL C8 COMERCIAL

Para discernir cuál de los métodos de preparación y cuál de los precursores es el óptimo, se llevó a cabo la hidrogenación del C8 comercial en las mismas condiciones que las reacciones anteriores. En la siguiente figura se muestran las selectividades finales a cada uno de los intermedios involucrados en el proceso. No se muestran los perfiles de reacción porque son iguales a los obtenidos con los catalizadores comerciales de alúmina.

Las reacciones se llevaron a cabo a 220°C, ya que en los resultados con los catalizadores de alúmina se obtuvieron los mejores resultados a esta temperatura. La duración de la reacción se amplió a 24 horas, ya que los perfiles obtenidos anteriormente no alcanzaban el estado estacionario, por lo que mayor tiempo de reacción puede permitir alcanzar mayor selectividad del octano.

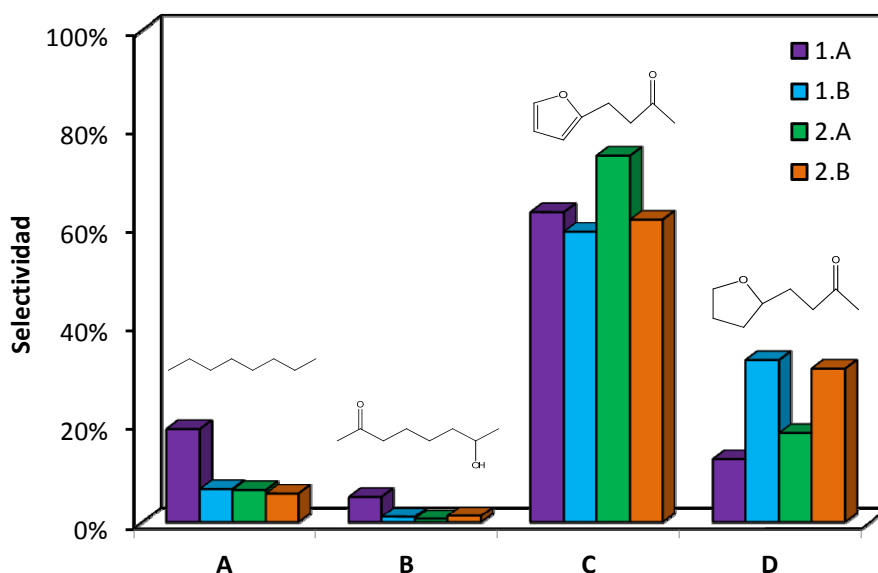


Fig. 8.26: Selectividades obtenidas con los catalizadores 1% Pt/ZSM-5 tras 24 horas de hidrogenación del C8

Tal y como muestran los resultados de la Fig.8.26, en todos los casos el intermedio lineal con grupos oxigenados (intermedio "B") es prácticamente inexistente, demostrando que la deshidratación/hidrogenación de la última etapa es un proceso rápido. Los resultados son muy parecidos en todos los casos, predominando el intermedio etiquetado como "C", primer paso de la reacción en el que sólo se ha hidrogenado el doble enlace de la cadena lateral. En cuanto al producto de interés (octano lineal) destaca una gran diferencia entre el catalizador 1.A y el resto. Sólo este catalizador alcanza una selectividad del 20%, mientras que los otros tres no superan el 7%.

En todos los casos la conversión del C8 alcanzó valores superiores al 95% tras las dos primeras horas, con valores finales de 96.8%, 98.9%, 99.3% y 98.3% para los catalizadores 1.A, 1.B, 2.A y 2.B, respectivamente. Asimismo, los balances al carbono finales superan el 85% con todos los materiales (85.4, 86.2, 89.1 y 86.7 % para los catalizadores 1.A, 2.A, 1.B y 2.B, respectivamente).

La diferencia de comportamientos puede ser atribuida a la diferente acidez de este catalizador. Como se observó en los análisis de TPD-NH₃, este material mostraba una elevada concentración de centros ácidos débiles (que podrían favorecer esta reacción) y, por el contrario, es el que menor concentración de centros medios y fuertes. Estos centros, a tenor de los resultados, parecen estabilizar intermedios parcialmente hidrogenados, principalmente el compuesto etiquetado como “D”, de forma que se dificulta la hidrogenación total.

A pesar de mostrar mejores resultados, la selectividad alcanzada con el catalizador 1.A es menor que la obtenida con el catalizador Pt/Al₂O₃. Los catalizadores comparados no tienen la misma cantidad de centros activos expuestos, por lo que los resultados pueden estar condicionados por el número de átomos de platino, más que por la mayor o menor actividad de los mismos. Para facilitar la comparación, en la Tabla 8.17 se muestran los diferentes resultados obtenidos por unidad de metal expuesto, según la fórmula:

$$[C8]_{\text{norm}} = \frac{[C8]}{m_{\text{cat}} \cdot \frac{\% \text{ metal}}{100} \cdot \frac{\text{Dispersión}}{100}} \quad \text{Ec. 8.1}$$

Tabla 8.17: Resultados de C8 final normalizados obtenidos en función de los catalizadores

	Pt/Al ₂ O ₃	1.A	1.B	2.A	2.B
[C8] normalizado	0.43	0.21	0.10	0.09	0.12

Los resultados obtenidos siguen mostrando el doble de actividad del catalizador sobre alúmina respecto al mejor de los catalizadores zeolíticos. Las diferencias entre los distintos catalizadores de ZSM-5 se suavizan normalizando los resultados de concentración de octano.

En función de los resultados, se pueden concluir tres posibles causas de que los catalizadores soportados sobre ZSM-5 no mejoren los resultados obtenidos con la alúmina:

1. El factor determinante de la actividad sea el tamaño de poro, sensiblemente mayor en los catalizadores de alúmina que en la zeolita. De esta forma, las zeolitas estarían actuando como tamices moleculares y la reacción estaría limitada por la dificultad de alcanzar los centros activos localizados en el interior de los poros.
2. Finalmente, puede ser que el factor clave que controle la actividad de esta reacción sea la dispersión metálica. Con las zeolitas el tamaño de cristalita supera los 9 nm, mientras que los catalizadores de alúmina poseen cristalitas de tamaño menor a 4.5 nm.

3. Puede ser que la distribución de la acidez de la alúmina sea más favorable para este proceso que la de este tipo de zeolitas, siendo los centros ácidos más débiles los más importantes para este proceso.

Para determinar cuál de estos factores es el determinante, se llevaron a cabo los siguientes estudios de actividad:

1. Para comprobar si el tamaño de poro o la dispersión son los factores determinantes, se prepararon y probaron materiales basados en otras zeolitas (KL e Y) cuyas diferencias principales respecto a la ZSM-5 es la distribución de los tamaños poros.
2. Para comprobar si en este proceso la acidez es un factor tan determinante, se comprobaron otros materiales con ausencia de acidez, como el carbón activo.
3. Finalmente, se ha estudiado la viabilidad de la reacción sobre catalizadores básicos, concretamente aquéllos materiales con los que mejores resultados se obtuvieron en la fase de condensación, para comprobar la posibilidad de integrar las reacciones de condensación e hidrogenación como un único proceso.

8.8. HIDROGENACIÓN DE C8 SOBRE SOPORTES ÁCIDOS

Los resultados obtenidos tras 24 horas de reacción obtenidos con los catalizadores Pt/KL, Pt/Y, Pt/C.A. (I.S) y Pt/C.A. (I.I.) se muestran en la Fig. 8.27:

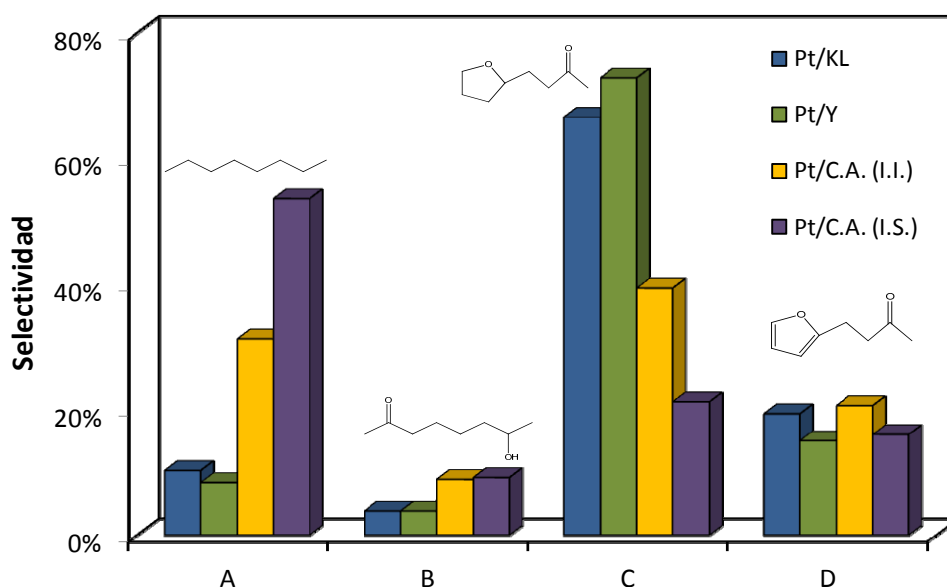


Fig. 8.27: Resultados de hidrogenación del C8 obtenidos con los catalizadores Pt/KL, Pt/Y, Pt/C.A. (I.S) y Pt/C.A. (I.I.)

Los mejores resultados obtenidos con los carbones activos son congruentes con la idea de que la acidez no es un parámetro esencial para esta reacción. Los catalizadores tipo zeolitas probados en este punto poseen una acidez débil, de fortaleza similar a la de la alúmina, pero los resultados obtenidos son sensiblemente menores. Las conversiones obtenidas con estos catalizadores son, en ambos casos, superiores al 95% en menos de dos horas. Consecuentemente, la acidez favorece las primeras etapas del proceso, pero no favorece la ruptura del ciclo, paso esencial para conseguir la hidrogenación total. Los balances al carbono fueron de 68% y 55% para el Pt/KL y Pt/Y, respectivamente. Estos pobres resultados indican una importante adsorción de compuestos sobre la superficie del catalizador, hecho que puede bloquear parcialmente los centros ácidos y las partículas de platino, impidiendo un mayor desarrollo de la reacción.

Por el contrario, al utilizar carbones activos como soporte del catalizador las selectividades al octano lineal mejoran considerablemente, especialmente en el caso del catalizador preparado por impregnación seca, catalizador con el que se obtiene más de un 53% de producto final. Con estos dos catalizadores la conversión del furfurildeneacetona (C8 condensado) continúa siendo mayor del 95% en las primeras horas, y el balance al carbono desciende hasta valores próximos a un 55%. Estos resultados indican una muy elevada adsorción sobre la superficie catalítica. Este hecho ha sido recogido en numerosas ocasiones en la bibliografía, siendo su capacidad adsorbente uno de las propiedades que más influye en su utilidad industrial [Davini, 1994]. Por el contrario, los balances al carbono finales obtenidos con los catalizadores de soporte zeolítico superan, en ambos casos, el 75%.

Para poder hacer un análisis independiente del balance al carbono, los resultados en términos de concentración final de octano lineal normalizados por unidad de partícula de platino se muestran en la Tabla 8.18.

Tabla 8.18: *Resultados de hidrogenación de C8 en términos de concentración de C8 normalizada en función del catalizador utilizado*

	Pt/KL	Pt/Y	Pt/C.A. (I.S.)	Pt/C.A. (I.I.)
[C8] normalizado	0.13	0.37	0.11	0.50

Analizando los resultados en estos términos, el orden de los catalizadores varía. El catalizador Pt/Y, que mostraba muy baja selectividad, tiene una concentración normalizada de octano muy próxima a la obtenida con el Pt/Al₂O₃ (catalizador de referencia) y el Pt/C.A. (I.I.) supera

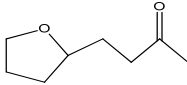
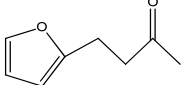
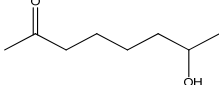
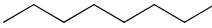
considerablemente el resultado obtenido con la alúmina, reflejando los mejores resultados hasta el momento. La gran diferencia observada entre los dos catalizadores basados en carbón activo se puede justificar por la diferente distribución de la acidez. La presencia de centros ácidos demasiado fuertes parece ser contraproducente para este proceso.

8.8.1. ESTUDIO DE LA REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR Pt/CA (II)

Teniendo en cuenta los buenos resultados en términos de selectividad al octano obtenidos con el Pt/CA (II), pero el considerable descenso en el balance al carbono, se han llevado a cabo un segundo y tercer ciclo de reacción. Con ello se pretende poder identificar este material como el óptimo para esta reacción (en el caso de que las selectividades y balances al carbono se mantengan) o descartarlo por su considerable pérdida de actividad.

Para llevar a cabo estos experimentos el proceso ha sido análogo a los estudios de estabilidad de las otras fases: se filtra la disolución final tras 24 horas de reacción y el catalizador filtrado y lavado es introducido en un nuevo ciclo sin ningún tipo de regeneración. Se recalculan las concentraciones y volúmenes para mantener las condiciones iniciales equiparables. Los resultados finales, tras un segundo y tercer ciclo, se muestran en la Tabla 8.19. A modo de comparación se muestran también los resultados de un segundo ciclo con el catalizador Pt/Al₂O₃, material inorgánico con el que mejores resultados se obtuvieron.

Tabla 8.19: Comparación de las selectividades finales obtenidas en la hidrogenación del C8 tras varios ciclos de reacción catalizada por Pt/CA (II) y Pt/Al₂O₃. Entre paréntesis se indica el ciclo.

CATALIZADOR	SELECTIVIDAD			
				
Pt/CA (II) (1)	16.0 %	21.2 %	9.2 %	53.6 %
Pt/CA (II) (2)	61.3 %	19.2 %	0.7 %	28.9 %
Pt/CA (II) (3)	55.4 %	19.6 %	0.4 %	27.4 %
Pt/Al ₂ O ₃ (1)	22.5 %	32.1 %	3.5 %	36.2 %
Pt/Al ₂ O ₃ (2)	29.6 %	34.0 %	5.4 %	19.7 %

Tal y como muestran los resultados, en ambos catalizadores se produce un descenso en la selectividad al octano de, aproximadamente, un 50 % en el segundo ciclo. En el caso del carbón activo se observa un notable aumento en el último intermedio que mantiene la estructura cíclica siendo, por tanto, esta etapa la más afectada por la desactivación del catalizador. Por el contrario, la distribución de selectividades en el catalizador inorgánico mantiene tendencias muy similares a las del primer ciclo.

Respecto al balance al carbono existe una gran diferencia en el comportamiento de estos dos catalizadores. Tras el segundo ciclo, el balance al carbono del catalizador de carbón activo representaba un 53.8 %, lo cual es un descenso de menos de un 5 % respecto al valor del primer ciclo. Por el contrario, el balance al carbono con el catalizador de alúmina desciende hasta un 73.1 %. Este valor, si bien en cifras absolutas es superior al del carbón activo, implica un descenso de, aproximadamente, un 15 % respecto al primer ciclo. Estos resultados sugieren que el carbón activo es más estable ante ciclos sucesivos. Esta hipótesis ha sido comprobada con un tercer ciclo, en el que se mantienen prácticamente invariables las selectividades de todos los productos, con un cambio mínimo en el balance al carbono (51 %). Se puede considerar, por tanto, que el catalizador Pt/CA (II) presenta mejor reciclabilidad que el preparado a partir de alúmina.

Los resultados de actividad obtenidos pueden justificarse con las variaciones en las propiedades estructurales. La caracterización de los catalizadores usados mediante fisorción de N₂ revelaron una pérdida de superficie específica de un 28 % en el caso del Pt/Al₂O₃ (83.7 m²/g con el catalizador usado frente a los 116 m²/g iniciales). Este descenso era de, aproximadamente, un 43 % (515 m²/g con el catalizador usado frente a los 896 m²/g del catalizador fresco). Estos resultados son congruentes con el peor balance al carbono obtenido con el material carbonoso en el primer ciclo. Sin embargo, comparando los descensos en el volumen de poros se explica la mejor actividad del carbón activo en los segundos ciclos. El volumen de poros del catalizador de alúmina desciende considerablemente (desde 0.49 cm³/g a 0.39 cm³/g) mientras que el del carbón activo permanece prácticamente inalterable, manteniendo una mayor proporción de centros activos accesibles a los reactivos (desde 0.17 cm³/g a 0.16 cm³/g).

8.9. ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN SOBRE MATERIALES BÁSICOS

Considerando los resultados anteriores, en los que se concluye que la acidez no es el factor más determinante para obtener una hidrogenación completa de este aducto, es susceptible el estudio del efecto de integrar el platino sobre los catalizadores básicos que mejores resultados han ofrecido en la fase de condensación. En la bibliografía consultada sobre la integración de estos procesos se considera el paladio como metal activo para la hidrogenación. [Barrett et al., 2006] En las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción, no se obtiene el aducto lineal en cantidades cuantificables, obteniendo mayoritariamente los intermedios en los que se mantiene el ciclo intacto. Por tanto, el estudio de la hidrogenación sobre estos materiales puede presentarse como una alternativa más favorable.

En estas reacciones hay que considerar que, además de la hidrogenación, la presencia de centros básicos puede influir modificando los mecanismos de reacción, introduciendo condensaciones u otras reacciones secundarias no deseadas.

Los catalizadores estudiados son el MgZr (óxido mixto con el que mejores resultados se obtuvieron) y el MgZr/HSAG500 (óxido soportado con el que se optimizan las selectividades de C8 y C13 condensados). Además, se estudia el efecto de impregnar el platino directamente sobre el grafito, para diferenciar el efecto del soporte del óxido. Los perfiles obtenidos se muestran en la Fig. 8.28.

Como se puede observar, en los tres casos los perfiles obtenidos se corresponden con el mismo mecanismo de reacción que anteriormente, por lo que se puede considerar que el C8 aislado (sin presencia de furfural en el medio) no reacciona con los centros básicos presentes en este catalizador. En capítulos anteriores se había estudiado la retroaldolización en cada una de las etapas y los resultados indicaban que, sin alcanzar porcentajes muy relevantes, en cierto grado se produce la descomposición del C8 en acetona y furfural. La ausencia de estos compuestos en el análisis de estas muestras denota que las primeras etapas de la reacción ocurren más rápido, impidiendo que actúen los centros básicos.

Las conversiones alcanzan el 100% en todos los casos, como se puede observar en las figuras, y los balances al carbono tienen valores mayores que los alcanzados con las zeolitas y los carbones activos, indicando una menor influencia de los procesos de adsorción. Los valores del balance al carbono tras 24 horas fueron 74%, 82% y 92% para los catalizadores Pt/MgZr, Pt/HSAG500 y Pt/MgZr/HSAG500, respectivamente.

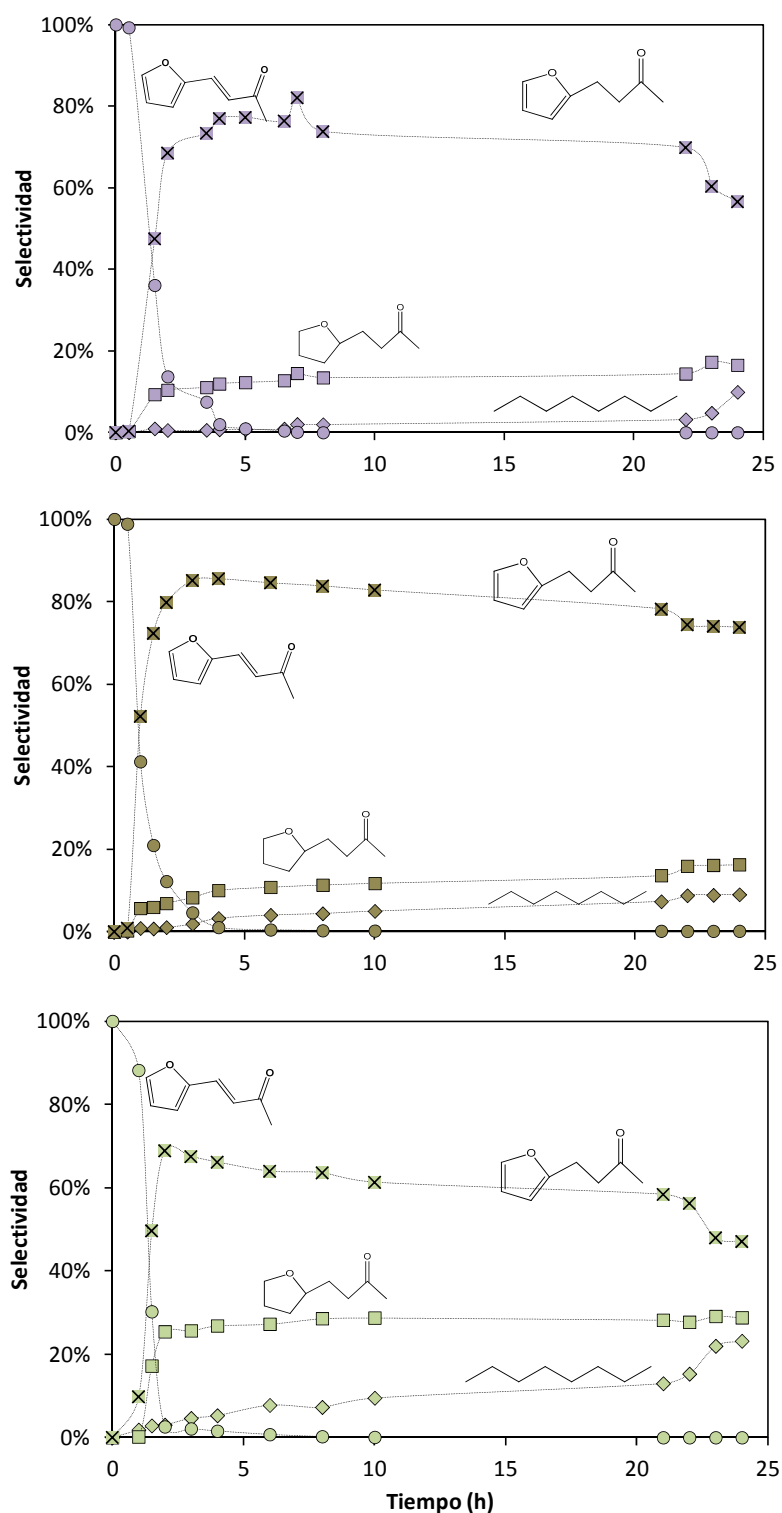


Fig. 8.28: Perfiles de selectividad de los diferentes intermedios obtenidos en la hidrogenación de C8 catalizada por: (a) Pt/MgZr; (b) Pt/HSAG500; (c) Pt/MgZr/HSAG500.

Para facilitar la comparación de los resultados finales, en la figura 8.29 se comparan los resultados finales, tal y como se realizó en los casos anteriores:

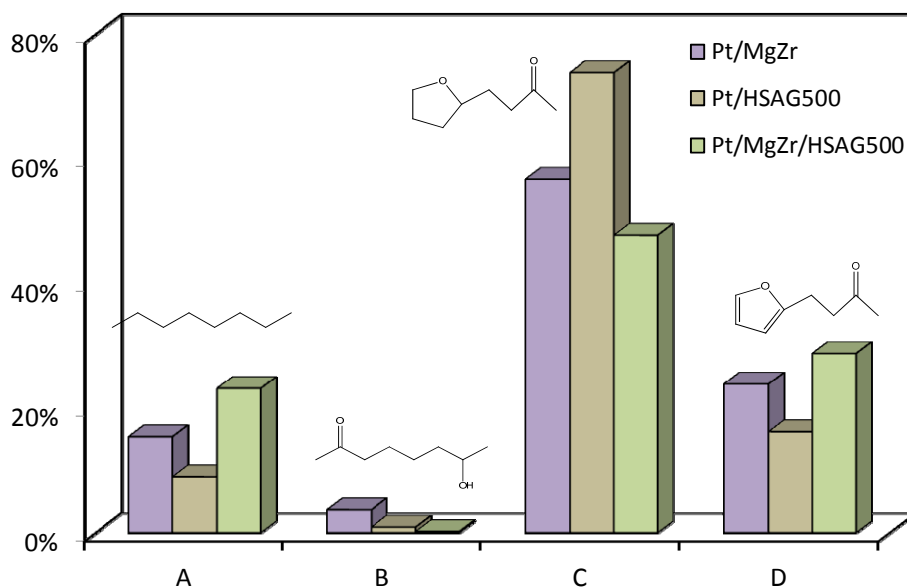


Fig. 8.29: Valores finales alcanzados en la hidrogenación de C8 con diferentes catalizadores básicos

Al igual que ocurría en la condensación, los resultados obtenidos con el catalizador soportado mejoran. Dado que se ha descartado el efecto de los centros básicos, la dispersión de las fases activas se sitúa como uno de los factores determinantes. A este hecho hay que añadir que los mejores resultados se han obtenido con el catalizador cuya acidez es más débil (al igual que ocurría con el resto de materiales). Consecuentemente, se puede considerar que los centros ácidos más fuertes o un exceso de acidez dificultan la formación del octano, catalizando reacciones de hidrólisis que dan lugar a moléculas de menos de ocho átomos de carbono. La presencia de centros básicos hace que estas moléculas rotas puedan sufrir diferentes condensaciones, dando lugar a una gran familia de compuestos de pequeño peso molecular no incluidas en la discusión debido a su dificultad para ser identificadas con precisión.

8.10. HIDROGENACIÓN DEL C13 COMERCIAL

En base a los resultados obtenidos en la hidrogenación del C8, el estudio de la hidrogenación del segundo aducto de condensación se realizó únicamente con los catalizadores que mejores resultados ofrecieron para el C8. Los catalizadores utilizados fueron, por tanto:

- ✓ 0.5% Pt/Al₂O₃

- ✓ 1% Pt/C.A. (II)
- ✓ 1% Pt/MgZr/HSAG500

8.10.1. METODOLOGÍA DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

El estudio de la hidrogenación del C13 hizo necesario un nuevo cambio de disolvente ya que, en este caso, la solubilidad del compuesto en hexano no era suficiente para garantizar la exactitud de los datos obtenidos en los análisis. En este caso, tras probar diferentes disolventes, se optó por la acetona. Esta elección, además de la buena solubilidad, se basó en razones económicas (es uno de los disolventes universales de menor coste) y en el hecho de que no introducía ningún compuesto nuevo en el mecanismo general (la acetona es uno de los reactivos de la fase de condensación).

Las reacciones se llevaron a cabo en las mismas condiciones de temperatura y presión estudiadas en la hidrogenación del C13 y con la misma carga del reactor. De igual forma, las muestras extraídas a los diferentes tiempos de reacción fueron analizadas directamente mediante GC-FID. La identificación de los distintos intermedios se llevó a cabo en un GC-MS. Debido a que estos compuestos no se encuentran en las bibliotecas tradicionales de compuestos químicos (excepto el tridecano), fue necesaria una comparación de los espectros de masas obtenidos con los fragmentos teóricos que surgirían de cada intermedio posible (siguiendo los mecanismos teóricos de hidrogenación y deshidratación de compuestos orgánicos). La identificación dio lugar a los resultados mostrados en las Fig. 8.30-8.31.

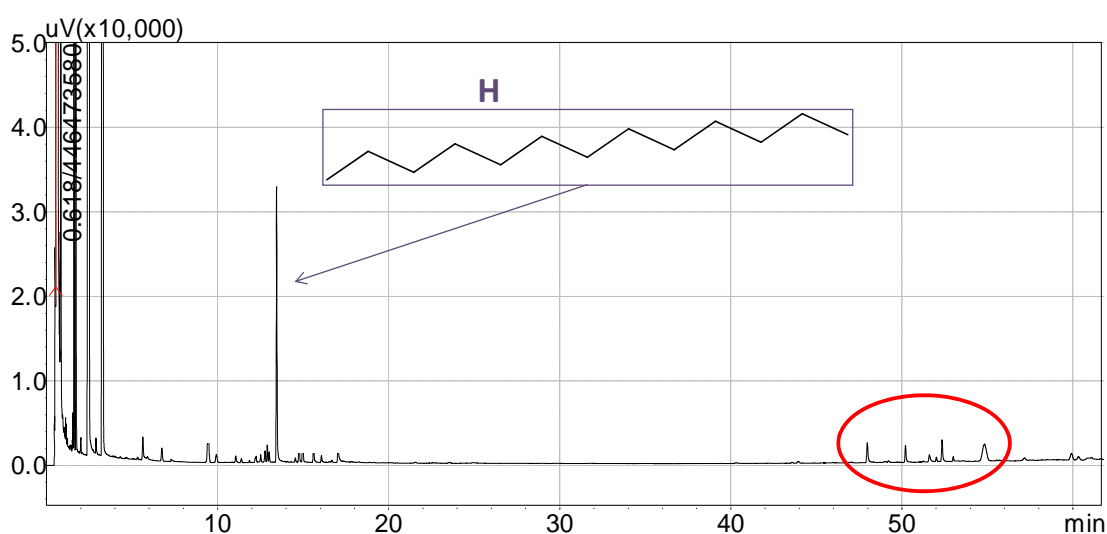


Fig. 8.30: Cromatograma obtenido en el análisis de la disolución de reacción tras 16 horas de hidrogenación del C13 comercial a 220 °C catalizado con 0.5% Pt/Al₂O₃

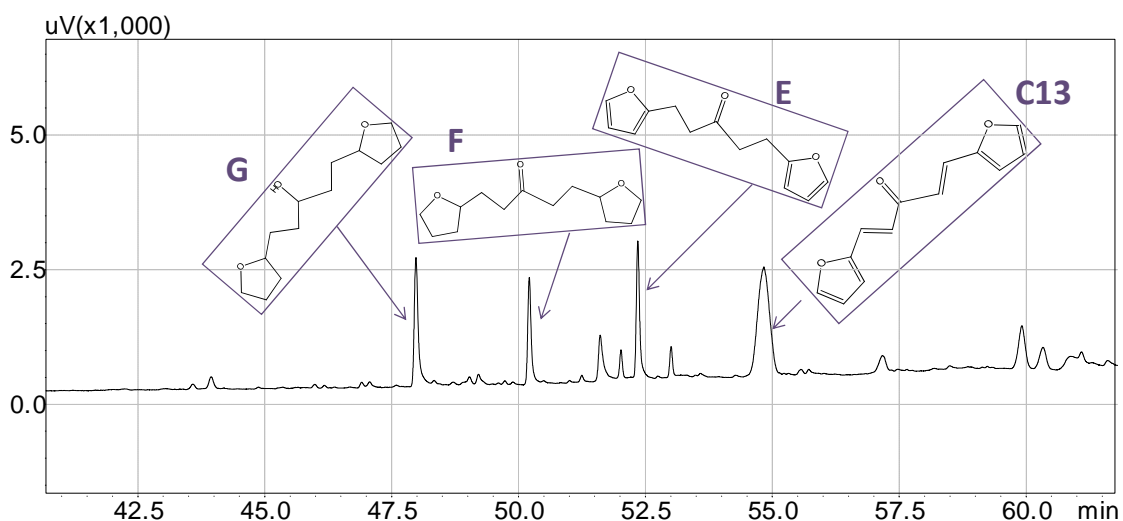


Fig. 8.31: Ampliación de la zona señalada en la figura 8.30: cromatograma obtenido en el análisis de la disolución de reacción tras 16 horas de hidrogenación del C13 comercial a 220 °C catalizado con 0.5% Pt/Al₂O₃.

8.10.2. RESULTADOS DE ACTIVIDAD

En la Fig. 8.32 se comparan los resultados finales tras 24 horas de reacción. Se identifican los diferentes intermedios de acuerdo a la notación de la Fig. 8.31, de forma que el objetivo es maximizar la obtención del compuesto "H" (el tridecano).

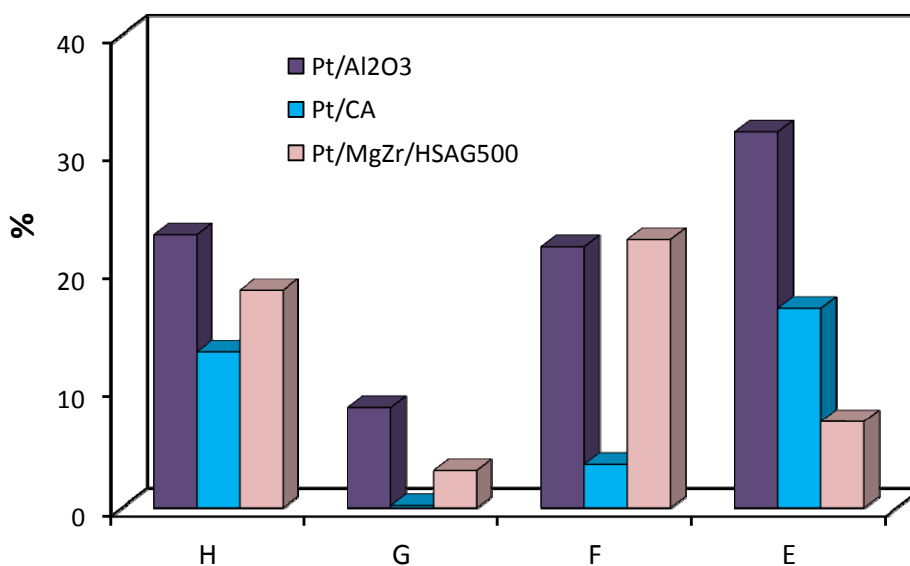


Fig. 8.32: Resultados obtenidos tras 24 horas de hidrogenación del C13 a 220 °C y 55 bares de presión utilizando diferentes catalizadores.

Dada la heterogeneidad de los catalizadores, en la Fig. 8.33 se muestran la evolución temporal de todos los intermedios con cada uno de los catalizadores, con la finalidad de poder identificar posibles mecanismos de reacción diferentes.

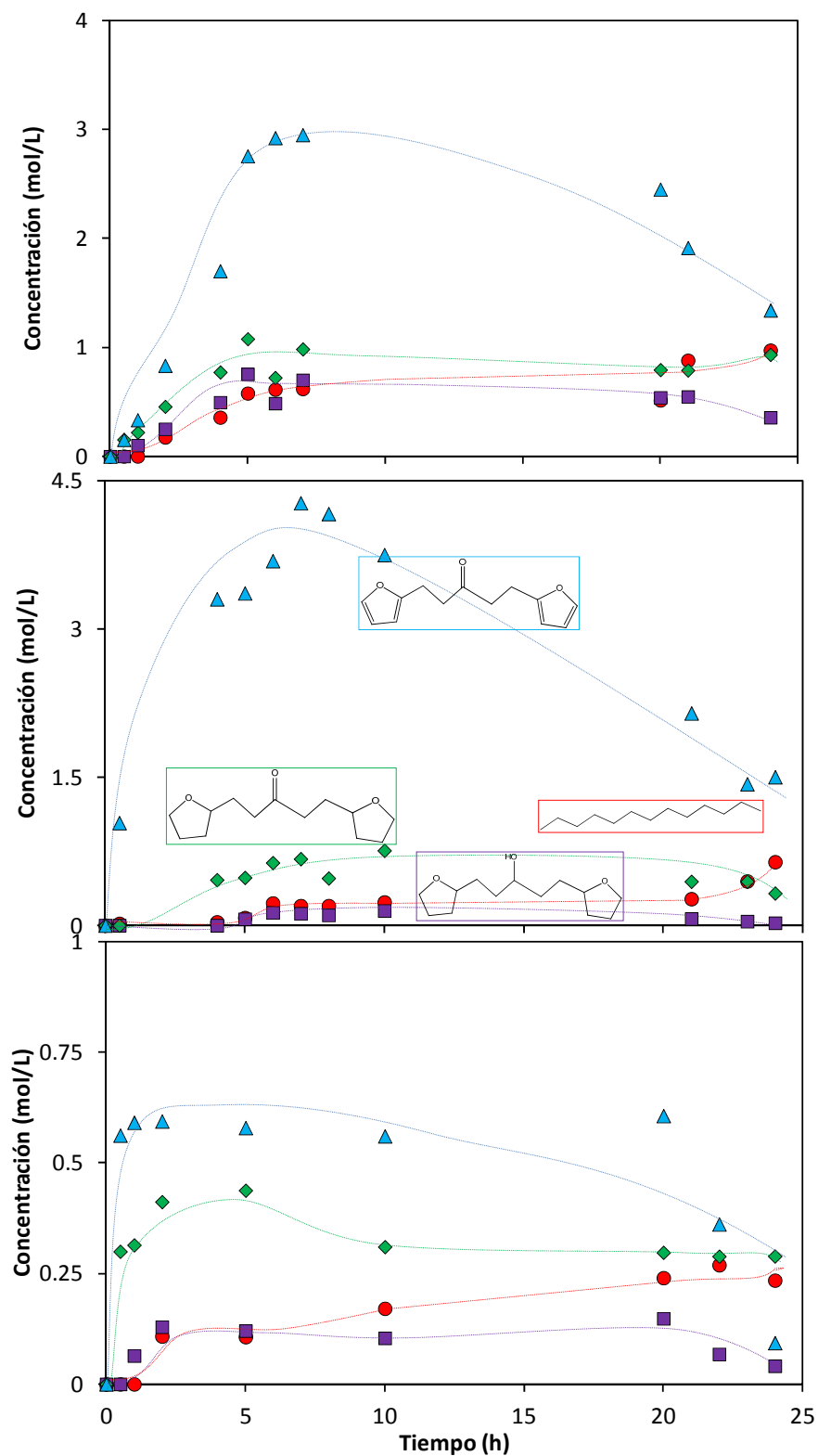


Fig. 8.33: Perfiles obtenidos en la hidrogenación del C13 a 220 °C utilizando (a) Pt/Al₂O₃; (b) Pt/CA; (c) Pt/MgZr/HSAG500 como catalizador.

En estos perfiles no se incluyen posibles subproductos formados por reacciones secundarias pero que no tienen relación con la hidrogenación del producto de interés. Estos compuestos se estudiarán de forma independiente.

Los dos catalizadores de propiedades ácidas tienen unos perfiles muy similares y no se han detectado cantidades significativas de subproductos. Además, en estos dos casos, prácticamente no se produce ruptura de la molécula del C13, por lo que no aparecen señales correspondientes al C8 (ni condensado ni hidrogenado) ni al furfural o alguno de sus derivados.

En el caso del catalizador Pt/MgZr/HSAG500, sí se produce la ruptura de la molécula, detectándose en pequeñas cantidades compuestos derivados de la hidrogenación parcial del C8 y del furfural. Esta concentración aumenta con el tiempo, llegando a alcanzar un 30% del balance al carbono final.

Con los catalizadores Pt/Al₂O₃ y Pt/CA se obtienen conversiones del 100% del reactivo en menos de dos horas; por el contrario, el catalizador básico necesita más de 10 horas para la completa desaparición del C13 condensado. En cuanto a los balances al carbono, los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt/MgZr/HSAG500 mantienen valores por encima del 85 % (85.4 y 86.8 %, respectivamente). Por el contrario, la adsorción sobre el catalizador de Pt/CA es muy importante y el balance al carbono desciende hasta valores del 35.8 %.

Teniendo en cuenta que los catalizadores utilizados tienen diferente carga metálica, para una correcta comparación de los resultados obtenidos se hace necesario el cálculo de las concentraciones de tridecano normalizadas por unidad de metal expuesto. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.20.

Tabla 8.20: Resultados de C13 final normalizados obtenidos en función de los catalizadores

	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/CA	Pt/MgZr/HSAG500
[C13] normalizado	11.6	0.81	0.41

Al igual que ocurría con la hidrogenación del C8, los mejores resultados se obtienen con el Pt/Al₂O₃, a pesar de ser el catalizador de menor carga metálica. Por tanto, la distribución de acidez de este material se muestra como la óptima para la hidrogenación de ambos compuestos. La dispersión metálica es un factor también determinante, de forma que una mayor dispersión de las partículas crea un mayor número de centros accesibles al reactivo, por lo que compensa la mayor o menor carga metálica.

También se obtienen buenos resultados (en términos de selectividad) con el catalizador Pt/CA. Sin embargo, la gran desventaja de este catalizador, al igual que ocurría en la hidrogenación del C8, está relacionada con la gran capacidad de adsorción de este soporte. Si bien no se han identificado subproductos procedentes de reacciones secundarias, el balance al carbono desciende hasta valores menores de un 30%, indicando que una gran cantidad de los productos o del reactivo no son detectados en la fase líquida por encontrarse adsorbido sobre la superficie catalítica. Este hecho puede falsear los resultados obtenidos y limitar la actividad del catalizador por bloqueo parcial o total de los centros activos.

8.10.3. MECANISMO Y CINÉTICA DE HIDROGENACIÓN DEL C13

Según los perfiles obtenidos, se puede considerar que la distinta naturaleza de los catalizadores no modifica el mecanismo de reacción (al igual que ocurría en la hidrogenación del C8), pudiéndose definir un mecanismo de reacción compuesto por cuatro reacciones en serie en las que se forma primero el intermedio que sólo tiene hidrogenadas las insaturaciones alifáticas. En general, este intermedio se mantiene como mayoritario durante todo el proceso de reacción, aunque experimenta un considerable descenso tras las primeras seis horas de reacción. Este descenso está motivado por la formación del intermedio que, manteniendo las estructuras cíclicas, tienen todos los dobles enlaces C=C hidrogenados. Este intermedio no tiene un perfil tan pronunciado como el anterior. El intermedio previo a la hidrogenación total nunca alcanza una selectividad superior al 5%, por lo que se trata de un intervalo inestable que rápidamente sufre reacciones de deshidratación e hidrogenación para dar lugar al tridecano lineal. El mecanismo propuesto (Fig. 8.34), por tanto, sugiere un comportamiento paralelo al de la hidrogenación del C8, lo cual es lógico dada la simetría de la molécula.

A partir de los resultados de estos perfiles y el mecanismo propuesto se realizó un ajuste cinético suponiendo reacciones en serie de primer orden respecto al intermedio que se hidrogena y de orden cero respecto al hidrógeno, por encontrarse en gran exceso. Los datos obtenidos mediante el software SCIENTIST permiten calcular los valores de las constantes cinéticas que se muestran en la Tabla 8.21.

Las constantes cinéticas (expresadas en min⁻¹) se ordenan siguiendo el esquema del mecanismo de reacción propuesto, de forma que la k1 representa la primera hidrogenación parcial del C8 condensado y la k4 representa la última etapa para obtener el tridecano lineal.

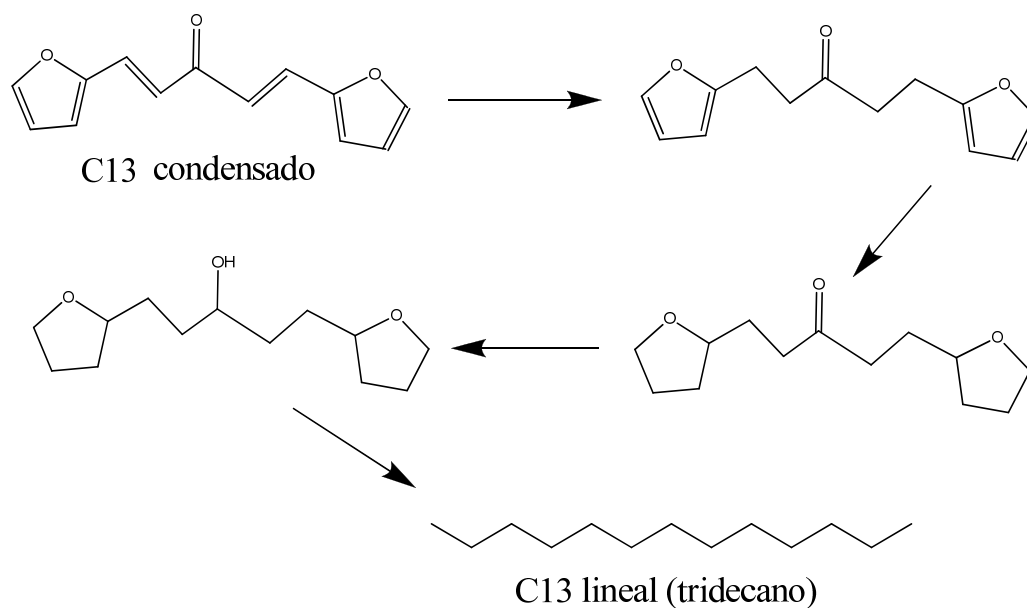


Fig. 8.34: Esquema de reacción de hidrogenación-deshidratación-hidrogenación del C13

Tabla 8.21: Valores de las constantes cinéticas (min^{-1}) para las diferentes etapas que conforman la hidrogenación del C13 a 220 °C en función del catalizador.

	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/C.A. (II)	Pt/MgZr/HSAG500
k1	0.531	0.258	0.034
k2	0.052	0.066	0.077
k3	0.099	0.115	0.070
k4	0.131	0.111	$3.4 \cdot 10^{-11}$
r ²	0.88	0.87	0.78

8.11. INTEGRACIÓN DE LOS PROCESO DE CONDENSACIÓN E HIDROGENACIÓN TOTAL EN UN ÚNICO REACTOR

Una vez estudiadas independientemente las reacciones de condensación e hidrogenación, se plantea la posibilidad de integrar ambos procesos en una única etapa. En el capítulo 4 de este trabajo se consideraba esta posibilidad utilizando catalizadores bifuncionales, pero los resultados de actividad eran sensiblemente peores que los obtenidos realizando las etapas individualmente. Se concluyó que la presencia de paladio bloqueaba numerosos centros activos del óxido mixto. En este apartado se estudia la posibilidad de integrar las dos fases

pero utilizando dos catalizadores diferentes. De esta forma se introduce un catalizador activo para la condensación (el MgZr) y uno activo para la hidrogenación (Pt/CA (II)). El catalizador se carga con furfural y acetona pero utilizando hexano como disolvente. De esta forma, en una reacción de 48 horas se mantienen las condiciones de temperatura y presión de la hidrogenación (220 °C y 55 bares de H₂), de tal forma que se puede producir la condensación e hidrogenación simultáneamente.

Con estas condiciones se obtuvieron selectividades al C8 del 36 %, de los que un 12 % se encontraba totalmente hidrogenado y el resto corresponde a los intermedios de reacción. Sin embargo, la selectividad al C13 obtenida es prácticamente nula (menos de un 3 %). Estos resultados son debidos a que el C8 obtenido tras la primera condensación, en estas condiciones de operación, sufre una rápida hidrogenación parcial, de forma que pierden la reactividad y la capacidad de reaccionar nuevamente con el furfural (que también se hidrogena parcialmente) para formar los C13. Esta metodología de trabajo queda, por tanto, descartada como opción para integrar ambos procesos.

8.12. CONCLUSIONES

- ✓ El Pt es el metal que mejores resultados de hidrogenación del C8 ofrece, con selectividades superiores al 36 % a 220 °C y 55 bares de H₂. Para esta reacción, los metales Rh y Ru quedan descartados por su baja capacidad de hidrogenar las insaturaciones cíclicas. Por el contrario, la poca actividad obtenida con el Pd se justifica por la dificultad de atacar a los enlaces C=O.
- ✓ Tras comprobar diferentes propiedades catalíticas se puede concluir que la dispersión metálica tiene un mayor efecto que la acidez total del soporte. De esta forma, se obtuvieron mejores resultados con carbones activos, alcanzando selectividades al octano lineal superiores al 60 %. Por el contrario, las zeolitas probadas como soportes (con diferentes acideces y tamaños de poros) no ofrecieron los resultados esperados.
- ✓ Existe un importante efecto de adsorción de los intermedios de reacción sobre las superficies catalíticas, de forma que los segundos y terceros ciclos se ven afectados por el importante bloqueo de los centros activos producidos por esta adsorción. El Pt/CA ofrece mejores resultados de reusabilidad.
- ✓ La hidrogenación del C8 con los catalizadores soportados sobre alúmina responde a un mecanismo de reacciones en serie-paralelo, todas de primer orden respecto al intermedio que sufre la hidrogenación y de orden cero respecto al H₂ (exceso).
- ✓ La hidrogenación del C13 es más difícil que la del C8, por el mayor número de insaturaciones y su estructura, que permite plegamientos que dificultan la interacción con el centro metálico. Los mejores resultados de hidrogenación de este compuesto se obtuvieron con el catalizador Pt/Al₂O₃. El mecanismo de reacción obtenido es paralelo al de la hidrogenación del C8.

9. CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

The transformation of biomass feedstock into liquid fuels by catalytic aldolization-hydrogenation processes has been studied in this PhD Thesis. The main conclusions of the obtained experimental results are summarized below:

HYDROLYTIC HYDROGENATION OF HEMICELLULOSES: ALDEHYDES OBTAINING

- ✓ Both, mesoporous and microporous catalysts, showed a good activity in the hydrolytic hydrogenation. Acidity favors the hydrolysis, with total conversion of arabinogalactan in less than 2 hours.
- ✓ Bifunctional catalysts (impregnated with Ru) enhance the hydrogenation, obtaining higher alcohol selectivities. On the other hand, more time is needed to the total hydrolysis and they prevent the aldehydes formation and there are more side-products related to the sugar degradation.
- ✓ Higher selectivities to aldehydes (furfural and 5-HMF) were obtaining with the most acidic zeolites in their proton form: H- β -11 and H- β -25.
- ✓ The hydrolytic hydrogenation is strong conditioned by the temperature; in such a way that reaction rate at temperatures lower than 170 °C is so low than it modifies the profiles of all the products involved in this process.
- ✓ A reaction network and a first order kinetic model have been proposed with good correspondence between experimental and theoretic data.

FURFURAL AND ACETONE ALDOL CONDENSATION

OPTIMIZATION OF THE ANALYTIC METHOD

- ✓ Proposed catalysts (Pd/Mg-Zr, Pd/Mg-Al, Pd/Ca-Zr) are active in the furfural and acetone aldol condensation in liquid phase. Catalytic activity is related to the acid and basic active sites distribution. The density and strength of these sites is important to the aldolization. The lowest amount and the weakest basic sites of Pd/Ca-Zr justify its low activity.

- ✓ Higher furfural conversion was obtained with Pd/Mg-Al, whereas both, Pd/Mg-Zr and Pd/Mg-Al, had similar results in product distributions. This fact confirms that the most important sites are the medium-strength (bidentate) basic sites.
- ✓ Analytic method has been modified (choosing a more polar extraction solvent) and it allows the study of the aldol condensation independently of the hydrogenation step.

ALDOL CONDENSATION WITH BASIC HETEROGENEOUS CATALYSTS

- ✓ Inorganic catalysts (mixed oxides) present higher activity than the organic materials (nitrogen doped nanotubes) in the liquid and gas phase aldol condensation.
- ✓ Three different basic mixed oxides (Mg-Zr, Mg-Al, Ca-Zr) have been used as catalyst in the furfural and acetone aldol condensation. The activity of these materials was in the same order as their medium-strength basicity: Mg-Zr > Mg-Al > Ca-Zr. Acetone gas phase self-condensation was studied in order to best know the aldolization mechanism, obtaining the same conclusion.
- ✓ Different initial molar relationships between furfural and acetone have been tested and best results were obtained with 1:1 (ffl:ace) ratio. This means an excess of acetone respect to the stoichiometry for the C13 formation.
- ✓ Homogeneous catalyst has been discarded. Second cycles do not modify the reactant conversions but the C13 selectivity was more affected.
- ✓ Kinetic model has been proposed with reversible reactions and considering a zero order respect to the furfural and a first order for the compounds in which the α -proton abstraction is produced (acetone and C8).

IMPROVEMENT IN THE CATALYTIC PERFORMANCE OF MIXED OXIDES: BIFUNCTIONAL CATALYSTS

- ✓ The palladium impregnation over the mixed oxides implies a decrease in the catalytic activity of these products. This effect is more noticeable in the C13 selectivity and it can be justified by the decrease in the pore volume: these pores have not enough size to facilitate the C5 and C8 adsorption needed for the C13 formation. Pd/Mg-Al is more affected by this effect.
- ✓ The heavy-compounds precipitation is also improved with bifunctional catalysts. The use of H₂ allows combining the aldolization with a partial hydrogenation of condensed products, enhancing the results, mainly in the stability.

- ✓ Bifunctional catalysts are more stable than original mixed oxides under reduction conditions. This means that the active site blockage is the main cause of lost of activity. This blockage mainly occurs for the C13 deposition. The partial hydrogenation of this product prevents this effect.

IMPROVEMENT IN THE CATALYTIC PERFORMANCE OF Mg-Zr: SUPPORTED CATALYSTS

- ✓ Good activity results in the furfural-acetone aldol condensation were obtaining with Mg-Zr supported over mesoporous materials. Supporting the active phase, the amount of basic sites exposed to the reactants increases and, consequently, more interactions can occur, enhancing the activity.
- ✓ The low amount of anchoring points of carbon nanofibers makes difficult the active phase dispersion and bad result were obtained with this catalyst. Concerning to the catalyst preparation, best result were obtained with the co-precipitation method, with a higher and better dispersion.
- ✓ MgZr/HSAG catalysts offer a good conversion in the furfural and acetone aldolization (reaching more than 96% with MgZr/HSAG100) and higher C8 and C13 selectivity that with the bulk material (80 – 90 %). These activities are related to the good active phase dispersion but also to the reactant-support interaction.
- ✓ It is possible to minimize the deactivation caused by the heavy-compounds deposition modifying the morphology of carbonaceous supports.

HYDROGENATION OF THE CONDENSATED ADDUCTS

- ✓ Best results were obtained with Pt (octane selectivities higher than 36 % at 220 °C and 55 bars of H₂). Rh and Ru were discarded because of their low capacity to hydrogen the cyclic C=C. On the other hand, it is difficult to hydrogen the C=O with Pd.
- ✓ Metal dispersion is the most important catalytic parameter and best results were obtained with Pt/CA (more than 63 % of octane). This dispersion is more important than acidity: different zeolites were tested with poorer results.
- ✓ There is an important adsorption over the catalytic surface, making difficult the reusability of these catalysts, mainly in the case of Pt/Al₂O₃ and Pt/CA. The C8 hydrogenation follows a kinetic mechanism of different serial and parallel reactions with a kinetic model of first order.

- ✓ C13 hydrogenation is more difficult than C8 hydrogenation due to the higher number of double bonds and its structure. Best results were obtained with Pt/Al₂O₃. This hydrogenation follows the same kinetic model as the C8 hydrogenation.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. S. **Abelló**, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, "Aldol condensation of campholenic aldehyde and MEK over activated hydrotalcites" *Appl. Catal. B*, 70 (2007) 577-584.
2. B. **Adhikari**, T. Howes, B.R. Bhandari, S. Yamamoto, V. Truong, "Application of a simplified method based on regular regime approach to determine the effective moisture diffusivity of mixture of low molecular weight sugars and maltodextrin during desorption" *J. Food Eng.* 54 (2002) 157-165.
3. J.A. **Alves**, S.P. Bressa, O.M. Martínez, G.F. Barreto "Kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of 1-butyne over a commercial palladium/alumina catalyst" *Chem. Eng. J.* 125 (2007) 131-138.
4. J.A. **Alves**, S.P. Bressa, O.M. Martínez, G.F. Barreto, "Kinetic study of the liquid-phase selective hydrogenation of 1-butyne in presence of 1-butene over a commercial palladium-based catalyst" *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 384-397.
5. J. R. **Anderson**, K. C. Pratt, "Introduction to characterization and testing of catalysts" Ed. Academic Press, 1985.
6. R. B. **Anderson**, "The Fischer-Tropsch Synthesis"; Academic Press: Orlando, FL, 1984.
7. E. **Angelescu**, O.D. Pavel, R. Bîrjega, M. Florea, R. Zavoianu, "The impact of the "memory effect" on the catalytic activity of Mg/Al; Mg,Zn/Al; Mg/Al,Ga hydrotalcite-like compounds used as catalysts for cyclohexene epoxidation" *Appl. Catal. A* 341 (2008) 50-57.
8. M.A. **Aramendía**, V. Boráu, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.A. Navio, J.R. Ruiz, F.J. Urbano "Synthesis and textural-structural characterization of magnesia, magnesia-titania and magnesia-zirconia catalysts" *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 234 (2004) 17-25.
9. F. **Arena**, R. Darío, A. Parmaliana, "A characterization study of the surface acidity of solid catalysts by temperature programmed methods" *Appl. Catal. A* 170 (1998) 127-137.
10. R. **Arrigo**, M. Havecker, S. Wrabetz, R. Blume, M. Lerch, J. McGregor, EPJ Parrot, JA. Zeitler, L.F. Gladden, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, D.S. Su, "Tuning the acid/base properties of nanocarbons by functionalization via amination" *J. Am. Chem. Soc.* 132-28 (2010) 9616-9630.
11. **A.S.P.O.** The Association for the Study of Peak Oil (2004).

12. B. **Bachiller-Baeza**, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos "Role of the residual chlorides in platinum and ruthenium catalysts for the hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes" Appl. Catal. A 192 (2000) 289.
13. L. **Baijun**, L. Lianhai, W. Bingchun, C. Tianxi, K. Iwatani, "Liquid phase selective hydrogenation of furfural on Raney nickel modified by impregnation of salts of heteropolyacids" Appl. Catal. A 171 (1998) 117-122.
14. C.J. **Barrett**, J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, "Single-reactor process for sequential aldol-condensation and hydrogenation of biomass-derived compounds in water" Appl. Catal. B 66 (2006) 111-118.
15. J. S. **Beck**, J. C. vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, "A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates" J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 10834-10843.
16. H.U. **Blaser**, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, M. Studer, "Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis" J. Molec. Catal. A, 173 (2001) 3-18.
17. A. **Brandt**, M.J. Ray, T.Q. To, D.J. Leak, R.J. Murphy, T. Welton, "Ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquid-water mixtures" Green Chem. 13 (2011) 2489-2499.
18. A. V. **Bridgwater**, "Catalysis in thermal biomass conversion" Appl. Catal. A, 116 (1994), 5-47.
19. S. **Brunauer**, L. S. Deming, W. E. Deming, E. J. Teller, "A theory of the van der Waals adsorption of gases" J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 1723-1732.
20. P. **Burg**, P. Frydrych, D. Cagniant, G. Nanse, J. Bimer, A. Jakowska, "The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods" Carbon 40 (2002) 1521-1531.
21. G. **Busca**, "Bases and basic materials in chemical and environmental processes. Liquid versus solid basicity" Chem. Rev., 110 (2010) 2217-2249.
22. M. **Campanati**, S. Franceschini, O. Piccolo, A. Vaccari, A. Zicmanis "Catalytic condensation of aromatic aldehydes with acetone on activated Mg-Al mixed oxides" Catal. Commun. 5 (2004) 145-150.

23. A.S. **Canning**, S.D. Jackson, E. McLeod, E.M. Vass, "Aldol condensation of acetone over CsOH/SiO₂: A mechanistic insight using isotopic labeling" *Appl. Catal. A* 289 (2005) 59-65.
24. D. **Carriazo**, M. del Arco, C. Martin, V. Rives "A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI)." *Appl. Clay Science* 37 (2007) 231-239
25. T.R. **Carlson**, T.P. Vispute, G.W. Huber, "Green gasoline by catalytic fast pyrolysis of solid biomass derived compounds" *ChemSusChem*, 1 (2008) 397-400.
26. D. **Chakraborty**, D. Deva, A. Sharma, N. Verma, "Adsorbents based on carbon microfibers and carbon nanofibers for the removal of phenol and lead from water" *J. Colloid Interf. Sci.* 359 (2011) 228-229.
27. J.N. **Chheda**, G.W. Huber, J.A. Dumesic, "Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals" *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7164-7183.
28. J.N. **Chheda**, J.A. Dumesic, "An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates" *Catal. Today*, 123 (2007-b) 59.
29. V.S. **Chang**, M. Nagwani, M.T. Holtzapple, "Lime pretreatment of crop residues bagasse and wheat straw" *Appl. Biochem. Biotech.* 74 (1998) 135-159.
30. C. **Chang**, X. Ma, P. Peilin, "Kinetic Studies on Wheat Straw Hydrolysis to Levulinic Acid" *J. Chem. Eng.* 17 (2009) 835-839.
31. K.V.R. **Chary**, D. Naresh, V. Vishwanathan, M. Sadakane, W. Ueda, "Vapour phase hydrogenation of phenol over Pd/C catalysts: A relationship between dispersion, metal area and hydrogenation activity" *Catal. Commun.* 8 (2007) 471-477.
32. M.J. **Climent**, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty "Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures" *J. Catal.* 225 (2004) 316-326.
33. A. **Corma**, M.E. Domine, S. Valencia, "Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite" *J. Catal.* 215 (2003) 294-304.

-
34. A. **Corma**, H. García, A. Primo, "Palladium and copper supported on mixed oxides derived from hydrotalcite as reusable solid catalysts for the Sonogashira coupling" *J. Catal.* 241 (2006) 123-131.
35. A. **Cronsted**, Akad. Handb., Stockholm, 18, 120, 1756.
36. M.R. **Cuervo**, E. Asedegbega-Nieto, E. Díaz, s. Ordóñez, A. Vega, A.B. Dongil, I. Rodríguez-Ramos, "Modification of the adsorption properties of high surface area graphites by oxygen functional groups" *Carbon* 46 (2008) 2096-2106.
37. A.K. **Datye**, P.L. Hansen, S. Helveg, Electron Microscopy Techniques. En: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.); Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2^a ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, pp. 895-912 (2008)
38. R.R. **Davda**, J.W. Shaboker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, "A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts" *Appl. Catal. B* 56 (2005) 171-186.
39. P. **Davini** "Molar heat of adsorption on active carbons inclose relation to their surface characteristics" *Carbon* 32 (1994) 349-351.
40. J.I. **Di Cosimo**, V.K. Díez, C.R. Apesteguía, "Base catalysis for the synthesis of α,β -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone" *Appl. Catal. A* 137 (1996) 149-166.
41. J.I. **Di Cosimo**, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, "Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides" *J. Catal.* 178 (1998) 499-510.
42. J.I. **Di Cosimo**, A. Acosta, C.R. Apesteguía "Gas-phase hydrogen transfer reduction of α,β -unsaturated ketones on Mg-based catalysts" *J. Molec. Catal. A* 222 (2004) 87-96.
43. J.I. **Di Cosimo**, A. Acosta, C.R. Apesteguía, "Allylic alcohol synthesis by gas-phase hydrogen transfer reduction of unsaturated ketones" *J. Mol. Catal. A*: 234 (2005) 111-120.
44. E. **Díaz**, S. Ordóñez, A. Vega, J. Coca "Influence of catalyst treatments on the adsorption properties of γ -Al₂O₃ supported Pt, Rh and Ru catalysts" *Microp. Mesop. Mat.* 77 (2005) 245-255.

45. E. **Díaz**, S. Ordóñez, A. Vega, "Adsorption of volatile organic compounds onto carbon nanotubes, carbon nanofibers, and high-surface-area graphites" *J. Colloid Interf. Sci.* 305 (2007) 7-16.
46. E. **Díaz**, S. Ordóñez, R.F. Bueres, E. Asedegbega-Nieto, H. Sastre, "High-surface area graphites as supports for hydrodechlorination catalysts: Tuning support surface chemistry for an optimal performance" *Appl. Catal. B* 99 (2010) 181-190.
47. V.K. **Díez**, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, "Aldol condensation of citral with acetone on MgO and alkali-promoted MgO catalysts" *J. Catal.* 240 (2006) 235-244.
48. O. **Dominguez-Quintero**, S. Martínez, Y. Henríquez, L.D. Ornelas, H. Krentzien, J. Osuna, "Silica supported palladium nanoparticles show remarkable hydrogenation catalytic activity" *J. Mol. Catal. A* 197 (2003) 185-191.
49. S. van **Dommele**, K.P. de Jong, J.H. Bitter, "Nitrogen-containing carbon nanotubes as solid base catalysts" *Chem. Commun.* (2006) 4859-4861.
50. S. van **Dommele**, K.P. de Jong, J.H. Bitter, "Activity of Nitrogen Containing Carbon Nanotubes in Base Catalyzed Knoevenagel Condensation" *Top. Catal.* 52 (2009) 1575-1583.
51. K.M: **Dooley**, A.K. Bhat, C.P. Plaisance, A.D. Roy, "Ketones from acid condensation using supported CeO₂ catalysts: Effect of additives" *Appl. Catal. A* 320 (2007) 122-133.
52. C.A. **Emeis**, "Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts" *J. Catal.* 141 (1993) 347-354.
53. W.L. **Faith**, "Development of the scholler process in the United States" *Ind. Eng. Chem.* 37, 1945, 9-11.
54. H.S. **Fogler**, M.N. Gürmen, (Eds) Pearson, Elements of Chemical Reaction Engineering, Upper saddle River NJ, 2008.
55. V. **Fournier**, P. Marcus, I. Olefjord, "Oxidation of magnesium" *Surf. Interface Anal.*, 34 (2002) 494-497.
56. E. **Furminsky**, "Catalytic hydrodeoxygenation" *Appl. Catal. A.* 199 (2000) 147-190.
57. R. **Gapes**, K.C. Schuster, H. Swoboda, A. Fried, Biomass Energy Environmental, Proc. Eur. Bioenergy Conf. 9th, 3, 1522-1525. Edited by Chartier, Elsevier, Oxford, UK.

58. K.G. **Georgogianni**, A. K. Katsoulidis, P.J. Pomonis, G. Manos, M.G. Kontominas "Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis" Fuel Process. Technol. 90 (2009) 1016-1022.
59. J. **Goldstein** Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer. 2003.
60. M. **Guisnet**, P. Magnoux, "Coking and deactivation of zeolites: Influence of the Pore Structure" Appl. Catal. 54 (1989) 1-27.
61. D. **Gulková**, O. Solková, M. Zdrazil "Preparation of MgO catalytic support in shaped mesoporous high surface area form" Microp. Mesop. Mater. 76 (2004) 137-149.
62. J. **Hájek**, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, D. Yu Murzin, I. Paseka, T. Heikkilä, E. Laine, P. Laukkanen, J. Väyrynen "Ruthenium-modified MCM-41 mesoporous molecular sieve and Y zeolite catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde" Appl. Catal. A 251 (2003) 385-396.
63. J.L. **Hallock**, P. J. Tharakan, C.A.S. Hall, M. Jefferson, W. Wu "Forecasting the limits to the availability and diversity of global conventional oil supply" Energy 29 (2004) 1673-1696.
64. M. **Hashem**, S.M.I. Darwish "Production of bioethanol and associated by-products from potato starch residue stream by *Saccharomyces cerevisiae*" Biomass Bioenerg. 34 (2010) 953-959.
65. R.F. **Heck**, "Palladium Reagents in Organic Synthesis", Academic Press, 1985.
66. R.D. **Hetterley**, R. Mackey, J.T.A. Jones, Y.Z. Khimyak, A.M. Fogg, I.V. Kozhevnikov "One-step conversion of acetone to methyl isobutyl ketone over Pd-mixed oxide catalysts prepared from novel layered double hydroxides" J. Catal 258 (2008) 250-255.
67. I.T. **Horváth**, H. Mehdi, V. Fábos, L. boda, L.T. Mika " γ -Valerolactone - a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals" Green Chem. 10 (2008) 238-242.
68. M. **Hronec**, K. Fulajtarová, "Selective transformation of furfural to cyclopentanone" Catal. Commun. 24 (2012) 100-104.
69. Y.H. **Hu**, E. Ruckenstein "The characterization of a highly effective NiO/MgO solid solution catalyst in the CO₂ reforming of CH₄" Catal. Letters, 43, (1997) 62-71.
70. S. **Hu**, M. Xue, H. Chen, J. Shen "The effect of surface acidic and basic properties on the hydrogenation of aromatic rings over the supported nickel catalysts" Chem. Eng. J. 162 (2010) 371-379.

71. W. **Huang**, H. Li, B. Zhu, Y. Feng, S. Wang, S. Zhang "Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over catalysts prepared via sonochemistry" *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 67-74.
72. G.W. **Huber**, J.N. Chheda, C.J. Barret, J.A. Dumesic "Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates" *Science* 308 (2005) 1446-1450.
73. G.W. **Huber**, J. A. Dumesic "An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery" *Catal. Today* 111 (2006) 119-132.
74. G. W. **Huber**, S. Iborra, A. Corma, "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and Engineering", *Chem. Rev.*, 106 (2006) 4044-4098.
75. E. **Iglesia**, J.E. Baumgartner, Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Ed. Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 993.
76. **Inventario Español de Emisión de Gases Invernadero**, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2011
77. **International Energy Agency**, 2011
78. R.G. **Jackson**, G.M. Foody, C.P. Quine "Characterising windthrown gaps from fine spatial resolution remotely sensed data" *Forest Ecol. Manag.* 135 (1998) 253-260.
79. L. **Jiao**, J. R. Regalbuto "The synthesis of highly dispersed noble and base metals on silica via strong electrostatic adsorption: I. Amorphous silica" *J. Catal.* 260 (2008) 329-341.
80. C. **Jouannin**, I. Dez, A-C. Gaumont, J-M Taulemesse, T. Vincent, E. Guibal "Palladium supported on alginate/ionic liquid highly porous monoliths: Application to 4-nitroaniline hydrogenation" *Appl. Catal. B* 103 (2011) 442-452.
81. M. **Käldström**, N. Kumar, D. Yu. Murzin, "Valorization of cellulose over metal supported mesoporous materials" *Catal. Today* 167 (2011) 91-95.
82. M. **Käldström**, N Kumar, M. Tenho, M. V. Mokeev, Yu. E. Moskalenko, D. Yu Murzin, "Hydrolytic hydrogenation of cellulose and hemicelluloses" *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 869-883.
83. B. **Kaya**, S. Irmak. A. Hesenov, O. Erbatur, C. Erkey "Effect of support materials on supported platinum catalyst prepared using a supercritical fluid deposition technique

- and their catalytic performance for hydrogen-rich gas production from lignocellulosic biomass" *Bioresource Technol.* 123 (2012) 723-726.
84. D.L. **Klass**, *"Biomass for renewable energy, fuels and chemicals"*; Academic Press: San Diego, 1998.
85. M. **Kosmulski**, *Langmuir "Attempt to determine pristine points of zero charge of Nb₂O₅, Ta₂O₅, and HfO₂"* 13 (1997) 6315-6320.
86. A.J. **Koster**, U. Ziese, A. J. Verkleij, A. H. Hansen, K. P. de Jong *"Three-dimensional transmission electron microscopy: A novel imaging and characterization technique with nanometer scale resolution for materials science"* *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 9368-9370.
87. B. **Kusema**, C. Xu, P. Mäki-Arvela, S. Willför, B. Holbom, T. Salmi, D. Yu Murzin *"Kinetics of Acid Hydrolysis of Arabinogalactans"* *Int. J. Chem. React. Eng.* 8 (2010) A44.
88. P. **Kustrowski**, D. Sulkowska, L. Chmielarz, A. Rafalska-Lasocha, B. Dudek, R. Dziembaj *"Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in the aldol condensation of acetone"* *Microp. Mesopor. Mater.* 78 (2005) 11-22.
89. J. **Kuusisto**, A.V. Tokarev, E.V. Murzina, M.U. Roslund, J.P. Mikkola, D. Yu. Murzin, T. Salmi *"From renewable raw materials to high value-added fine chemicals—Catalytic hydrogenation and oxidation of D-lactose"* *Catal. Today* 121 (2007) 92-99.
90. A.O.I.M. **Lashdaf**, M. Krause, M. Lindblad, M. Tiitta, T. Venäläinen *"Behaviour of palladium and ruthenium catalysts on alumina and silica prepared by gas and liquid phase deposition in cinnamaldehyde hydrogenation"* *Appl. Catal. A* 241 (2003) 65-75.
91. M.W. **Lau**, C. Gunawan, B.E. Dale *"The impacts of pretreatment on the fermentability of pretreated lignocellulosic biomass: a comparative evaluation between ammonia fiber expansion and dilute acid pretreatment"* *Biotechnol. Biofuels* 2 (2009).
92. J-W. **Lee**, T.W. Jeffries *"Efficiencies of acid catalysis in the hydrolysis of lignocellulosic biomass over a range of combined severity factors"* *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 5884-5890.
93. M. **León**, E. Díaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux *"Adsorption of CO₂ on hydrotalcite-derived mixed oxides: sorption mechanisms and consequences for adsorption irreversibility"* *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 3663-3671.

94. T. Li, S. Cheng, J.F. Lee, L. Y. Jang "MCM-41 supported Mo/Zr mixed oxides as catalysts in liquid phase condensation of 2-methylfuran with acetone" J. Mol. Catal. A 198 (2003) 139-149.
95. L. Li, Y-M. Li, J. A. Selvan, A. E. Delahoy, R. A. Levy "Correlations between structural properties and performance of microcrystalline silicon solar cells fabricated by conventional RF-PECVD" J. Non-Cryst. Solids, 347 (2004) 106-113.
96. S. Lippert, W. Baumann, K. Thomke "Secondary reactions of the base-catalyzed aldol condensation of acetone" J. Mol. Catal. 69 (1991) 199-214.
97. Y. Liu, L. Wang, Y. Yan "Biodiesel synthesis combining pre-esterification with alkali catalyzed process from rapeseed oil deodorizer distillate" Fuel Process. Technol. 90 (2009) 857-862.
98. M.A.E.C. Ministerio de Asuntos Exteriores y de Cooperación, Bases de la Política Europea, 2008.
99. P. Mäki-Arvela, L-P. tianinen, M. Lindblad, K. Demirkan, N. Kumar, R. Sjöholm, T. Ollonquist, J. Väyrynen, T. Salmi, D. Yu Murzin "Liquid-phase hydrogenation of citral for production of citronellol: catalyst selection" Appl. Catal. A 241 (2003) 271-288.
100. P. Mäki-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi, D. Yu Murzin "Recent progress in synthesis of fine and specialty chemicals from wood and other biomass by heterogeneous catalytic processes" Catal. Rev. 49 (2007) 197-340.
101. P. Mäki-Arvela, T. Salmi, B. Holmbom, S. Willför, D. Yu Murzin "Synthesis of Sugars by Hydrolysis of Hemicelluloses-A Review" Chem. Rev. 111 (2011) 5638-5666.
102. W.L. Marshall, E.U. Franck "Ion product of water substance, 0–1000°C, 1–10,000 bars New International Formulation and its background" J. Phys. Chem. Ref. Data 10 (1981) 295-304.
103. C. Martín, M. Galbe, C.F. Wahlbom, B. Hahn-Hägerdal, L.J. Jönsson "Ethanol production from enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse using recombinant xylose-utilising *Saccharomyces cerevisiae*" Enzyme Microb. Tech. 31 (2002) 274-282.
104. A. Martínez, C. Lopez, E. Perid, A. Corma, Stu. Surf. Sci. Catal.; Cejka, J., Zilkova, N., Nachtigall, P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2005; Vol. 158.
105. T. Masuda, K. Fukada, Y. Fujikata, H. Ikeda, K. Hashimoto "Measurement and prediction of the diffusivity of Y-type zeolite" Chem. Eng. Sci. 51 (1996) 1879-1888.

-
106. A.L. **McKenzie**, C.T. Fisher, R.J. Davis "Investigation of the surface structure and basic properties of calcined hydrotalcites" *J. Catal.* 138 (1992) 547-561.
107. T. A. **Milne**, R. J. Evans, N. Abatzoglou. "Biomass gasifier tars: their nature, formation and conversion" Report N° NREL/TP-570-25357; National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, 1998.
108. P.J. **Morjanoff**, P.P. Gray "Optimization of steam explosion as method for increasing susceptibility of sugarcane bagasse to enzymatic saccharification" *Biotechnol. Bioeng.* 29 (1998) 733-741.
109. N. **Mosier**, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtzapple, M. Landisch "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass" *Bioresource Technology* 96 (2005) 673-686.
110. N.A. **Niels**, H. Meis, J.H. Bitter, K.P. de Jong "Support and Size Effects of Activated Hydrotalcites for Precombustion CO₂ Capture" *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 1229-1235.
111. C. **Noda** Pérez, C. A. Pérez, C.A. Henriques, J.L.F. Monteiro "Hydrotalcites as precursors for Mg,Al-mixed oxides used as catalysts on the aldol condensation of citral with acetone" *Appl. Catal. A* 272 (2004) 229-240.
112. G.A. **Olah**, M. Wai, W.M. Ip "Catalysis by solid superacids .23. Selective condensation of acetone to mesitylene over superacidic nafion-h and comparison with acidic-basic WO₃/Al₂O₃ or ZrO₂/Al₂O₃ catalysts" *New J. Chem.* 12 (1988) 299-301.
113. M.R. **Othman**, N. M. Rasid, W.J.N. Fernando "Effects of thermal treatment on the micro-structures of co-precipitated and sol-gel synthesized (Mg-Al) hydrotalcites" *Microp. Mesop. Mat.* 93 (2006) 23-28.
114. J. **Panpranot**, K. Pattamakomsan, J.G. Goodwin, P. Praserttham "A comparative study of Pd/SiO₂ and Pd/MCM-41 catalysts in liquid-phase hydrogenation" *Catal. Com.* 5 (2004) 583-590.
115. M. **Paulis**, M. Martín, D.B. Soria, A. Díaz, J.A. Odriozola, M. Montes "Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone" *Appl. Catal. A* 180 (1999) 411-420.
116. Y. **Pei**, H. Hu, J. Fang, M. Qiao, W. Dai, K. Fan, H. Li "Liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde over Sn-promoted amorphous Co-B catalysts" *J. Molec. Catal. A* 211 (2004) 243-249.
-

117. M. **Pérez-Cabero**, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz *“Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor”* J. Catal. 215 (2003) 305-316.
118. R.H. **Perry**, Manual del Ingeniero Químico. 6ª Edición, McGraw-Hill (1998).
119. F. **Pinna**, F. Menegazzo, M. Signoretto, P. Canton, G. Fagherazzi, N. Pernicone *“Consecutive hydrogenation of benzaldehyde over Pd catalysts: Influence of supports and sulfur poisoning”* Appl. Catal. A 219 (2001) 195-200.
120. D. **Procházková**, P. Zámstný, M. Bejblová, L. Cervený, J. Cejka *“Hydrodeoxygenation of aldehydes catalyzed by supported palladium catalysts”* Appl. Catal. A 332 (2007) 56-64.
121. V. **Raju**, R. Radhakrishnan, S. Jaenicke, G.K. Chuah *“KF on γ -alumina: An efficient catalyst for the aldol condensation to pseudoionones”* Catal. Today 164 (2011) 139-142.
122. R.S. **Rao**, R.T.K. Baker, M.A. Vannice *“Furfural hydrogenation over carbon-supported copper”* Catal. Lett. 60 (1999) 51-57.
123. W.T. **Reichle** *“Pulse microreactor examination of the vapor-phase aldol condensation of acetone”* J. Catal. 63 (1980) 295-306.
124. R. **Rinaldi**, F. Schüth *“Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery scheme”* ChemSusChem 2 (2009) 1096-1107.
125. R. **Rinaldi**, F. Schüth *“Design of solid catalysts for the conversion of biomass”* Energy Environ. Sci. 2 (2009) 610-626.
126. J.M. **Robinson**, C.E. Burgess, M.A. Bently, C.D. Brasher, B.O. Horne, D.M. Lillard, J.M. Macias, H.D. Mandal, S.C. Mills, *“The use of catalytic hydrogenation to intercept carbohydrates in dilute acid hydrolysis of biomass to effect a clean separation from lignin”* Biomass Bioenerg. 26 (2004) 473-483.
127. F. **Rodríguez-Reinoso**, M. Molina-Sabio *“Textural and chemical characterization of microporous carbons”* Adv. Colloid Interface Sci. 76-77 (1998) 271-294.
128. M.L. **Rojas-Cervantes**, L. Alonso, J. Díaz-Terán, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, V. Gómez-Serrano *“Basic metal-carbons catalysts prepared by sol-gel method”* Carbon 42 (2004) 1575-1582.
129. G.S. **Salvapati**, K.V. Ramanamurty, M. Janardana Rao *“Selective catalytic self-condensation of acetone”* J. Mol. Catal. 54 (1989) 9-30.

-
130. J.T. **Sacanlon**, D.E. Willis "Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept" J. Chromatogh. Sci 23 (195) 333-340
131. K. **Scott**, N. Basov, R.J.J. Jachuck, N. Winterton, A. Cooper, C. Davies "Reactor Studies of Supported Ionic Liquids: Rhodium-catalysed Hydrogenation of Propene" Chem. Eng. Res. Des. 83 (2005) 1179-1185.
132. P. **Serp**, M. Corrias, P. Kalck "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis" Appl. Catal. A 253 (2003) 337-358.
133. W. **Shen**, G.A. Tompsett, K.D. Hammond, R. Xing, F. Dogan, C.P. Grey, W.C. Conner Jr., S.M. Auerbach, G.W. Huber "Liquid phase aldol condensation reactions with MgO–ZrO₂ and shape-selective nitrogen-substituted NaY" Appl. Catal. A 392 (2011) 57-68.
134. S. **Sitthisa**, T. Sooknoi, Y. Ma, P.B. Balbuena, D.E. Resasco "Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts" J. Catal. 277 (2011) 1-13.
135. B. **Stasinska**, W. Gac, T. Ioannides, A. Machocki "Complete oxidation of methane over palladium supported on alumina modified with calcium, lanthanum, and cerium ions" J. Nat. Gas. Chem. 16 (2007) 342-348.
136. C.C.M.N. **Silva**, N. F. P. Ribeiro, F.P. Nielson, M.M. Souza, D.A.G. Aranda "Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst" Fuel Process. Technol. 91 (2010) 205-210.
137. K.S.W. **Sing**, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity" Pure and Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
138. E. **Sjostrom**, Wood Chemistry Academic Press, New York, 1981.
139. R. **Sree**, N.S. Babu, P.S.S. Prasad, N. Lingaiah "Transesterification of edible and non-edible oils over basic solid Mg/Zr catalysts" Fuel Processing Technology 90 (2009) 152-157.
140. W. **Stumm**, J.J. Morgan, Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3^a Edición, Editorial John Wiley & Sons, New York, 1996.
141. M. **Tagliabue**, F. Bazzano, G. Del Piero, N. Panariti, C. Perego "Hydrotreating data interpretation by chemometrics" Catal. Today 137 (2008) 119-124.
-

142. K. **Teraishi** "Effect of Si to Al substitution at next-nearest-neighbor sites on the acid strength 2. Low Si/Al ratio or high ammonia loading" *Microp. Mesop. Mat.* 20 (1998) 177-185.
143. A. **Tichit**, M.N. Bennani, F. Figueras, R. Tessier, J. Kervennal "Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnerite type" *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 401-415.
144. D. **Tichit**, R. Durand, A. Rolland, B. Coq, J. López, P. Marion "Selective Half-Hydrogenation of Adiponitrile to Aminocapronitrile on Ni-based Catalysts Elaborated from Lamellar Double Hydroxide Precursors" *J. Catal.* 211 (2002) 511-520.
145. D. **Tichit**, D. Lutic, B. Coq, R. Durand, R. Teissier "The aldol condensation of acetaldehyde and heptanal on hydrotalcite-type catalysts" *J. Catal.* 219 (2003) 167-175.
146. M.M.J. **Treacy**, J.B. Higgins, "Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites", Elsevier, 2007, 5ª edición.
147. **Valente**, J. S., F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J.-P. Besse "Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions" *J. Catal.* 189 (2000) 370-381.
148. S. **Van de Vyer**, J. Geboers, P.A. Jacobs, B.F. Sels "Recent advances in the catalytic conversion of cellulose" *ChemCatChem*, 2011, 3, 82-94
149. W. **Vermeiren**, "Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry" *Top. Catal.* Springer, 30 June 2009.
150. J.I. **Villegas**, N. Kumar, T. Heikkilä, V.-P. Lehto, T. Salmi, D. Yu. Murzin "Isomerization of n-butane to isobutane over Pt-modified Beta and ZSM-5 zeolite catalysts: Catalyst deactivation and regeneration" *Chem. Eng. J.* 120 (2006) 83-89.
151. X. **Wang**, R.Y. Saleh, U.S. Ozkan "Reaction network of aldehyde hydrogenation over sulfided Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts" *J. Catal.* 231 (2005) 20-32.
152. **Webb**, Orr; "Analytical methods in Fine Particle technology" (1997). Micromeritics Instrument Corp.
153. F-Y **Wei**, Z-W Liu, J. Lu, Z-T Liu "Synthesis of mesoporous MCM-48 using fumed silica and mixed surfactants" *Microp. Mesop. Mat.* 131 (2010) 224-229.

-
154. S. **Wei**, H. Cui, J. Wang, S. Zhuo, W. Yi, L. Wang, Z. Li "Preparation and activity evaluation of NiMoB/ γ -Al₂O₃ catalyst by liquid-phase furfural hydrogenation" *Particuology* 9 (2011) 69-74.
155. R. **Weingarten**, G.A. Tompsett, W.C. Conner, G.W. Huber "Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites" *J. Catal.* 279 (2011) 174-182.
156. P. B. **Weisz**, V. J. Frilette "Intracrystalline and molecular-shape-selective catalysis by zeolite salts" *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 382-382.
157. R.M. **West (a)**, Z.Y. Liu, M. Peter, C.A. Gartner, J.A. Dumesic "Carbon-carbon bond formation for biomass-derived furfurals and ketones by aldol condensation in a biphasic system" *J. Mol. Catal. A* 296 (2008) 18-27.
158. R.M **West (b)**, Z. Y Liu, M. Peter, J.A. Dumesic "Liquid Alkanes with targeted molecular weights from biomass-derived carbohydrates" *ChemSusChem* 1 (2008) 417-424.
159. S.G. **Wettstein**, D.M. Alonso, Y. Chong, J.A. Dumesic "A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels" *Chem. Eng. 1* (2012) 218-224.
160. F. **Winter**, V. Koot, A.J. Dillen, J.W. Geus, K.P. de Jong "Hydrotalcites supported on carbon nanofibers as solid base catalysts for the synthesis of MIBK" *J. Catal.*, 2005 236(1) 91-100.
161. R. **Xing**, W. Qui, G.W. Huber, "Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries" *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2193-2205.
162. G. **Yuan**, M.A. Keane "Liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over carbon supported palladium: an evaluation of transport limitations" *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 257-267.
163. C-H. **Zhou**, X. Xia, C-X. Lin, D-S. Tong, Beltramin "Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels" *J. Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 5588-5617.
164. J. **Zhou**, S. Yang, J. Yu "Facile fabrication of mesoporous MgO microspheres and their enhanced adsorption performance for phosphate from aqueous solutions" *Colloids Surfaces* 379 (2011) 102-108.
165. G. **Zou**, D. Zhang, C. Dong, H. Li, K. Xiong, L. Fei, Y. Qian "Carbon nanofibers: Synthesis, characterization, and electrochemical properties" *Carbon*, 44 (2006) 828-832.
-

ANEXOS

**ANEXO I: DETERMINACIÓN DE EFECTOS DIFUSIONALES QUE
PUEDAN AFECTAR A LOS EXPERIMENTOS CINÉTICOS**

ANEXO II: LISTA DE SÍMBOLOS

ANEXO III: PUBLICACIONES

DETERMINACIÓN DE EFECTOS DIFUSIONALES QUE PUEDAN AFECTAR A LOS EXPERIMENTOS CINÉTICOS

Experimentalmente, todas las reacciones que se describen en este trabajo se han realizado en un reactor discontinuo en suspensión. Conceptualmente, dicho reactor equivale a un reactor ideal discontinuo de tanque agitado. La ecuación de diseño de este reactor, que será utilizada para el ajuste de los datos experimentales, tendrá la siguiente forma:

$$\frac{dN_j}{dt} = r_j \cdot V \quad \text{Ec. A.I.1}$$

Dicho balance se aplicará a cada especie j , donde N_j es el número de moles de esa especie en cada instante de tiempo. Si consideramos que el volumen de masa reaccionante no cambia durante la reacción (sistema de densidad constante), la expresión se transforma en:

$$\frac{dC_j}{dt} = r_j \quad \text{Ec. A.I.2}$$

Con esta premisa, se desarrollaron los balances de material de estado no estacionario de cada una de las especies, considerando las velocidades de formación de cada familia de compuestos. Los datos experimentales se utilizan para desarrollar un modelo cinético utilizando el software Scientist (basado en la teoría Burlich-Stoer). Dado que en las ecuaciones cinéticas aparecerán las concentraciones de reactivos y productos, no es posible la integración independiente de cada una de las ecuaciones diferenciales, si no que se deben resolver numéricamente y de forma conjunta.

Con este fin, y en paralelo al avance de las técnicas computacionales, los modelos tradicionales de integración numérica, como los de Runge-Kutta y Euler, han ido sustituyéndose por otros más sofisticados y precisos, como el de Burlich-Stoer, o el EPISODE. Este último es un paquete implementado en el programa Scientist, y que trata de solucionar el problema que en integración numérica supone trabajar con variables dependientes cuyas derivadas respecto de las variables independientes sean muy distintas entre sí (fenómeno conocido como rigidez o "stiffness"). Los mejores resultados se han obtenido usando el método EPISODE.

Para desarrollar el proceso cinético, se debe considerar una cinética global de las reacciones catalizadas por catalizadores heterogéneos, en las cuales se ha de tener en cuenta tanto la cinética intrínseca como los procesos difusionales: difusión externa desde la fase líquida a la

superficie sólida del catalizador y difusión interana desde la superficie del catalizador hasta los centros activos localizados en los poros del mismo. Con estas premisas, la ecuación que define la cinética global de la reacción es la siguiente:

$$(-r_B) = \frac{C_{B,L}}{\frac{1}{a_C \cdot m \cdot K_{C,B}} + \frac{1}{\varepsilon_B \cdot k_{V,B}}} \rightarrow R_1 = \frac{1}{a_C \cdot m \cdot K_{C,B}}; R_2 = \frac{1}{\varepsilon_B \cdot k_{V,B}} \quad \text{Ec. A.I.3}$$

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de materia, se parte de la ecuación de Frössling, recogida en al siguiente ecuación [Fogler, 2008].

$$Sh = \frac{K_C \cdot d_p}{D_{i,L}} = 2 + c \cdot Re^n \cdot Sc^m \quad \text{Ec. A.I.4}$$

Donde Sh, Re y Sc son los números adimensionales de Sherwood, Reynolds y Schmidt, respectivamente; K_C es el coeficiente de transferencia de materia para la capa límite L-S (m/s); d_p es el diámetro de partícula (m) y $D_{i,L}$ es la difusividad del compuesto considerado; c, n y m son constantes adimensionales cuyo valor varía en función de la configuración geométrica del tanque y del sistema partícula-fluido.

En este tipo de reactores, se considera que la velocidad relativa de la partícula respecto del fluido es pequeña, resultando en números de Reynolds pequeños y pudiendo despreciarse el segundo término de esta ecuación [Yuan, 2003]. Debe de considerarse que en el caso de que este término no fuese despreciable, el valor absoluto de K_C sería mayor, con lo que sería incluso menos probable la presencia de estos efectos difusionales en la película externa. De esta forma, se considera que el valor del número adimensional de Sherwood tiene un valor de 2 en todos los casos. La difusividad en fase líquida no se encontró para estos compuestos en particular, pero en la bibliografía se obtuvo el valor para compuestos similares. Viendo que los órdenes de magnitud son similares, se utiliza un valor medio como identificativo [Perry, 1998].

Con estos datos es posible calcular directamente el valor de la resistencia difusional externa (R_1). El valor de la segunda resistencia difusional (interna, R_2) se obtiene por diferencia, calculando la velocidad global por la aproximación siguiente:

$$(-r_{AG}) = -\frac{1}{V} \frac{dN_{AG}}{dt} \approx \frac{\Delta C_{AG}}{\Delta t} \rightarrow R_2 = \frac{C_{AG}}{(-r_{AG})} - R_1 \quad \text{Ec. A.I.5}$$

En este anexo se aborda el estudio de las resistencias difusionales en cada una de las tres etapas que se han considerado: hidrogenación-hidrolítica, condensación aldólica e

hidrogenación-desoxigenación. Los efectos difusionales serán tanto más importantes cuanto mayor sea la velocidad de reacción, así los parámetros de transferencia de materia se han calculado para el caso más desfavorable de cada proceso.

ESTIMACIÓN DE LAS RESISTENCIAS DIFUSIONALES EN LA ETAPA DE HIDROGENACIÓN-HIDROLÍTICA

Para calcular las posibles resistencias difusionales, se escoge el catalizador Ru-β-11 como modelo, por tener el valor de área específica más propenso a representar una mayor resistencia difusional y también los valores de velocidades de reacción más elevados. En la Tabla A.I.1 se recogen los datos utilizados para calcular cada una de las resistencias, así como el valor de las mismas:

Tabla A.I.1: Estimación de las posibles resistencias difusionales presentes en la hidrogenación hidrolítica de hemicelulosas en un reactor autoclave.

PARÁMETRO	VALOR	RESISTENCIA
· Masa de catalizador	300 mg	
· Volumen de disolución	150 mL	
· Área exterior característica de las partículas catalíticas (a_c)	383000 m ² /kg	$R_1 = \frac{1}{a_c \cdot m \cdot K_{C,B}}$
· Cantidad de catalizador por volumen de líquido	2 kg/m ³	R₁ = 0.004 s
· Difusividad específica	5.853 · 10 ⁻⁹ m ² /s	
· Coeficiente de transferencia de materia L-S	2.93 · 10 ⁻⁴ m/s	

· ΔC_{AG}	0.0054 g/mL	
· Δt	86400 s	$R_2 = \frac{C_{AG}}{(-r_{AG})} - R_1$
· $(-r_{AG})$	6.25 · 10 ⁻⁹ mol/mL·s	R₂ = 86400 s
· C_{AG}	0.0054 g/mL	

Como se puede observar, la resistencia R_1 es absolutamente despreciable respecto a R_2 , por lo que queda descartado que la transferencia de materia en la película exterior afecte a la velocidad de reacción medida.

Puesto que los resultados indican que la resistencia R_2 es la limitante del proceso, hay que discernir entre las dos resistencias que se encuentran englobadas dentro de este número: la difusión en poros y la cinética intrínseca de la reacción. Para ello, se utiliza el criterio del valor del módulo de Thiele:

$$\phi = \frac{R}{3} \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot \rho}{D_{ef}}} \quad \text{Ec. A.1.6}$$

donde "R" es el radio de la partícula de catalizador (m); k_1 la constante cinética de primer orden (s^{-1}); ρ la densidad del catalizador (kg/m^3) y D_{ef} es difusividad efectiva (m^2/s).

ϕ es el número adimensional del módulo de Thiele, cuyo valor se relaciona directamente con el peso de la difusividad en poros en la cinética global, de forma que:

- Si $\phi < 1.5 \rightarrow \epsilon \approx 1$. La difusión en poros es despreciable y, por tanto, la concentración del reactivo en el interior del catalizador será igual a la de la superficie.
- Si $\phi > 1.5 \rightarrow \epsilon = 3/\phi$. La difusión en poros no se puede despreciar y el factor de eficacia es menor que 1.

Debido a la dificultad para calcular el valor de la difusividad efectiva, se toma $3 \cdot 10^{10} m^2/s$ como valor aproximado, valor obtenido en la literatura para reacciones en fase acuosa y con reactivos similares a los usados en este trabajo: glucosa, fructosa y sacarosa [Adhikari, 2002].

El valor que toma la constante cinética varía en función de la reacción en concreto en la que se esté estudiando la cinética. En este caso se escoge el valor más alto obtenido en los ajustes cinéticos para el modelo de cinética de primer orden global. De este modo, si la difusividad en poros es despreciable para este valor, lo será para el resto de casos. Considerando $k_1 = 0.0285 \text{ min}^{-1} = 1.71 \text{ s}^{-1}$, se obtiene:

$$\phi = 2.6 \cdot 10^{-7} \ll 1$$

Por tanto, la reacción tampoco está limitada por la difusión en poros, por lo que se considera plenamente bajo control de la cinética intrínseca de la reacción química.

ESTIMACIÓN DE LAS RESISTENCIAS DIFUSIONALES EN LA ETAPA DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA

La presencia de efectos de transferencia de masa ha sido evitada en la práctica mediante el control del tamaño de partícula de catalizador ($< 50 \mu\text{m}$) y manteniendo una agitación elevada y constante. Además, teóricamente se ha calculado el valor de cada una de las resistencias, considerando las mismas ecuaciones analizadas en la hidrogenación hidrolítica. Para estudiar los efectos de las diferentes resistencias, dada la similitud de todas las condiciones de operación, se toma como modelo las catalizadas por Mg-Zr, ya que es el catalizador que muestra mayor actividad, con lo que es más probable que la transferencia de materia pueda ser limitante frente a la cinética intrínseca de la reacción superficial. En la Tabla A.I.2 se recogen los datos utilizados para calcular cada una de las resistencias, así como el valor de las mismas:

Tabla A.I.2: Estimación de las posibles resistencias difusionales presentes en la condensación aldólica de furfural y acetona en un reactor autoclave.

PARÁMETRO	VALOR	RESISTENCIA
· Masa de catalizador	500 mg	$R_1 = \frac{1}{a_c \cdot m \cdot K_{C,B}}$
· Volumen de disolución	250 mL	
· Área exterior característica de las partículas catalíticas (a_c)	7800 m ² /g	
· Cantidad de catalizador por volumen de líquido	2 kg/m ³	
· Difusividad específica	5.853 · 10 ⁻⁹ m ² /s	R₁ = 0.38 s
· Coeficiente de transferencia de materia L-S	1.67 · 10 ⁻⁴ m/s	
· ΔC_{C_8}	0.00024 mol/mL	$R_2 = \frac{C_{FFL}}{(-r_{FFL})} - R_1$
· Δt	42000 s	
· $(-r_{C_8})$	5.71 · 10 ⁻⁹ mol/mL·s	
· C_{C_8}	0.000324 mol/mL	
		R₂ = 56700 s

Puesto que los resultados indican que la resistencia R_2 es la limitante del proceso, hay que discernir entre las dos resistencias que se encuentran englobadas dentro de este número: la

difusión en poros y la cinética intrínseca de la reacción. Al igual que en el caso anterior, se utiliza el criterio del módulo de Thiele.

Debido a la dificultad para calcular el valor de la difusividad efectiva, se toma $3 \cdot 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$ como valor aproximado, valor obtenido en la literatura para reacciones en fase acuosa y con reactivos similares a los usados en este trabajo [Adhikari, 2002]. El valor que toma la constante cinética varía en función de la reacción en concreto en la que se esté estudiando la cinética. En este caso se escoge el valor más alto obtenido en los ajustes cinéticos para el modelo de cinética de primer orden global ($k_1 = 0.003 \text{ min}^{-1} = 0.18\text{s}^{-1}$). De este modo, si la difusividad en poros es despreciable para este valor, lo será para el resto de casos. La densidad del catalizador se obtuvo por pesada de un volumen de 1 mL de muestra, resultando $\rho = 0.5 \text{ g/cm}^3$. Con estos datos, aplicando la ecuación del número adimensional del módulo de Thiele, expuesto en capítulos anteriores, se obtiene un valor de:

$$\phi = 2.6 \cdot 10^{-8} \ll 1$$

Al igual que en la etapa de hidrogenación-deshidratación, la reacción no está limitada por la difusión en poros de los reactivos, quedando como único efecto relevante la cinética intrínseca de la reacción química.

ESTIMACIÓN DE LAS RESISTENCIAS DIFUSIONALES EN LA ETAPA DE HIDROGENACIÓN

El estudio de las influencias de las resistencias difusionales en la etapa de hidrogenación-desoxigenación se llevó a cabo de forma análoga a las dos etapas anteriores. En la Tabla A.I.3 se muestran los parámetros utilizados para calcular el valor de ambas resistencias difusionales.

Al igual que en los casos anteriores, se considera el catalizador con el que mayor velocidad de reacción se ha obtenido, ya que si en esas condiciones las resistencias difusionales no tienen gran efecto, no lo tendrán para el resto de catalizadores. En este caso, los mejores resultados se han obtenido con el Pt/CA.

Para el cálculo del área exterior de las partículas catalíticas (a_c) se ha utilizado el valor de densidad de catalizador ($\rho = 275 \text{ kg/m}^3$) Pt/CA de la bibliografía [Yuan et al., 2003].

Tabla A.I.3: Estimación de las posibles resistencias difusionales presentes en la hidrogenación completa de los productos de condensación aldólica en un reactor autoclave.

PARÁMETRO	VALOR	RESISTENCIA
· Masa de catalizador	70 mg	
· Volumen de disolución	250 mL	
· Área exterior característica de las partículas catalíticas (a_c)	1669.5 m ² /kg	$R_1 = \frac{1}{a_c \cdot m \cdot K_{C,B}}$
· Cantidad de catalizador por volumen de líquido	0.28 kg/m ³	R₁ = 0.002 s
· Difusividad específica	5.9 · 10 ⁻⁹ m ² /s	
· Coeficiente de transferencia de materia L-S	4.27 m/s	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
· ΔC_{AG}	0.0017 g/mL	
· Δt	86400 s	$R_2 = \frac{C_{AG}}{(-r_{AG})} - R_1$
· $(-r_{AG})$	1.32 · 10 ⁻¹⁰ mol/mL·s	R₂ = 12787200 s
· C_{AG}	0.0017 g/mL	

Analizando los resultados obtenidos se puede considerar que la resistencia difusional externa es despreciable respecto al factor R_2 , que incluye la resistencia difusional interna y la cinética intrínseca. Para poder considerar si el factor limitante es difusional o cinético, se utilizará el módulo de Thiele, definido anteriormente. En este caso, considerando los valores de la constante cinética, radio de partícula y difusividad específica se obtiene:

$$\phi = 3.6 \cdot 10^{-6} \ll 1$$

Por lo tanto, al igual que en las etapas anteriores, se puede considerar que se está trabajando en régimen de control cinético y los efectos difusionales son despreciables.

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLOS

D	Dispersión metálica
dc	Diámetro de cristalita
D_p	Diámetro de partícula
E_a	Energía de activación
K_0	Constante termodinámica
S_{BET}	Superficie específica calculada mediante el método BET
V_{meso}	Volumen de mesoporos
V_{micro}	Volumen de microporos

SÍMBOLOS GRIEGOS

β	Zeolita tipo beta
θ	Ángulo de incidencia de la radiación (experimentos de DRX)
ϕ	Módulo de Thiele

ABREVIATURAS

ACE	Acetona
AIP	Isopropóxido de aluminio
BET	Método de Brunauer, Emmet, y Teller para el cálculo del área superficial
BJH	Método de Barret-Joyner-Halenda para el cálculo del volumen de mesoporos
CA	Carbón activo
CNF	Nanofibra de carbono
CNT	Nanotubos de carbono
CTMACl	Cloruro de cetil-trimetil-amonio
DRX	Difracción de rayos X
EDX	Energía dispersiva de rayos X
FFL	Furfural
FID	Detector de ionización de llama
FTIR	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier
HMDS	Hexametildisiloxano

HMF	Hidroximetilfurfural
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
HSAG	Grafito de alta superficie
HTR	Reducción por transferencia de hidrógeno
ICP	Espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente
II	Intercambio iónico
IS	Impregnación seca
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
MCM	Material mesoporoso cristalino
MPV	Mecanismo Meerwein-Ponndorf-Verley
MS	Espectroscopía de masas
RMN	Resonancia magnética nuclear
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TMDS	1,1,3,3-Tetrametildisiloxano
TMS	Tetrametilsilano
TOC	Carbono orgánico total
TOF	Frecuencia de conversiones
TPD	Desorción a temperatura programa
TPO	Oxidación a temperatura programada
TPR	Reducción a temperatura programada
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

PUBLICACIONES

Durante el desarrollo de la presente tesis, se han publicado los siguientes trabajos, que se incluyen a continuación:

- L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez *"Performance of bifunctional Pd/MxNyO (M=Mg, Ca; N=Zr, Al) catalysts for aldolization-hydrogenation of furfural-acetone mixture"* Catalysis Today 164 (2011) 451-456.
- L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez *"Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials"* Catalysis Today 167 (2011) 71-76.
- L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez *"Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides"* Applied Catalysis B: Environmental 113-114 (2012) 201-211.
- B. Kusema, L. Faba, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, E. Díaz, S. Ordóñez, T. Salmi, D. Murzin *"Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose over metal modified mesoporous catalyst"* Catalysis Today 196 (2012) 26-33.

Asimismo, han sido aceptadas las siguientes comunicaciones a congresos:

- *"Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials"* COST Action CM0903 (UBIOCHEM) 1st Workshop, Córdoba (España, 13-15 mayo 2010. Póster.
- *"Performance of bifunctional Pd/MgxMyO (M=Zr,Al) catalysts for aldolization-hydrogenation of furfural-acetone mixtures"* 6th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT6), Sapporo (Japón), 18-23 julio 2010. Póster.
- *"Hidrogenación de aductos de condensación aldólica sobre catalizadores de metal precioso soportado"* Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT11) Zaragoza (España) 29 julio-1 julio 2011. Presentación oral.
- *"Enhancement of the basic properties of Mg-Zr oxides by supporting on non-microporous carbons"* Europacat X Congress, Glasgow (Reino Unido) 28 agosto – 2 septiembre 2011. Presentación oral.
- *"Preparation of carbon nanotubes containing nitrogen and study of their performance as basic catalysts"* Carbocat V, Brixen (Italia) 28 – 30 junio 2012. Póster.
- *"Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose"* 15th International Congress on Catalysis, Munich (Alemania) 1 – 6 julio 2012. Presentación oral.

Además, se encuentran en fase de revisión los siguientes trabajos:

- L. Faba, Y.A. Criado, E. Gallegos-Suárez, M. Pérez-Cadenas, E. Díaz, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, S. Ordóñez, *“Preparation of nitrogen containing carbon nanotubes and study of their performance as basic catalysts”* Applied Catalysis A.
- L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez *“Improvement in the catalytic performance of Mg-Zr mixed oxides for furfural-acetone aldol condensation by supporting on mesoporous carbons”* ChemSusChem.

Finalmente, se encuentran en fase de preparación:

- L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez *“Consequences of the Pd addition on the performance of basic mixed oxides for aqueous phase furfural-acetone aldol condensation”*
- L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez *“Gas phase acetone self-condensation over unsupported and supported Mg-Zr mixed oxides catalysts”*
- L. Faba, B.T. Kusema, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, E. Díaz, S. Ordóñez, T. Salmi, D. Yu. Murzin *“Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose over metal modified beta zeolites”*
- L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez *“Performance of alumina supported precious metal catalysts for the deep hydrogenation of acetone – furfural condensed adducts”*



Performance of bifunctional Pd/M_xN_yO (M = Mg, Ca; N = Zr, Al) catalysts for aldolization–hydrogenation of furfural–acetone mixtures

Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez*

Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Oviedo (Faculty of Chemistry), Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 July 2010

Received in revised form 9 November 2010

Accepted 13 November 2010

Available online 9 December 2010

Keywords:

Basic catalysis

Biomass-upgrading

Basic mixed oxides

2nd generation biofuels

ABSTRACT

The performance of different bi-functional Pd catalysts (supported on Mg–Zr, Mg–Al and Ca–Zr mixed oxides) for the aqueous-phase aldol-condensation of acetone and furfural was studied in this work. Experiments were carried out in a batch slurry reactor at 323–393 K. Activity trends, as well as selectivity for the formation of the different adducts (C₈ and C₁₃), were correlated with the physico-chemical properties of the materials, mainly with the distribution of acid and basic sites. In general, it was observed that the catalyst with the lowest concentration of basic sites (Pd/Ca–Zr) presents the poorest performance. By contrast, the presence of medium-strength acid sites (as the observed in the case of one the Pd/Mg–Al catalyst) seems to enhance the catalytic activity of the material. Although selectivities trends were similar for the catalysts supported on Mg–Zr and Mg–Al catalysts, the ability of the materials for catalyzing the formation of the heaviest adducts depends mainly on the total concentration of basic sites.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Renewable energies are nowadays a major technological challenge because of both the fossil fuels depletion and the environmental concerns about greenhouse gases emissions [1]. Among these renewable energy sources, biomass-based processes are the only able to produce organic fuels at relevant amounts, because of the carbon content of the biomass. The main first generation biofuels are bioethanol, used as a gasoline substitute, and biodiesel, produced from vegetable oils after conversion into the corresponding fatty acid methyl esters. These processes have several drawbacks, such as the competition with food crops, and the low efficiency in terms of fraction of biomass carbon atoms transformed into fuels [2].

In order to overcome these problems, efforts are focused on developing the so-called second generation biofuels, which are expected to be better in terms of energy balances and greenhouse gas emission reduction; as well as for avoiding the problems of competition with food and for water resources. There is still much work to be done to improve the existing processes and for the development of new efficient technologies. The most effective and efficient utilization of renewable biomass resources is through the development of an integrated biorefinery, in which the energy requirements of each process are balanced with those of other processes analogous to petroleum refinery [3]. Among the pro-

posed processes (thermochemical, biological, chemical processes), those consisting of low-temperature hydrolysis of cellulosic materials (both chemically or enzymatically promoted) are the most promising. The final product of these hydrolyses are both single sugars (C₅–C₆) and oxidized/dehydrated derivatives of these sugars (furfural, hydroxymethylfurfural, etc.). The transformation of the resulting sugars onto these derivatives involves dehydration reactions which can be easily carried out [4]. Direct hydrogenation of all these compounds will lead to C₆ hydrocarbons of low cost [5], but performing a condensation (because of the carbonyl groups of the dehydrated molecules) of some of these units prior the deep hydrogenation step will lead to C₉–C₁₅ hydrocarbons, very valuable as diesel fuels. A pioneer work of Prof. Dumesic group [6] explored this possibility, summarizing the advantages expected from this process (low energy consumption, high carbon atom efficiency, easiness of purification steps, etc.). In subsequent papers, these authors proposed as model reaction for catalyst and process development the system furfural–acetone mixtures (furfural can be obtained by sugar dehydration, whereas acetone can also be obtained from biomass) [7]. In summary, these authors proposed a process consisting of the aldol condensation of both species (acetone can condense with one or two furfural molecules, yielding C₈ or C₁₃ species), followed by the deep hydrogenation of formed adducts. However, as the process is carried out in aqueous phase, it can be limited by the low solubility of adducts. Thus, a subsequent hydrogenation under mild conditions has been proposed [8]. During this hydrogenation, carbonyl functional groups are transformed into hydroxyl groups, the resulting adducts increasing the solubility.

* Corresponding author. Tel.: +34 985 103 437; fax: +34 985 103 434.
E-mail address: sordonez@uniovi.es (S. Ordóñez).

Therefore, the proposed process requires catalysts with basic properties (required for the aldol condensation) and metal phases (mainly Pd). Among basic materials, basic mixed oxides are the first choice for this kind of applications. Although different oxides have been proposed (Mg–Al, Mg–Zr, Mg–Ti) [9–11], there are not, to the best of our knowledge, systematic studies relating the activity of these catalysts with their basic properties. In other applications of chemical reactions catalyzed by basic materials, such as conversion of 2-propanol in propanone [12], the decomposition of 2-methyl-3-bunil-2-ol [13], transesterification reactions [14], Knoevenagel condensation [15] or aldol condensation [16], it was observed that aspects as the concentration of basic sites and the distribution of the basicity strength of these materials play a key role on the catalytic performance.

The present work tries to fill this gap. For accomplishing this purpose, three different basic solids were used to prepare bi-functional basic-metal catalysts. The first one is a Mg–Zr mixed oxide, the best support among the tested in the published works specifically devoted to study this reaction [7–9]. A hydrotalcite-derived Mg–Al support was also considered, based on a previous work of our research group, in which the preparation procedure (saturation conditions, ultrasonication, etc.) has been optimized in order to obtain enhanced basic properties of the material [17]. The third considered support is a Ca–Zr support, prepared according to the method proposed by Liu et al., which leads to a mesoporous material with enhanced basicity [18,19]. Concerning to the palladium addition, the conventional incipient wetness impregnation was compared to the isoelectric point impregnation method, proposed by Lambert et al. [20] for the preparation of highly dispersed catalysts. Comparison was done both in terms of catalytic performance and on the effect of palladium addition on the physico-chemical properties of the material.

2. Experimental

2.1. Catalysts preparation

Mg–Al layered double hydroxides (LDH) with Mg/Al ratio of 3 were synthesized by co-precipitation at low super-saturation conditions (constant pH), according to the previously optimized procedure [17]. The material was prepared mixing 1 M solutions of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, >99%) and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 98%) in 3/1 molar ratio. A volume of 150 mL of this solution was added drop wise to 100 mL of K_2CO_3 (Panreac, 99%) 0.2 M under sonication at 298 K. The pH was kept at 10 by adding appropriate quantities of 1.6 M NaOH (Prolabo, 98%) solution. After that, the precipitate was separated by high-speed centrifugation, washed in deionized water in order to remove the alkali metals and the nitrate ions until pH 7, and dried in oven at 373 K for 24 h. The resulting hydrotalcites were calcined in air flow at 723 K for 7 h to obtain the mixed oxides.

Magnesia–zirconia (MgO–ZrO₂) catalyst was synthesized using the sol–gel technique described by Aramendía et al. [15]. The catalyst was prepared by dissolving 50.9 g of magnesium nitrate hexahydrate (Fluka, >99.0%) and 4.04 g of ziconyl nitrate (Aldrich, hydrated) in 1 L of deionized water. The mixture was stirred at room temperature, and a NaOH (Prolabo, 98%) water solution was added until the pH was equal to 10. The gel was aged for 72 h, filtered and washed with deionized water until pH 7. It was dried at 393 K during 24 h and, finally, it was calcined in O₂ (100 cm³/min) at 3.3 K/min until 873 K, and hold at this temperature 3 h.

Mesoporous CaO–ZrO₂ nano-oxide was prepared by a solid–gel route, according to the method described by Liu et al. [19]. One gram of amphiphilic poly(alkylene oxide) block copolymers (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀, Pluroni P123) (Aldrich) was dissolved in 40.21 mL of absolute ethanol (Panreac, 99.5%). As the surfac-

tant was completely dissolved, 1.01 g of calcium nitrate (Panreac, 99.0%) was added. To this solution, 4.45 g of zirconium(IV) *n*-propoxide (Aldrich, 70 wt% solution in 1-propanol) mixed with 0.5 g of acetylacetone (acac) (Panreac, 99%) was added with vigorous stirring, herein acetylacetone acted as a stabilizer to prevent the fast hydrolysis of the zirconium(IV) *n*-propoxide. Upon stirring at room temperature for 1 h, 1.8 g of deionized water was added drop wise. The mixture was gelled in a closed vessel at 323 K for 24 h. Then, the products were washed with deionized water and filtered to remove the residual Na⁺. Finally, the sample was heated in flowing He at a heating rate of 5 K/min to 973 K.

The Pd/MgO–Al₂O₃, Pd/MgO–ZrO₂ and Pd/CaO–ZrO₂ catalysts (2% Pd) were prepared by incipient wetness impregnation of Pd (using 10 wt% Pd in tetraaminopalladium(II) nitrate solution from Aldrich) onto the mixed oxides. Resulting materials were calcined in flowing O₂ (100 cm³/min) with a 2 h ramp and a 2 h hold at 723 K and reduced in flowing H₂ (50 mL/min) with a 1 h ramp and 2 h hold at 473 K. In order to improve the metal dispersion, the Pd/MgO–Al₂O₃ was also prepared for another method, using the so-called isoelectric point method [20]. The support was soaked in water solutions of various starting pHs in order to know the point of zero charge (PZC) of the solid. This will be the pH (13) of the palladium aqueous solution. The conditions of calcination and reduction were the same as in the previous method. This catalyst was labeled as Pd/Mg–Al (iso).

2.2. Catalysts characterization

The crystallographic structures of the mixed oxides were determined by XRD using a Philips PW 1710 diffractometer, working with the Cu–K_α line ($\lambda = 0.154$ nm) in the range 2θ between 5° and 85° at a scanning rate of 2θ of 2°/min. Specific surface areas and pores volume were estimated by nitrogen adsorption at 77 K in a Micromeritics ASAP 2020 surface area and porosity analyzer. With the same instrument, metal dispersion was estimated by hydrogen chemisorption at 373 K.

The strength and distribution of the basic/acid sites were determined by temperature programmed desorption of preadsorbed CO₂/NH₃ in a Micromeritics TPD/TPR 2900. For CO₂-TPD, samples (10 mg) were treated in He at 723 K for 2.5 h and exposed to a CO₂ stream at 323 K temperature until saturation coverage were reached. Weakly adsorbed CO₂ was removed by flushing with He at the same temperature for about 1.30 h. The temperature was then increased at a linear rate of 5 K/min from 293 K to 723 K and the rate of CO₂ evolution was monitored by mass spectrometry. The same method and equipment was used for NH₃-TPD, saturating with NH₃ (5% in helium).

Used catalysts were analyzed by TPO, using the same device, in order to determine the amount of carbon deposits formed during the reaction. After the pretreatment with He at 723 K for 2 h, the samples were exposed to a O₂ stream while the temperature was increased 5 K/min from 293 K to 873 K. The evolutions of CO and CO₂ signals were monitored by mass spectroscopy. Further details about characterization techniques used in this article can be found in previous works [21,22].

2.3. Reaction studies

Reactions were carried out in a 0.5 L stirred batch autoclave reactor (Autoclave Engineers EZE Seal) equipped with a PID temperature controller and a back pressure regulator. The reactor was loaded with 0.25 L of a 1 mol/L aqueous solution of furfural (Panreac, 98%) and the catalyst (2 g, with an average particle diameter of 50–80 μm), and air is purged out by adding nitrogen up to 55 bar for three times before starting the condensation reaction. The reactor was then pressurized to 10 bar with N₂, heated to 323 K, and stirred

Table 1

Main physicochemical properties of the catalysts and supports used in this work: morphology (N_2 physisorption), metal dispersion (H_2 chemisorption), and CO_2 - and NH_3 -TPD data.

Catalysts	S_{BET} (m^2/g)	D_p (Å)	V_p (cm^3/g)	Metal dispersion ^a (%)	TPD- CO_2		TPD- NH_3	
					Temperature (K)	$\mu mol/m^2$	Temperature (K)	Relative concentration ^b
MgO-ZrO ₂	78	342	0.804	–	427	1.72	353	116
Pd/MgO-ZrO ₂	101	172	0.51	61.8	443	1.00	487	1.7
MgO-Al ₂ O ₃	168	235	1.09	–	353	1.00	370	14
Pd/MgO-Al ₂ O ₃	242	55	0.37	7.4	363	0.40	366	12
Pd/MgO-Al ₂ O _{3(iso)}	162	199	0.84	9.2	413	0.81	281	11
CaO-ZrO ₂	156	57	0.25	–	437	0.23	473	1
Pd/CaO-ZrO ₂	184	54	0.26	61.9	353	0.23	560	1.5

^a Measured by hydrogen chemisorption.

^b Relative surface concentration of acid sites, measured comparing the ammonia release with the corresponding to the Ca-Zr mixed oxide (studied material with lower surface acidity).

at 1000 rpm for 24 h. Then, acetone (Panreac, 99.5%) was introduced to start the reaction (the resulting concentration of acetone being 1 mol/L, corresponding to a furfural/acetone molar ratio of 1). Aldol-condensation was stopped after 24 h of reaction time, and the reactor was then cooled to room temperature. The hydrogenation reaction was started by a similar purging procedure with H_2 and pressurizing the reactor to 44 bar before heating. The stirring speed was maintained at 1000 rpm and the reactor was heated to 393 K at which time H_2 was added to reach a pressure of 55 bar.

Samples were withdrawn from the sampling port during the condensation reaction, filtered, extracted in ether (using a volume relation of 1:1) and analyzed by capillary GC in a Shimadzu GC-2010 equipped with a FID detector, using a 15 m long CP-Sil 5 CB capillary column as stationary phase. Peak assignment was performed by GC-mass spectra and responses were determined using standard calibration mixtures. GC analyses of the samples, as well as the calibration standards, were performed after an extraction with diethyl ether.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of fresh catalysts

Crystalline structures of the four catalysts studied in this work, as well as the parent mixed oxides, were studied by XRD. If the bulk mixed oxides are considered, similar trends to those reported in the literature were observed. Periclase ($2\theta = 37^\circ$, 43° and 62°) and cubic MgO ($2\theta = 29^\circ$ and 38°) are the only crystalline phases observed for the hydrotalcite-derived Mg-Al mixed oxides (Al is expected to be either or very disperse or in amorphous phases), whereas in the case of Mg-Zr mixed oxide both periclase and tetragonal ZrO₂ ($2\theta = 30^\circ$ and 49°) were clearly appreciated. In the case of Ca-Zr mixed oxide, a very amorphous material is observed (in good agreement with the used preparation procedure), with peaks corresponding to tetragonal ZrO₂ are the only diffraction peaks observed.

For Mg-Zr and Ca-Zr mixed oxides, palladium addition has not any noticeable effect on the XRD diffraction patterns of the materials, whereas a slight displacement to lower diffraction angles was observed for both preparation procedures in the case of the Mg-Al mixed oxides. The laminar nature of these materials explains this behavior, the interaction of the material layers with water leads to an increase of the interlayer distances [23].

The main morphological parameters (obtained by nitrogen physisorption and using the BET and BJH approaches for estimating surface area and pore volume, respectively) are summarized in Table 1. All the tested materials present a markedly mesoporous character, as expected considering the properties of these materials reported in the literature. In the three cases, the palladium introduction increases the surface area and decreases the pore volume,

since the introduction of palladium swells the crystalline structure, clogging of the pores but increasing the specific surface of the materials. The Mg-Zr catalysts have the lowest surface area, whereas Mg-Al ones the highest. Concerning to the metal dispersion (measured by H_2 chemisorption), it is noticeable that Ca-Zr and Mg-Zr mixed oxides lead to the highest metal dispersions, whereas both impregnation procedures used for the Mg-Al materials do not lead to significant variations on the obtained metal dispersions.

The surface concentration of basic sites, as well as their strength distribution, has been determined by CO_2 -TPD. The results are also summarized in Table 1, whereas Fig. 1 shows the TPD profiles, indicating the distribution of these sites. MgO-ZrO₂ and Pd/MgO-ZrO₂ show higher surface concentration of the strongest basic sites than the other catalysts. Concerning to the effect of the Pd addition on the basicity of the materials, it is observed that in the case of Mg-Zr mixed oxide, the total concentration of basic sites slightly decreases, although the fraction of the strongest ones increases. In the case of the Mg-Al, desorption profiles largely change upon Pd addition, disappearing most of the strongest basic sites of the original mixed oxide. Once again, there are no significant differences at this point between both impregnation procedures. In the case of the Ca-Zr material, Pd impregnation leads to higher concentration of basic sites, but decreases the strength of these sites. According to the literature, basic sites in this kind of materials are located on oxygen ions of low coordination number (stronger sites) or adjacent anionic-cationic pairs (weaker sites) [24].

The acid strength and the relative amount of surface acid sites have been studied by NH_3 -TPD. The results are summarized in Table 1, whereas Fig. 1 shows the profiles. In all the catalysts, the presence of palladium markedly decreases the amount of acid centers, although the distribution of these sites remains essentially unaltered. The Mg-Zr double oxide presents the highest concentration of acid sites, attributed to the presence of acid-basic pairs [24], although most of these sites disappear upon Pd addition. Mg-Al mixed oxides present only weak acid sites, which are less sensitive to Pd addition (no differences were observed in terms of the impregnation procedure), although Pd/MgO-Al₂O₃ exhibits also medium-strength acid sites (ammonia release at 650 K). In the case of Ca-Zr mixed oxides, the concentration of acid sites is very low and no significant effects of the Pd addition are observed. The acid sites on this materials are supposed to be located on coordinatively unsaturated trivalent (Al^{3+}) or tetravalent (Zr^{4+}) ions, depending the strength of the acid sites on the geometrical configuration of these unsaturations (tetrahedral or octahedral) [24,25].

The modification of the surface chemistry upon Pd addition is tentatively explained considering the formation of surface hydroxides during impregnation with aqueous solutions, followed by the decomposition of these hydroxides in thermal treatment steps.

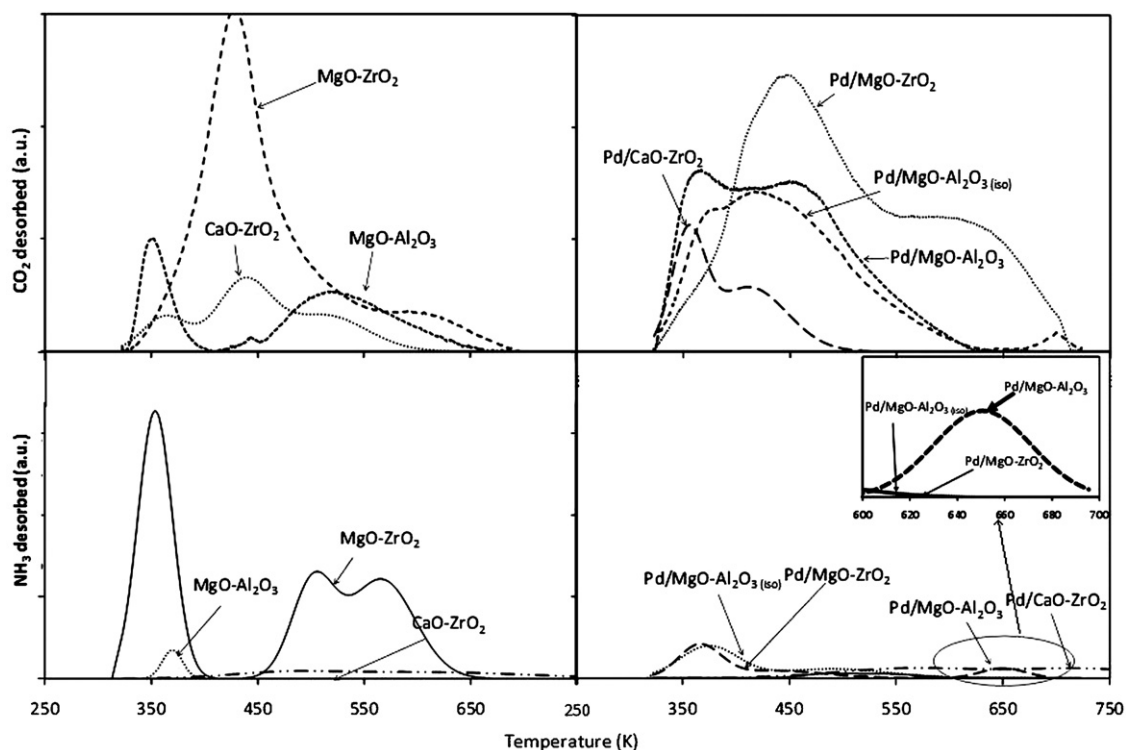


Fig. 1. Patterns of the CO₂ and NH₃ releases obtained for the CO₂- and NH₃-TPDs, respectively, of the considered supports and the resulting bifunctional catalysts.

3.2. Reaction studies

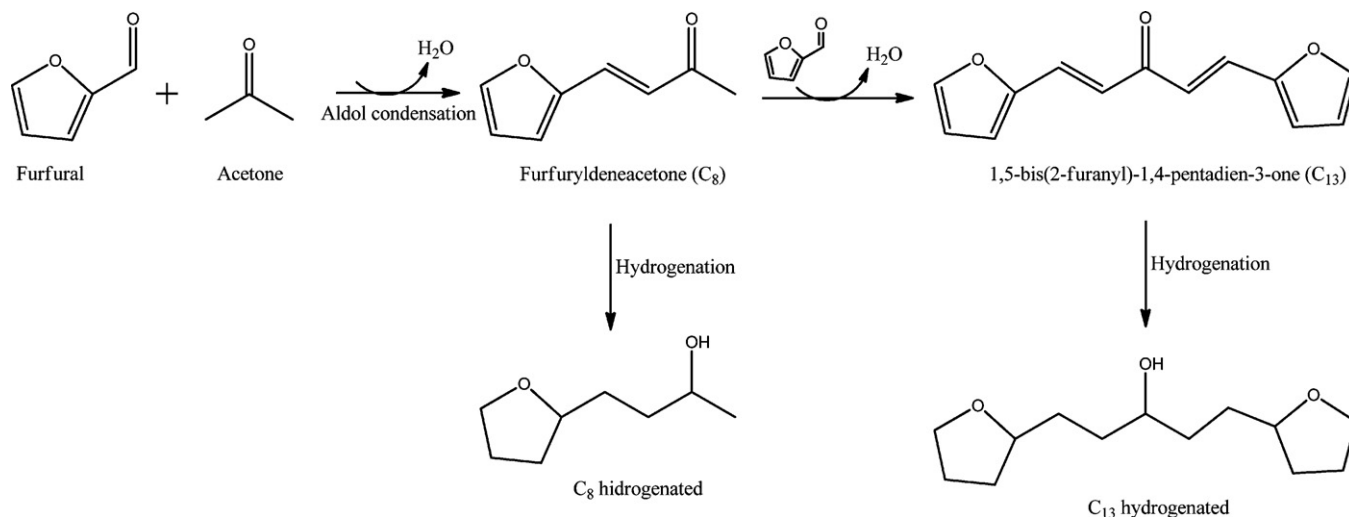
The catalytic activity was evaluated in the aldol condensation of acetone and furfural. The general mechanism, as proposed in the literature for this reaction [7], is depicted in the Scheme 1. It involves the C–C coupling between the carbonyl group of one molecule and the carbonyl α -carbon of the other molecule (in this case acetone, since furfural has no α -H atoms needed for the reaction) to form larger organic molecules. Acetone first reacts with furfural to form C₈ species, which can subsequently react with a second furfural molecule to form a C₁₃ molecule. The last adduct will lead to the most valuable hydrocarbon after subsequent deep hydrogenation.

Figs. 2 and 3 show the evolution of the furfural conversion and the selectivities for the different products, respectively. As

observed in Fig. 2 (furfural conversion), Pd/MgO–Al₂O₃ shows the best performance in terms of furfural conversion, followed by the Pd/MgO–ZrO₂ catalyst, the Pd/MgO–Al₂O₃(iso), and the Pd/CaO–ZrO₂ catalyst. However, the differences among the three first catalysts are negligible once the hydrogenation step is started; remaining the activity of the Pd/CaO–ZrO₂ catalyst markedly lower (the maximum conversion obtained was 50%, whereas all the other catalysts reach total conversion in time interval studied).

Evolution of the selectivity for C₈ and C₁₃ adducts with reaction time is shown in Fig. 3. Both selectivities were calculated based on furfural units, as it is shown in the next expression for the case of C₈ selectivity.

$$C_8 \text{ selectivity (\%)} = \frac{\text{mol } C_8}{\text{mol } C_5 + \text{mol } C_8 + 2 \times \text{mol } C_{13}} \times 100 \quad (1)$$



Scheme 1. Reaction network for aldol-condensation and hydrogenation of furfural and acetone.

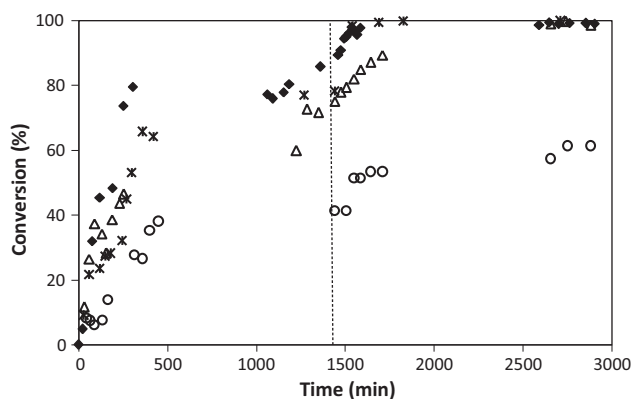


Fig. 2. Evolution of the furfural conversion with the reaction time for aldol-condensation followed by hydrogenation with different catalysts. Pd/MgO–Al₂O₃ (◆); Pd/MgO–Al₂O_{3(iso)} (△); Pd/CaO–ZrO₂ (○); Pd/MgO–ZrO₂ (*). Discontinuous line represents the transition from aldol condensation conditions to hydrogenation conditions.

It is observed that selectivities for the C₈ are systemically higher during the condensation steps, whereas during hydrogenation steps the selectivity to C₁₃ systemically increases. This behavior (also observed in the work of Prof. Dumesic group) can be explained considering the low solubility of the C₁₃ in the aqueous phase.

Therefore, an important fraction of the C₁₃ formed during the condensation phase only can be detected when it is hydrogenated. Consequently, as the selectivity is a relative magnitude, the C₈ selectivity is higher in the condensation.

Overall carbon yield was calculated according to the following expression:

Overall carbon yield (%)

$$= \frac{3 \times \text{mol } C_3 + 5 \times \text{mol } C_5 + 8 \times \text{mol } C_8 + 13 \times \text{mol } C_{13}}{3 \times \text{mol } C_3 \text{ fed} + 5 \times \text{mol } C_5 \text{ fed}} \times 100 \quad (2)$$

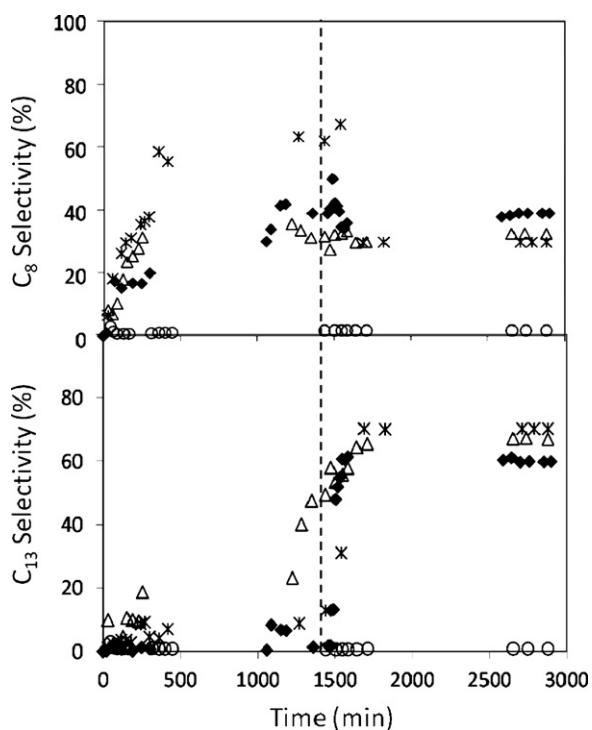


Fig. 3. Evolution of the C₈ and C₁₃ selectivity with the reaction time for the different catalysts studied in this work (see Fig. 2 for codes).

It is observed that the closure of the carbon balance decreases markedly at the end of the condensation period, reaching values close to 40% for the catalysts supported on the Mg–Al mixed oxide. That is so because of the limited solubility of these adducts in water (especially in the case of the C₁₃ adducts). During the hydrogenation, the solubility of these adducts increases, leading to an increase in the carbon balance closure. In order to corroborate this assumption, separate experiments were performed (with the Pd/MgO–ZrO₂ catalyst) stopping the experiment before the hydrogenation step. Reaction mixture was filtered and the solid was extracted with ether. The same procedure was repeated in the experiment performed with the same catalyst but after the hydrogenation step. The amounts of C₈ compounds were slightly higher (ca. 10%) in the experiment stopped after the condensation step, being this difference markedly higher (ca. 60%) in for the C₁₃ fraction composition.

In spite of the increase of the solubility of the condensation adducts upon hydrogenation, Pd/CaO–ZrO₂ and Pd/MgO–Al₂O_{3(iso)} are unable to reach a balance of 100% at the end of hydrogenation phase (balance closure about 90%), whereas the other two catalysts reach the 100% closure. It is related to the formation of other products different of C₈ and C₁₃ adducts that do not undergo hydrogenation or are insoluble in aqueous phase in both, condensation and hydrogenation forms. These results are consistent with the worst selectivities for the main products.

In order to identify the extent at which the condensation reactions leading to heavy organic products are taking place, TPO-experiments (not shown) of the used catalysts have been carried out (no CO₂ release peaks were observed during the TPO of fresh catalysts). During these experiments, heavy condensates are oxidized to CO₂ resulting in a signal that can be related to the concentration of these deposits. It was observed that Pd/MgO–Al₂O₃ is the catalyst bearing the greatest amount of carbon deposits. However, Pd/CaO–ZrO₂ presents the lowest amounts of releases CO₂, ruling out the presence of secondary condensation reactions. In addition, combustion temperatures of the carbonaceous deposits of this last catalyst are markedly higher than the corresponding to the other materials, suggesting a different nature of the carbonaceous deposits. Thus, results obtained in the TPO suggest that the formation of the carbonaceous materials is not relevant for justifying neither the reactivity differences nor the lack of carbon balance closure. This fact is reasonable considering the low reaction temperature (390 K) and that the reaction is performed in aqueous phase. Therefore, the non-closure of the carbon balance with the Ca–Zr catalysts is caused by the formation of insoluble intermediates or by the formation of minor amounts of other condensation or degradation products. In good agreement with this observation, the catalysts that are more active for the condensation reaction (as the case of Pd/MgO–Al₂O₃ catalyst) are the catalyst bearing larger amounts of carbonaceous deposits, whereas the Pd/CaO–ZrO₂, which is less active for condensation reaction bears the lowest amounts of carbonaceous deposits.

Taking into account all these considerations, it is concluded that the Pd/CaO–ZrO₂ is not a suitable catalyst for this kind of processes. The main reason for this behavior is the weakness and relatively low concentration of basic sites on this material (Table 1, Fig. 1), significantly lower than the other three materials. Thus, although the acid–base properties were determined at gas-phase conditions, in general acid/base trends determined in gaseous phase using TPD of probe molecules show good agreement with the reactivity trends for other aqueous phase reactions, as pointed out by West et al. for aqueous-phase butanol dehydration [26].

At the studied reaction conditions, catalysts based on both Mg–Zr and Mg–Al mixed oxides present adequate activities and selectivities for the desired reaction products. If the furfural conversion is taken into account, Pd/MgO–Al₂O₃ presents the highest

activity, followed by Pd/MgO–ZrO₂ and Pd/MgO–Al₂O_{3(iso)}. Differences are more marked in the condensation step, when only the basic sites participate in the reaction. This behavior is unexpected at first insight, since both the total concentration of basic sites is lower than the corresponding to the Pd/MgO–ZrO₂, and similar to Pd/MgO–Al₂O_{3(iso)}. It suggests that either, the low strength basic sites plays a key role in the activation of the furfural molecule (Pd/MgO–Al₂O₃ has more concentration of the weakest basic sites, as observed in Fig. 1), or that the medium-strength acid sites (as also observed for the Pd/MgO–Al₂O₃ in this figure) can also participate in the furfural activation. At this point, although the mechanism of the aqueous-phase aldol condensation reactions is not so widely studied, gas-phase aldol condensation was considered to be also catalyzed by acid–base pairs [27].

If the selectivities are taken into account, it is observed that the differences among the three materials are very slight. At total conversion, the selectivity to the desired fraction (C₁₃) follows the following order: Pd/MgO–ZrO₂ > Pd/MgO–Al₂O_{3(iso)} > Pd/MgO–Al₂O₃, whereas in the case of the C₈ selectivity, the trend is just the opposite. This result suggests that the higher concentration of basic sites enhances the subsequent condensation.

4. Conclusions

The proposed catalysts are active for the aqueous-phase aldol condensation of acetone–furfural mixtures. The activity of these materials is closely related to the distribution of both basic and acid sites. Pd/Ca–Zr catalyst presents the worst performance, related to its lower concentration of basic sites, as well as the weakness of these sites.

Pd/MgO–Al₂O₃ catalyst shows the highest furfural conversion, although its basic sites are not the strongest or in a higher concentration. Thus, an influence of the medium-strength basic sites of the material on the catalyst performance can be inferred.

Concerning to the selectivity to the desired fraction (C₁₃), although only slight differences were observed between the Pd/MgO–Al₂O₃ and Pd/MgO–ZrO₂ catalysts, obtained results suggested that the catalysts with higher concentration of basic sites are the most selective for this fraction.

The addition of Pd to the studied basic catalyst largely modifies its acid–base properties. These changes must be taken into account in the rational design of bi-functional condensation–hydrogenation catalysts.

Acknowledgments

This work was supported by the Spanish Government (contract CTQ2008-06839-C03-02). L. Faba thanks the Government of the Principality of Asturias for a Ph.D. fellowship (Severo Ochoa Program).

References

- [1] IEA, World Energy Outlook World, International Energy Agency, Paris, 2007.
- [2] C. Perego, D. Bianchi, Chem. Eng. J. 161 (2010) 314.
- [3] J.N. Chheda, J.A. Dumesic, Catal. Today 123 (2007) 59.
- [4] K. Karimi, S. Kheradmandinia, M.J. Taherzadeh, Biomass Bioenergy 30 (2006) 247.
- [5] R.M. West, E.L. Kunkes, D.A. Simonetti, J.A. Dumesic, Catal. Today 147 (2009) 115.
- [6] G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barret, J.A. Dumesic, Science 308 (2005) 1446.
- [7] C.J. Barret, J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, Appl. Catal. B 66 (2006) 111.
- [8] G.W. Huber, J.A. Dumesic, Catal. Today 111 (2006) 119.
- [9] J.L. Di Cosimo, V.K. Díez, C.R. Apesteguía, Appl. Catal. A 137 (1996) 149.
- [10] R. Zeng, X. Fu, C. Gong, Y. Sui, X. Ma, X. Yang, J. Mol. Catal. A: Chem. 229 (2005) 1.
- [11] B.M. Choudary, M.L. Kantam, P. Sreekanth, T. Bandopadhyay, F. Figueras, A. Tuel, J. Mol. Catal. A 142 (1999) 361.
- [12] J.C.A.A. Roelofs, D.J. Lensveld, A.J.v. Dillen, K.P.d. Jong, J. Catal. 203 (2001) 184.
- [13] Y. Shigemasa, K. Yokoyama, H. Sashiwa, H. Saimoto, Tetrahedron Lett. 35 (1994) 1263.
- [14] A.L. McKenzie, C.T. Fishel, R.J. Davis, J. Catal. 138 (1992) 547.
- [15] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, J. Mol. Catal. A: Chem. 218 (2004) 81.
- [16] R. Sree, N.S. Babu, P.S.S. Prasad, N. Lingaiah, Fuel Process. Technol. 90 (2009) 152.
- [17] M. León, E. Díaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 3663.
- [18] H. Wang, M. Wang, N. Zhao, W. Wei, Y.H. Sun, Catal. Today 115 (2006) 107.
- [19] S. Liu, J. Ma, L. Guan, J. Li, W. Wei, Y. Sun, Microporous Mesoporous Mater. 117 (2009) 466.
- [20] S. Lambert, N. Job, L. D'Souza, M.F.R. Pereira, R. Pirard, B. Heinrichs, J.L. Figueiredo, J.P. Pirard, J. Regalbutto, J. Catal. 261 (2009) 23.
- [21] E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, J. Coca, Microporous Mesoporous Mater. 82 (2005) 173.
- [22] E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, J. Coca, J. Chromatogr. A 1049 (2004) 161.
- [23] D. Carriazo, M. del Arco, C. Martín, V. Rives, Appl. Clay Sci. 37 (2007) 231.
- [24] F. Prinetto, G. Ghiotti, R. Durand, D.J. Tichit, Phys. Chem. B 104 (2000) 11117.
- [25] H.A. Prescott, Z.-J. Li, E. Kenmitz, A. Trunschke, J. Deutch, H. Lieske, A. Auroux, J. Catal. 234 (2005) 119.
- [26] R.M. West, D.J. Braden, J.A. Dumesic, J. Catal. 262 (2009) 134.
- [27] J.L. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, J. Catal. 178 (1998) 499.



Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C–C bond formation reactions from bioorganic materials

Salvador Ordóñez*, Eva Díaz, Marta León, Laura Faba

Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Oviedo, Faculty of Chemistry, Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 May 2010

Received in revised form 3 November 2010

Accepted 5 November 2010

Available online 18 December 2010

Keywords:

Aldol-condensation

Biomass conversion

Biofuels

Basic catalysis

Bioethanol upgrading

Ketone upgrading

ABSTRACT

The performance of a hydrotalcite-derived mixed oxide (Mg_3AlO_x) for the three different aldolization reactions, concerned with the valorisation of biomass derivatives, has been studied in this work. The studied reactions were acetone self-condensation, ethanol condensation for the synthesis of C_4 chemicals, and the aldolization of aqueous mixtures of acetone and furfural. The gas phase condensation of acetone generates mesityl oxide (C_6) and isophorones (C_9) as main products, with high selectivities for mesityl oxide (up to 80%). Reaction of ethanol leads to butanol and 1,3-butadiene, although important amounts of undesired ethylene were found at the highest temperatures. Concerning to the liquid-phase condensation of furfural with acetone, C_8 and C_{13} species were found as reaction products. The performance of the catalysts can be explained in terms of the distribution of acid and basic sites determined by NH_3 - and CO_2 -TPD, being needed medium strength basic sites ($\text{M}^{n+}-\text{O}^{2-}$ pairs) for the condensation reactions, whereas the presence of acid–base pairs are needed for alcohols dehydrogenation (previous step for the condensation when ethanol is used as reactant). The presence of acid sites also leads to lateral reactions, such as the dehydration of ethanol or the rearrangement of lineal phorones into cyclic compounds (isophorones) in the reaction of acetone.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The use of biomass as raw material for the synthesis of fuels and chemicals is nowadays a major challenge because of the scarcity of fossil fuels and the global climate change concerns. Although from a thermodynamic point of view, the use of biomass for satisfying the needs of fuels and chemicals is reliable [1], many technological limitations burden this possibility. Only a very minor fraction of this biomass (triglycerides, sugars and starches) can be selectively transformed into fuels (biodiesel) or chemicals (mainly ethanol), whereas most of the biomass components (cellulose, lignin) are not easy to transform into valuable organic molecules. Most of the treatments of the whole biomass (such as pyrolysis or acid/enzymatic hydrolysis) lead to the formation of low-rank organic molecules of low molecular weight and high oxygen/carbon ratio. In this way, bioethanol is obtained in the fermentation of sugars and starches; chemicals such as acetone, acetic acid, phenols, furfural and other light oxygenates are released during the fast pyrolysis of biomass feedstock [2], and large amount of oxidised derivatives of the sugars (such as furfural, hydroxymethylfurfural,

glucuronic acid) are formed during the acid hydrolysis of wooden feedstocks [3].

The transformation of molecules of low molecular weight into larger molecules must involve the formation of new carbon–carbon bonds. Aldol-condensation reactions, taking place between two molecules with carbonyl groups (aldehydes or ketones), allow the formation of these bonds at mild conditions, but needing a basic catalyst. The mechanism of base-catalysed reaction involves equilibrium formation of the enolate ion, following by the addition of the enolate to the carbonyl group of the second aldehyde or ketone. Depending on the base concentration and the operation temperature, successive elimination steps are also possible, leading to unsaturated carbonylic compounds [4]. A subsequent reaction of these adducts lead to alcohols or olefins, of higher molecular weight than the parent molecule. The basic material also catalyses the transformation of alcohols into carbonylic compounds (aldehydes for primary alcohols and ketones for secondary alcohols), allowing the use of alcohols as raw materials for this kind of reactions (known as Guebert reactions when alcohols are used as reactants [5]). The liquid-phase condensation of furfural and acetone, proposed by Dumesic and co-workers [6,7] as the initial step in the preparation of diesel fuels; the preparation of C_4 chemicals (butenes, butadiene, butanol, etc.) from bioethanol [8,9], and the formation of C_6 and C_9 chemicals (including alcohols and aromatic compounds such as mesitylene) from acetone [10,11], are typical

* Corresponding author. Tel.: +34 985 103 437; fax: +34 985 103 434.
E-mail address: sordonez@uniovi.es (S. Ordóñez).

applications of this kind of reactions in the field of the valorisation of biomass derivatives.

Different basic catalysts have been proposed for these reactions, such as MgO (proposed by Ndou et al. [12] for ethanol dimerization), hydroxyapatite (proposed by Tsuchida et al. [8] for the same reaction), magnesia–zirconia mixed oxides (proposed by Barret et al. [7] for aldol condensation of acetone and furfural in liquid phase), or niobium oxides (proposed by Paulis et al. [13] for acetone self-condensation). Among these materials, Mg–Al mixed oxides derived from hydrotalcite precursors are very interesting catalysts since they are relatively cheap, does not contain toxic metals, and present enhanced stability both at high temperatures and in aqueous solutions [14]. In a previous work [15], we have shown that the alkaline properties of these materials are strongly dependent on chemical composition and synthesis procedure. On the other hand, the presence of both acid and basic sites, the nature of basic sites, its density, or the presence of an external solvent, largely affects its performance in condensation reactions, since these reactions involve a complex sequence of elemental steps catalysed either by basic or acid sites, as well as by combinations of these sites.

The scope of the present work is the study of three different condensation reactions of practical interest (liquid-phase condensation of acetone and furfural, gas-phase ethanol dimerization and gas-phase acetone self-condensation) over hydrotalcite-derived mixed oxides. Acetone, often obtained by thermochemical treatment of biomass, can form via aldol condensation dimers of acetone (such as mesityl oxide) or cyclic compounds (such as mesitylene). Ethanol is obtained from the fermentation of carbohydrates, and can be used directly as fuel or as raw material of derivatives. Aldol condensation of ethanol yields C₄ compounds such as 1-butanol (additive to gasoline or solvent) [12] or 1,3-butadiene (used in the polymerization of synthetic rubber). Furfural is obtained from cellulose after an aqueous-phase process, such as acid hydrolysis. Its condensation with acetone produces large organic compounds, which after dehydration/hydrogenation are converted into a paraffinic mixture equivalent to biodiesel [6]. All these compounds are interesting raw materials in organic chemical industry.

2. Experimental procedure

2.1. Catalysts preparation

Mg–Al layered double hydroxide (LDH) with Mg/Al ratio of 3 was synthesized by coprecipitation at low supersaturation conditions (constant pH), according to the previously reported procedure [15]. The material was prepared mixing 1 M solutions of Mg(NO₃)₂·6H₂O (Fluka, >99%) and Al(NO₃)₃·9H₂O (Panreac, 98%) in 3/1 molar ratio. A volume of 150 mL of this solution was added drop wise to 100 mL of K₂CO₃ (Panreac, 99%) 0.2 M under sonication at 298 K. The pH was kept at 10 by adding appropriate quantities of 1.6 M NaOH (Prolabo, 98%) solution. After that, the precipitate was separated by high-speed centrifugation, washed in deionized water in order to remove the alkali metals and the nitrate ions until pH 7, and dried in oven at 373 K for 24 h. The resulting hydrotalcites were calcined in air flow at 723 K for 7 h to obtain the mixed oxides.

2.2. Reaction studies

Three different reaction studies were carried out: aldolization of acetone (reaction (1)), aldolization of ethanol (reaction (2)) and aldol condensation of furfural with acetone (reaction (3)). For reactions (1) and (2), a fixed bed reactor consisted of a 0.4 cm i.d. U-shaped quartz placed in electric furnace controlled by PID was employed. The catalyst (about 150 mg) was placed over a plug of

quartz wool and a thermocouple was placed inside the catalyst bed. A helium flow of 0.05 L min⁻¹ (s.t.p.) of acetone (3.2 vol.%) or ethanol (5.5 vol.%) – both supplied by Panreac, 99.5% – was fed. Outgoing gases from the ethanol reaction were analyzed on-line using by mass spectrometry after chromatographic separation (Shimadzu QP-2010). The spectrometer was previously calibrated for reaction product response. Conversion was calculated based on peak areas of ethanol. For acetone reaction, products were collected in a cold trap (mixture of liquid nitrogen and isopropanol) and analyzed by gas chromatography. Product identification was confirmed by analysis in a GC–MS (Shimadzu QP-2010), using the same column and conditions that in the gas chromatograph. Mass balance closures were always higher than 90%.

For the reaction (3), experiments were carried out in a 0.5 L stirred batch autoclave reactor (Autoclave Engineers EZE Seal, 500 mL) equipped with a PID temperature controller and a back pressure regulator. The reactor was loaded with 0.25 L of an aqueous solution of furfural (Panreac, 98%) and the catalyst (500 mg, with an average particle diameter of 50–80 μm), and air was purged out by adding nitrogen up to 55 bar for three times before starting the condensation reaction. Acetone (Panreac, 99.5%) was introduced to start the reaction, resulting a 5% of organic compounds in aqueous solution (furfural: acetone molar ratio of 1:1). Then, the reactor was pressurized to 10 bar with N₂, heated to reaction temperature, and stirred at 1000 rpm for 24 h. Samples (12–15 samples of 1 mL) were withdrawn from the sampling port during the condensation reaction. Samples were filtered, extracted in ethyl acetate and automatically analyzed by capillary GC in a Shimadzu GC-2010 apparatus equipped with a FID detector, using a 15 m long CP-Sil 5 CB capillary column as stationary phase. Peak assignment was performed by GC–mass spectra and responses were determined using standard calibration mixtures.

2.3. Catalysts characterization

The crystallographic structure of the mixed oxide was determined by XRD using a Philips PW 1710 diffractometer, working with the Cu–K_α line ($\lambda = 0.154$ nm) in the range 2θ between 5° and 85° at a scanning rate of 2θ of 2°/min. Textural characteristics of specific surface area and pore volume were estimated by nitrogen adsorption at 77 K in a Micromeritics ASAP 2020 surface area and porosity analyzer. The strength and distribution of the basic sites were determined by temperature programmed desorption of preadsorbed CO₂ in a Micromeritics TPD/TPR 2900 apparatus. Samples (10 mg) were treated in He at 723 K for 0.3 h and exposed to a CO₂ stream at 323 K temperature until saturation coverage were reached. Weakly adsorbed CO₂ was removed by flushing with He at the same temperature for about 0.3 h. The temperature was then increased at a linear rate of 5 K/min from 293 to 723 K and the rate of CO₂ evolution was monitored by mass spectrometry. The same apparatus was used for NH₃-TPD. In this case, the sample was firstly cleaned at 723 K, then cooled to 323 K and saturated with NH₃ (5% in helium) for 0.3 h. Then, samples were purged for 0.3 h in He before starting the TPD experiments under He from 323 to 723 K.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of catalyst

The catalyst used in this work has been selected from a systematic comparison of hydrotalcite-derived materials prepared by different methods and under different reaction conditions [15]. The selected magnesium–aluminium double oxide presents a high CO₂ adsorption capacity (measured by thermogravimetry at 0.1 MPa and 323–373 K), a low percentage of CO₂ irreversibly adsorbed, and

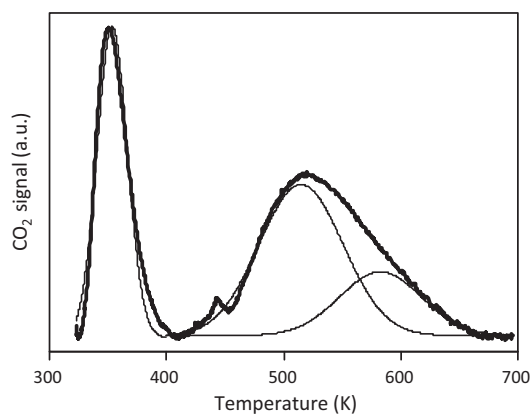


Fig. 1. CO₂-TPD profile of the Mg₃AlO_x. Thin lines corresponding to the deconvolution of the profile.

a similar ratio of the strongest basic sites (monodentate carbonates) and the weakest sites (bidentate carbonates and bicarbonates) – determined from the highest vibration modes of the FT-IR spectra.

Elemental analysis of the catalyst gave an Mg/Al ratio of 3, very similar to the precursor solution. Thermal decomposition of the hydrotalcite precursor led to the formation of a mixed oxide with a surface area of 142 m² g⁻¹ and significant porosity (0.82 cm³ g⁻¹). Diffraction pattern is consistent with the presence of a crystalline MgO periclase phase (JCPDS 45-946), whereas aluminium compounds are either well-dispersed or in amorphous phases. A quantitative measurement of the basic site strength was obtained by CO₂-TPD, Fig. 1. This profile showed three desorption peaks at 353 K (59 μmol g⁻¹), 518 K (79 μmol g⁻¹) and 580 K (33 μmol g⁻¹).

From IR measurements reported in our previous work [15], it was observed that after CO₂ adsorption at 298 K, bicarbonates, as well as unidentate, chelating bidentate and bridged bidentate carbonates were formed. Bicarbonates and bridging bidentate carbonates disappear above 373 K, chelating bidentate carbonates above 473 K, and a fraction of unidentate carbonates remain after evacuation at 673 K [15]. Hence, in TPD experiment, the low temperature desorption peak corresponds to bicarbonate (species adsorb on weakly basic OH groups) and bridging bidentate carbonate (bidentate carbonates adsorb on Mg–O site pairs, bridging carbonates require two cationic sites). The medium temperature peak could be attributed to chelating bidentate carbonates (species formed on just one Mg²⁺ site), and the high temperature TPD desorption peak would correspond to unidentate carbonated, species formed on strongly basic surface O²⁻ anions.

The NH₃-TPD profile of the calcined hydrotalcite is shown in Fig. 2. Ammonia desorption starts at about 330 K, reaching a first maximum at 380 K, and a shoulder centred at about 420 K, with a total ammonia release of 129 μmol g⁻¹. The first peak is associated to physisorbed and very weakly adsorbed ammonia, corresponding to the weakest Bronsted acid sites, whereas the second one is

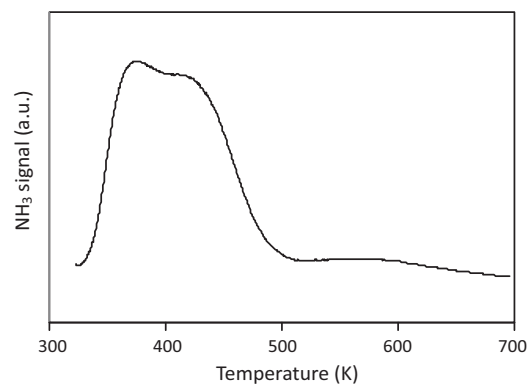


Fig. 2. NH₃-TPD profile of the Mg₃AlO_x.

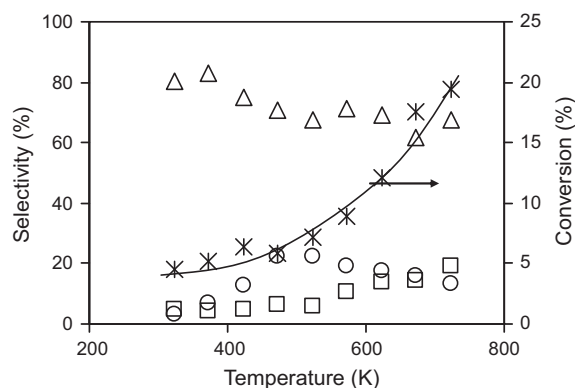


Fig. 3. Influence of the reaction temperature on the conversion (*) and selectivities towards the main reaction products in the condensation of acetone: diacetone alcohol (□), mesityl oxide (Δ) and α-isophorone (○).

attributed to NH₃ adsorbed on strong Lewis acid sites [16,17]. These authors also found that Mg–Al mixed oxides present mainly Lewis acidity. In summary, the catalyst here tested presents similar characteristics (both amount of acid and basic sites, and its distribution) to mixed oxides used for base-catalysed reactions [9,18–20].

3.2. Gas-phase acetone self-condensation

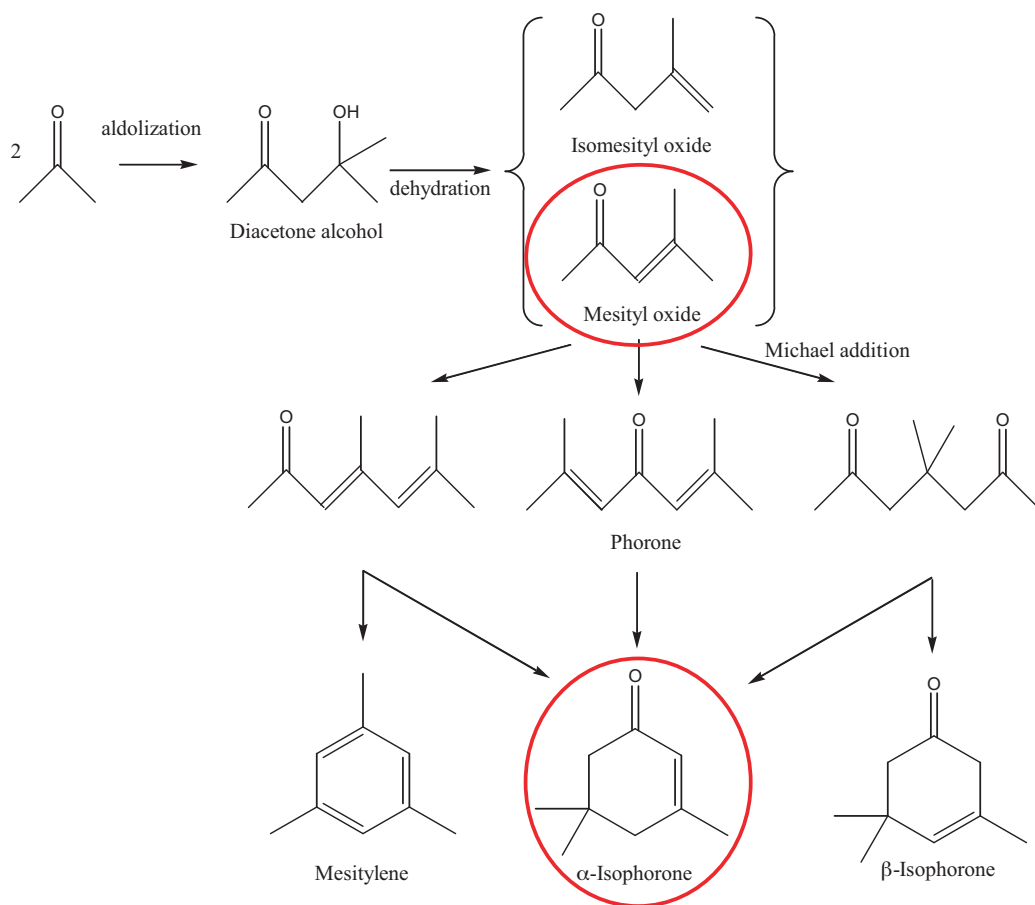
Gas phase condensation of acetone was performed over the Mg₃AlO_x catalyst at temperatures between 323 and 723 K. Additionally, a blank experiment was carried out at 723 K using a bed of quartz instead of the catalyst, without observing any reaction product. Overall conversion and selectivity to the main reaction products – diacetone alcohol (C₆), mesityl oxide (C₆) and α-isophorone (C₉) – are summarized in Fig. 3. Other minor products detected were: isomesityl oxide (C₆), phorone (C₉), mesitylene (C₉) and β-isophorone (C₉), Table 1.

According to the results obtained and the reaction pathways suggested in the literature [13,19], the mechanism summarized in

Table 1

Summary of the catalytic results (conversion and selectivity) for the gas phase aldol condensation of acetone over Mg₃AlO_x (150 mg catalyst, 3.2% acetone in He flow).

Temperature (K)	323	423	523	623	723
Conversion (%)	4.5	6.3	7.3	12	19
Selectivity (%)					
Diacetone alcohol	4.9	4.7	6.0	13.9	19.1
Isomesityl oxide	0	0	0.08	0.3	1.7
Mesityl oxide	80.0	74.9	68.6	69.1	67.8
Phorone	3.1	3.9	1.6	1.4	0.5
Mesitylene	2.1	1.0	0.6	3.1	3.2
α-Isophorone	3.1	12.6	22.6	17.6	13.3
β-Isophorone	2.5	1.7	1.5	0.3	0.6



Scheme 1. Reaction scheme of gas phase aldol condensation of acetone. In circles the major reaction products.

Scheme 1 is proposed for this reaction. According to this scheme, aldol condensation of acetone leads to diacetone alcohol, which selectively increases with the temperature, especially above 600 K. Aldolization requires base catalysis. More concretely, this step involves acid–base pair sites [9]; thus the surface $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ pairs, medium strength base sites, are involved in this condensation [15]. Diacetone alcohol decomposes by dehydration into either mesityl oxide or isomesityl oxide. Mesityl oxide is the major product in this reaction (70–80%), whereas the isomesityl oxide hardly gets 1% of selectivity (Table 1). The high selectivity towards the first isomer is a consequence of the basic character of the catalyst [13]. According to this mechanism proposed, a Michael addition of acetone leads to different linear trimers, phorone, and so on tetramers or pentamers. Nevertheless, phorone was always observed in very small amounts (Table 1), thereby suggesting that the compound rearranges rapidly to yield cyclic products. α -Isophorone is the major C_9 product, and its formation requires the presence of stronger basic sites than the C_6 products [20]. The O^{2-} basic sites could be responsible of this rearrangement. Selectivities for mesitylene and β -isophorone are very low, about 3 and 2%, respectively. This is in agreement with the basic character of the catalyst, since the formation of these cyclic compounds is catalysed by medium-acidity sites [13]. These authors also report the decomposition of trimers, tetramers and pentamers into acetic acid, compound not detected in our experiments. It should be also pointed out that neither isopropanol nor methyl isobutyl ketone (compounds reported in the self-condensation of acetone [18]) are detected. Both kinds of reactions are catalysed with active phases with redox properties, which are not present in the studied material. Product distribution here reported for the condensation of acetone is congruent with data reported in the literature for this reaction on mixed oxides with

similar distribution of basic sites; however, if the reaction is carried out on a more acidic catalyst, the selectivity towards mesitylene could get values of 50% [18].

3.3. Aldol condensation of ethanol (Guerbet reaction)

The reactivity of ethanol was tested at similar conditions, a blank experiment was also carried out at the maximum reaction temperature, negligible conversion being obtained. Results of conversion and selectivities for C_2 and C_4 products are summarized in Fig. 4.

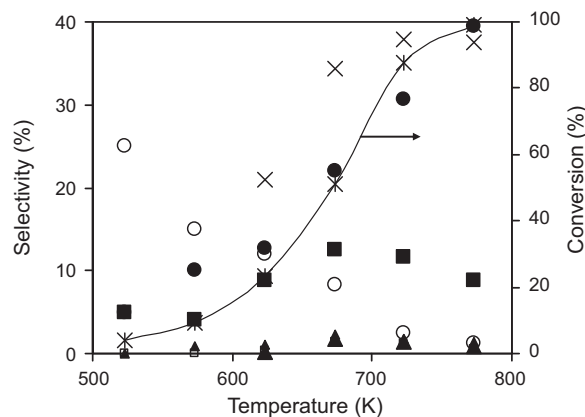
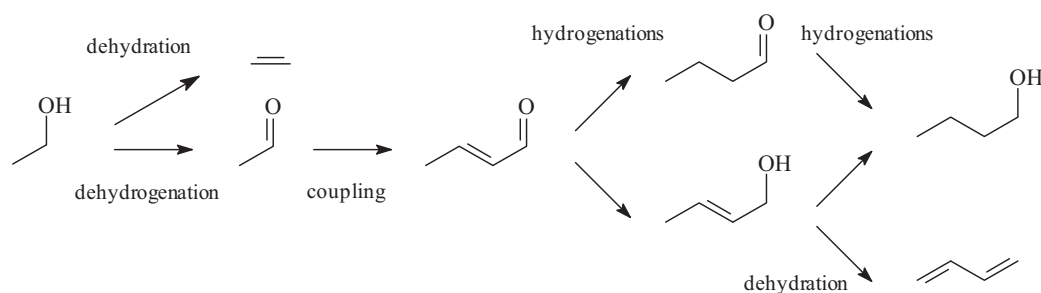


Fig. 4. Influence of the reaction temperature on the conversion (*) and selectivities towards the main reaction products in the ethanol condensation: acetaldehyde (●), ethylene (×), 1-butanol (○), 2-butanal (◆), 2-buten-1-ol (□), butanal (▲), and 1,3-butadiene (■).



Scheme 2. Mechanism for ethanol condensation.

It is observed that the selectivity for acetaldehyde and ethylene increases as temperature increases, whereas the selectivity for C_4 products trends to decrease with increasing temperatures. In addition, some other heavier products ($n-C_6$, $n-C_8$, and $n-C_{10}$ alcohols and olefin derivatives) were formed by subsequent condensation, being the selectivities for the formation of these compounds lower than 10%. Results obtained are, in terms of the selectivities obtained for C_4 fraction, better than the obtained with MgO catalysts tested at similar conditions [12], and slightly worse than the obtained with an optimised formulation of a hydroxyapatite catalysts [8].

In general terms, selectivities for condensation products are lower than in the case of acetone. The complexity of the reaction pathways, involving elementary steps not leading to condensation products (for example dehydration yielding ethylene) justifies this behaviour. On the other hand, additional dehydrogenation steps for transforming alcohols into aldehydes are also required for obtaining condensation products. Although this last reaction is also catalysed by basic sites, the chemical requirements of these sites are different in both reactions (dehydrogenations and condensations).

According to the results obtained and the reaction pathways proposed in the literature [8,9], the mechanism summarized in Scheme 2 is proposed for this reaction. Acetaldehyde is obtained from ethanol by dehydrogenation. This reaction involves the dissociative adsorption of ethanol on acid–base pairs [21]. The surface $M^{n+}-O^{2-}$ pairs, sites on which chelating and bridging bidentate carbonates are formed [15], catalyse this reaction since cationic sites adjacent to oxygen positions are required. Condensation of adsorbed acetaldehyde molecules to form n -butanol requires the formation of a carbanion intermediate. This step involves both acid–base pair sites, but also a high density of basic sites [9]. Thus, the higher concentration of the surface $M^{n+}-O^{2-}$ pairs, the higher extent of this reaction. 2-Butenal, 2-buten-1-ol, and butanal are formed as intermediate species that finally hydrogenate to 1-butanol [12], justifying their low selectivity in the reaction. These hydrogenation reactions have been found by other authors, suggesting that they are caused by the recombination of the organic molecules with hydrogen atoms resulting from the alcohol dissociative adsorption [9]. 2-Butenal and 2-buten-1-ol are also intermediates in the formation of 1,3-butadiene by the Lebedev reaction [8]. According to this reaction, that requires acid and basic sites, acetaldehyde is both reactive and catalyst, thus a decrease in acetaldehyde yield is observed at the beginning of 1,3-butadiene

production. Finally, ethylene is the result of the ethanol dehydration, which requires the presence of acid sites [9]. These authors reported the benefits for ethylene formation of the presence of high density of $Al^{3+}O^{2-}$ pairs and lower density of strong basic sites. Thus, the Lewis acidity observed from the NH_3 -TPD could be responsible of the ethylene formation. It is remarkable that the experiments carried out at the lowest temperature, do not yield to the formation of dehydration products (negligible selectivities for ethylene formation), being the formation of these products largely increased as temperature increases. This result suggests that there is a temperature interval at which the basic sites are active, but the acid sites are not active for dehydration reactions. More detailed studies, varying the strength and concentration of acid and basic sites also support these assumptions [22].

Results shown here are in agreement with data reported in the literature for similar catalysts [9]. Materials with the strongest basic sites (e.g. MgO) presents low activity, since the O^{2-} groups hinder the ethanol dissociative adsorption; whereas samples with higher amounts of acidic groups (hydrotalcites derived mixed oxides with low Mg/Al ratio) favour the dehydration reaction towards ethylene [9].

3.4. Aldol condensation of furfural with acetone

Liquid phase condensation of furfural with acetone was performed over the Mg_3AlO_x catalyst at temperatures between 323 and 373 K. As in previous reactions, a blank experiment was carried out without catalyst, in which no products were observed. Condensation of furfural with acetone forms C_8 and C_{13} compounds, Table 2. These C_8 and C_{13} species are considered as the precursors of diesel-quality biofuels after a deep hydrogenation reaction [6,7]. The analysis of the dimmers and trimers formed was carried out after liquid extraction in ethyl acetate.

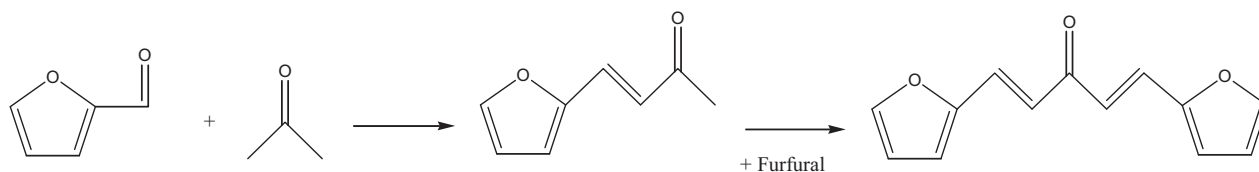
Table 2 shows the experimental results obtained in the reaction of furfural with acetone at molar ratio 1:1, at reaction temperatures from 323 to 373 K and for different reaction times (batch reactor). The rate of furfural conversion of the reaction increases with the temperature; however, after 24 h of reaction, a ~70% of conversion is obtained. Although a more detailed kinetic study is needed for explaining reaction mechanism, the temperature independence of final conversion suggests complex reaction mechanism involving adsorbed species. Selectivity towards both C_8 and C_{13} increases

Table 2

Effect of temperature and reaction time on the product distribution of the aldol condensation of furfural with acetone (5 wt.% organic in aqueous phase, total volume: 250 mL, 0.5 g of catalyst).

	323 K			343 K			373 K		
Reaction time (h)	1	8	24	1	8	24	1	8	24
Carbon balance (%)	54.9	79.0	68.5	80.9	73.4	74.6	78.1	81.2	72.7
C_5 conversion (%)	10.4	33.7	69.9	40.5	54.0	68.0	46.4	48.8	65.5
C_8 selectivity (%) ^a	9.8	23.3	26.8	7.5	19.9	22.9	12.3	15.3	19.8
C_{13} selectivity (%) ^a	0.6	10.4	10.5	9.2	9.0	18.2	11.4	13.2	13.9

^a Selectivity is calculated by mol of C_5 .



Scheme 3. Reaction pathway for aldol-condensation of furfural with acetone.

with the time, being more notorious the effect of time in the heavier compound. The selectivity for the C₈ fraction decreases as temperature increases, suggesting a serial reaction pathway yielding C₁₃ compounds. The only exception to this behaviour is the observed at the highest temperature and reaction time, a decrease on C₁₃ selectivity being observed at this condition. This fact, as well as the low carbon balance closure found, suggests the presence of side condensation reactions leading to heavier products.

Scheme 2 summarizes the different steps for the ethanol condensation reaction. This aldol-condensation reaction begins with the abstraction of α -hydrogen from the acetone to form an intermediate carbanion, which then attacks the carbonyl carbon atom of furfural to form a C–C bond leading to a C₈ product (Scheme 3). Further condensation of the C₈ product with furfural forms a C₁₃ compound. Thus, by analogy with the previous condensation reactions, both acid–base pair sites and high density of strong basic sites are required. Furthermore, the mixed oxide tested in this work also presents weak hydroxyl basic groups, being accepted that these sites are also active for liquid phase aldol condensations [20].

If our results are compared to the previously reported on MgO–ZrO₂ catalyst [6], it is observed that the C₁₃ selectivity here reported is markedly lower, although obtained conversions are very similar. No clear conclusion could be obtained, since although the material here tested presents a higher amount of basic groups (171 $\mu\text{mol/g}$ vs. 103 $\mu\text{mol/g}$), no quantitative information about the distribution of basic sites is available for the Mg–Zr mixed oxide. However, it must be taken into account that XPS analyses done for similar materials demonstrate the presence of both carbonates and bicarbonates [23].

4. Conclusions

Aldolization of organic molecules to increase the molecular weight of the resulting compound is a powerful tool in the valorisation of biomass derived molecules. Three reactions have been tested over a hydrotalcite derived mixed oxide (Mg₃AlO_x): self condensation of acetone and aldolization of ethanol, in gas phase; and aldolization of furfural with acetone, in liquid phase. The characterization of the surface chemistry using CO₂ and NH₃-TPD reveals the presence of basic sites of different strengths, as well as the presence of significant amounts of acid sites. In general, this material seems to provide good performance for reactions involving compounds with carbonyl groups, whereas their performance is not so good for alcohols, since the acidic groups promote the competitive dehydration of the alcohol yielding olefins. However, the activity of both types of sites seems to be tuneable by changing reaction temperature.

The basic-sites distribution of the studied materials also seems to favour the condensation of small molecules in comparison to the condensation of secondary condensation products, being observed high selectivities in the dimerization of acetone (which is positive from the point of view of the technological application of the reaction), as well as the formation of the C₈ fraction in the reaction of furfural and acetone (in this case, the C₁₃ fraction is the most appreciated).

Acknowledgements

M. Ascariz is acknowledged for his help in the products identification by GC–MS. This work was financed by the Spanish Ministry for Innovation (contract MICINN-08-CTQ2008-06839-C03-02). M.L. and L.F. acknowledge their doctoral fellowship to the “Severo Ochoa” program of the Principality of Asturias (Spain).

References

- [1] D.L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals*, Academic Press, San Diego, 1998.
- [2] A. Pandey, *Handbook of Plant-Based Biofuels*, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2009.
- [3] E.L. Kunkes, D.A. Simonetti, R.M. West, J.C. Serrano-Ruiz, C.A. Gärtner, J.A. Dumesic, *Science* (2008) 417.
- [4] D. Tichit, D. Latic, B. Coq, R. Durand, R. Teissier, *J. Catal.* 219 (2003) 167.
- [5] C. Carlini, C. Flego, M. Marchionna, M. Novello, A.M. Raspolli, G. Sbrana, F. Basile, A. Vaccari, *J. Mol. Catal. A* 220 (2004) 215.
- [6] G.W. Huber, J.N. Chhedda, C.J. Barret, J.A. Dumesic, *Science* 308 (2005) 1146.
- [7] C.J. Barrett, J.N. Chhedda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B* 66 (2006) 111.
- [8] T. Tsuchida, J. Kuboa, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *J. Catal.* 259 (2008) 183.
- [9] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499.
- [10] A.S. Canning, S.D. Jackson, E. McLeod, E.M. Vass, *Appl. Catal. A* 289 (2005) 59.
- [11] A. Tichit, M.N. Bennani, F. Figueras, R. Tessier, J. Kervennal, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 401.
- [12] A.S. Ndou, N. Plint, N.J. Coville, *Appl. Catal. A* 251 (2003) 337.
- [13] M. Paulis, M. Martín, D.B. Soria, A. Díaz, J.A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 411.
- [14] F. Cavani, F. Trifffiro, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [15] M. León, E. Díaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 3663.
- [16] J.A. Lercher, *React. Kinet. Catal. Lett.* 20 (1982) 409.
- [17] E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, J. Coca, *Micropor. Mesopor. Mater.* 83 (2005) 292.
- [18] A.A. Nikolopoulos, B.W.L. Jang, J.J. Spivey, *Appl. Catal. A* 296 (2005) 128.
- [19] P. Kustrowski, D. Sulkowska, L. Chmielarz, A. Rafalska-Lasocha, B. Dudek, R. Dziembaj, *Micropor. Mesopor. Mater.* 78 (2005) 11.
- [20] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A* 137 (1996) 149.
- [21] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Ing. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8634.
- [22] M. León, E. Díaz, S. Ordóñez, *Catal. Today*, doi:10.1016/j.cattod.2010.10.003.
- [23] M.A. Aramendía, V. Boráu, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.A. Navío, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *Colloids Surf. A* 234 (2004) 17.



Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides

Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez*

Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Oviedo (Faculty of Chemistry), JuliánClavería s/n, 33006 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 August 2011

Received in revised form

21 November 2011

Accepted 24 November 2011

Available online 3 December 2011

Keywords:

Aldol reaction

Basic catalysis

Biomass upgrading

C–C coupling

ABSTRACT

Catalytic aqueous-phase aldol-condensation of acetone and furfural has been studied in this work. Three different mixed-oxides catalysts (Mg–Zr, Mg–Al and Ca–Zr, with different basic sites distribution) were studied, their activity and selectivity being correlated with their physico-chemical properties. Catalysts with the highest concentration of basic sites (especially medium-strength basic sites) are the most active and selective for the C13 fraction, whereas molar ratios of 1:1 yield the highest selectivities for C13 fraction (more than 60% atomic yield for the Mg–Zr mixed oxide). Concerning to reaction mechanism, *cis* isomers are the first ones formed, whereas *trans* isomers are the most abundant at higher reaction times. The main causes of catalysts deactivation are the modification of the physico-chemical properties of catalysts – because of the interaction with water – and in minor extent, the leaching effect; although homogeneous catalytic effects are discarded at studied conditions.

The products formed, and the kinetic dependence on reactant concentration, are consistent with a catalytic mechanism in which the rate-determining step is the formation of the enolate species. The model considers consecutive reversible reactions yielding C8, in the first step, and C13, in the second step; with a first-order dependence on the species with α -hydrogen (acetone and C8), and zero-th order on those species without it (furfural and C13).

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The depletion of fossil fuel reserves and the increasing concern about global climate change have accelerated the development of fuel production pathways based on renewable resources. Although there is a vast amount of renewable sources for electricity generation (wind, solar, etc.), biomass is the only renewable resource allowing the manufacture of liquid fuels for transportation [1]. On the other hand, the so-called first generation biofuels (biodiesel and bioethanol) are industrially obtained from crops (starch and triglyceride containing seeds, fruits or roots) that compete with food purposes. Therefore, the development of new processes using the whole lignocellulosic biomass is of key interest, because these processes allow using many kinds of wastes (switchgrass, sawdust, low-priced woods, crops wastes, municipal wastes, etc.) as raw materials [2].

Transformation of biomass can proceed by different routes involving biological, thermal, enzymatic or chemical processes [3]. Chemical processes are the most flexible ones, being possible to use the cheapest and most abundant forms of biomass (such as low quality cellulose, and hemicelluloses) as raw material [4]. The first step in these chemical methods is the transformation

of the biomass into sugar solutions useful for enzymatic and biological transformations (such as bioethanol manufacture). However, the presence of bio-incompatible sugar degradation products, such as furfural, as well as the chemical complexity of these solutions, hinders these upgrading procedures [5]. These furanic compounds (furfural or 5-hydroxymethylfurfural), obtained from sugars by catalytic dehydration under mild conditions [6], are valuable chemical platform for manufacturing chemicals and fuels. Direct hydrogenation of these compounds is feasible [7], but it leads to linear C5–C6 hydrocarbons with very poor performance as fuels. However, the aldol condensation of these furanic compounds, or within these compounds and other bioorganic molecules leads to C₁₃–C₁₅ adducts, which can be transformed upon hydrogenation and deep hydrodeoxygenation in high-quality diesel fuels. Therefore, Dumesic and co-workers, proposed a process for obtaining these fuels from furfural and acetone involving the three above-mentioned sequential steps [8,9]. Among these steps, the aldol condensation is the step that determines the overall number of carbon atoms and, hence, the resulting quality of the obtained fuel. This reaction was initially carried out by aqueous NaOH solutions, as homogeneous catalyst [5,10], but present several problems such as the difficult recovery or the corrosion.

Heterogeneously catalyzed aldol condensations have been widely studied in the last decades, but essentially in gas phase. However, aqueous phase environment raises new problems, such as different reaction mechanisms [11], enhanced catalyst leaching

* Corresponding author. Tel.: +34 985 103 437; fax: +34 985 103434.
E-mail address: sordonez@uniovi.es (S. Ordóñez).

[12], and solubility problems [9]. Thus, the development of reusable solid catalysts for aqueous reaction having high activity for this reaction, as well as a complete understanding of the reaction mechanism, has generated an increasing interest.

In the present work, the performance of three basic catalysts for the aqueous-phase aldol condensation of acetone and furfural is studied, determining the effect of the reactant concentration and catalyst properties on the condensation efficiency. Reactivity trends were correlated with physico-chemical properties of the materials, proposing a reaction mechanism and a kinetic model for fitting the data. The three selected materials were the Mg–Zr mixed oxide proposed in the works of Dumesic and co-workers [8,9], a mixed oxide obtained from an Al–Mg hydrotalcite, and a Ca–Zr mixed oxide with enhanced basic properties. These materials have been chosen since they have been previously used with promising results in other basic reactions. Mg–Al mixed oxide was used in reactions of aldol condensation of citral and acetone [13], Knoevenagel condensation between glycerinaldehyde acetonide and ethyl acetoacetate [14] or isobutyl alcohol obtained by Guerbet condensation of ethanol [15]. Recent reports approach the use of Mg–Zr mixed oxide in processes as the production of biodiesel by transesterification reaction using microalgae oil as raw material [16], Knoevenagel condensation of benzaldehyde and ethyl acetoacetate [17], as well as this aldol condensation [18].

2. Experimental and materials

2.1. Materials

Mg–Al layered double hydroxide (LDH) with Mg/Al ratio of 3 was synthesized by co-precipitation at low super-saturation conditions – constant pH – [19]. The procedure involves the K_2CO_3 -assisted precipitation of Mg–Al hydroxide from aqueous nitrate solutions in presence of ultrasonication, the drying of the resulting hydroxides, and their subsequent calcination at 723 K. Further experimental details are given in [19].

Magnesia–zirconia ($MgO-ZrO_2$) catalyst was synthesized using the sol–gel technique proposed by Aramendía et al. [20]. Magnesium nitrate and zirconyl nitrate aqueous solutions were used as precursors, being the preparation procedure fully described in a previous work [21].

Mesoporous $CaO-ZrO_2$ nano-oxide was prepared by a solid–gel route, according to the method described by Liu et al. [22]. One gram of amphiphilicpoly(alkylene oxide) block copolymers ($PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$, Pluronic P123) (Aldrich) was dissolved in 40.21 mL of absolute ethanol (Panreac, 99.5%). As the surfactant was completely dissolved, 1.01 g of calcium nitrate (Panreac, 99.0%) was added. To this solution, 4.45 g of zirconium(IV) n-propoxide (Aldrich, 70 wt% solution in 1-propanol) mixed with 0.5 g of acetylacetone (acac) (Panreac, 99%) was added with vigorous stirring. Upon stirring at room temperature for 1 h, 1.8 g of deionized water was added drop wise. The mixture was gelled in a closed vessel at 323 K for 24 h. Then, the products were washed with deionized water and filtered. Finally, the sample was heated in flowing He at a ramping rate of 5 K/min to 973 K.

2.2. Experimental and analysis

2.2.1. Catalysts characterization

The crystallographic structures of the mixed oxides were determined by XRD using a Philips PW 1710 diffractometer, working with the $Cu-K\alpha$ line ($\lambda = 0.154$ nm) in the 2θ range of 5° – 85° at a scanning rate of 2° /min. The textural characteristics of specific surface area and pore volume were estimated by nitrogen physisorption at 77 K in a Micromeritics ASAP 2020 surface area and

porosity analyzer. Physisorption data has been analyzed using BET and BJH approaches for determining surface area and pore volume, respectively.

The strength and distribution of the basic/acid sites were determined by temperature programmed desorption of preadsorbed CO_2 or NH_3 in a Micromeritics TPD/TPR 2900. Samples (10 mg) were treated in He at 723 K for 2.5 h and exposed to a CO_2 or NH_3 (2.5% NH_3 in He) stream at 323 K temperature until saturation coverage was reached. Weakly adsorbed CO_2 or NH_3 was removed by flushing with He at the same temperature for about 1.30 h. The temperature was then increased at a linear rate of 5 K/min from 293 K to 723 K and the rate of CO_2 or NH_3 evolution was monitored by mass spectrometry. The same device has been used for performing TPO analysis of the used catalysts, following CO and CO_2 concentration in the outlet gases.

The nature of basic sites was corroborated by CO_2 chemisorption analyzed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, using a Bruker Vector 22 FTIR spectrophotometer (deuterated triglycine sulfate (DTGS) detector), in the 4000 – 400 cm^{-1} range, with a resolution of 2 cm^{-1} and using 100 scans. The bulk chemical composition of all the samples was determined by ICP-MS, using an octapole HP-7500c. The samples were dissolved in HNO_3 1% (1:250) and Rh was used as internal standard. The surface composition of the mixed oxides was measured by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), using a SPECS system equipped with a Hemispherical Phoibos detector operating in a constant pass energy, using Mg– $K\alpha$ radiation ($h\nu = 1253.6$ eV). The samples were fixed to the sample holder using a carbon adhesive tape. The background pressure in the analysis chamber was kept below 4×10^{-9} mbar during data acquisition. Since samples are non-conductors it was needed to use a low energy electron flow gun in order to compensate the charging effects [23]. Correctness of binding energy assignments was checked with the C 1s line.

2.2.2. Reaction studies

Reactions were carried out in a 0.5 L stirred batch autoclave reactor (Autoclave Engineers EZE Seal) equipped with a PID temperature controller and a back pressure regulator. The reactor was loaded with 0.25 L of an aqueous solution of furfural (Panreac, 98%) and acetone (Panreac, 99.5%), resulting aqueous solution with 5 wt.% of organic compounds for the 1:1 ratio. 500 mg of the catalyst was added (with an average particle diameter of 50–80 μm) and air is purged out by adding nitrogen up to 55 bar for three times before starting the condensation reaction. The reactor was pressurized to 10 bar with N_2 , heated to reaction temperature, and stirred at 1000 rpm for 24 h [23].

Samples were withdrawn from the sampling port during the condensation reaction, filtered, extracted in ethyl acetate (using a volume relation of 1:1) and analyzed by capillary GC in a Shimadzu GC-2010 equipped with a FID detector, using a 15 m long CP-Sil 5 CB capillary column as stationary phase and quantitative responses were determined using standard calibration mixtures. The calibration samples were prepared with known concentrations of each compound in aqueous phase and carrying out the extraction with the same ratio ethyl acetate/water that was going to be used in the sample analysis. Peak assignment was performed by GC–MS in a HP 6890/5973 instrument, using a 15 m long CP-Sil 5 CB capillary column as stationary phase. The C8 compound was identified checking the mass fractionation in the NIST database and C13 compound was identified comparing the retention time and the mass fractionation of the peaks in the mixture sample and the peaks obtained with commercial standard.

Deactivation studies were carried out by collecting the solution obtained after the first reaction with the catalyst in suspension and subjected it to filtration with a 2 μm mesh. The catalyst thus obtained was used in a new reaction with fresh reagents, keeping

out the same conditions of temperature, reagents concentration, pressure, stirring and organic/catalyst ratio.

Both C8 and C13, products of the condensation reaction, have double bonds and functional groups that can lead to different isomers. The identification of each isomer has been carried out by combining the fractionation of the samples with HPLC and the identification by NMR. The fractionation was carried out using HPLC (Agilent 1200 with an UV–vis detector and an Eclipse XDB C18 column) with a fraction collector. The column used was an Eclipse XDB-C18 and the column oven temperature was held constant at 308 K. Isocratic elution mode was used with the mobile phase of 10% MeOH in H₂O; at a flow rate of 0.7 mL/min. Organic products were detected at wavelengths of 216.8 nm, 221.5 nm and 282.8 nm.

The identification was carried out using NMR (Bruker AV600) programmed with an H frequency of 600.15 Hz and C frequency of 150.91 Hz. The samples were dissolved in deuterated chloroform after undergoing 24 h of drying at 378 K. The spectrums obtained were checked with the theoretical values of chemical shift (allows the identification of the product) and J-coupling (determines the optical isomer). The characteristics ¹H-RMN and ¹³C-RMN profiles of the detected products are shown in the Supporting Information.

Metal lixiviation was quantified by ICP-MS, using an octapole HP-7500c. Samples were previously treated with an aqueous HCl/HNO₃ solution (1:30), Rh being used as an internal standard. Formation of carbonaceous deposits was determined by TPO analysis of the used catalysts. The analyses were performed in a Micromeritics TPD/TPR 2900. Spent catalysts (10 mg) were treated in He at 723 K for 2.5 h and exposed to an O₂ (2% O₂ in He) stream while the temperature was increased until 1023 K with a rate of 2.5 K/min.

2.3. Calculations

The extent of the different reactions has been analyzed in terms of reactant conversion. In order to quantify the selectivity for the formation of C₈ and C₁₃ condensation products, atomic yield for each of these condensation products has been used. This parameter is defined as carbon atoms in each product considered (C8 or C13) divided by acetone and furfural atoms in the feed, as it is shown in the Eqs. (1) and (2):

$$\psi_{C8\%} = \frac{8 \cdot \text{mol C8}}{5 \cdot \text{mol C5}_{t=0} + 3 \cdot \text{mol C3}_{t=0}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\psi_{C13\%} = \frac{13 \cdot \text{mol C13}}{5 \cdot \text{mol C5}_{t=0} + 3 \cdot \text{mol C3}_{t=0}} \cdot 100 \quad (2)$$

Carbon balance parameter was used in order to detect the presence of side effects and unconsidered reactions. It was calculated as carbon atoms analyzed in each sample (C3, C5, C8 and C13) divided by initial carbon atoms (C3 and C5 fed). All the plots and tables are done according to these parameters.

$$\text{C balance \%} = \frac{3 \cdot \text{mol C3} + 5 \cdot \text{mol C5} + 8 \cdot \text{mol C8} + 13 \cdot \text{mol C13}}{3 \cdot \text{mol C3}_{t=0} + 5 \cdot \text{mol C5}_{t=0}} \quad (3)$$

Kinetic data has been fitted to power-law kinetic expressions using the Scientist software. Differential equations for the consumption/formation of reactants/products were set considering batch reactor.

3. Results and discussion

3.1. Catalyst characterization

XRD diffraction patterns of the three catalysts used in this work show similar trends to those reported in the literature (Fig. 1).

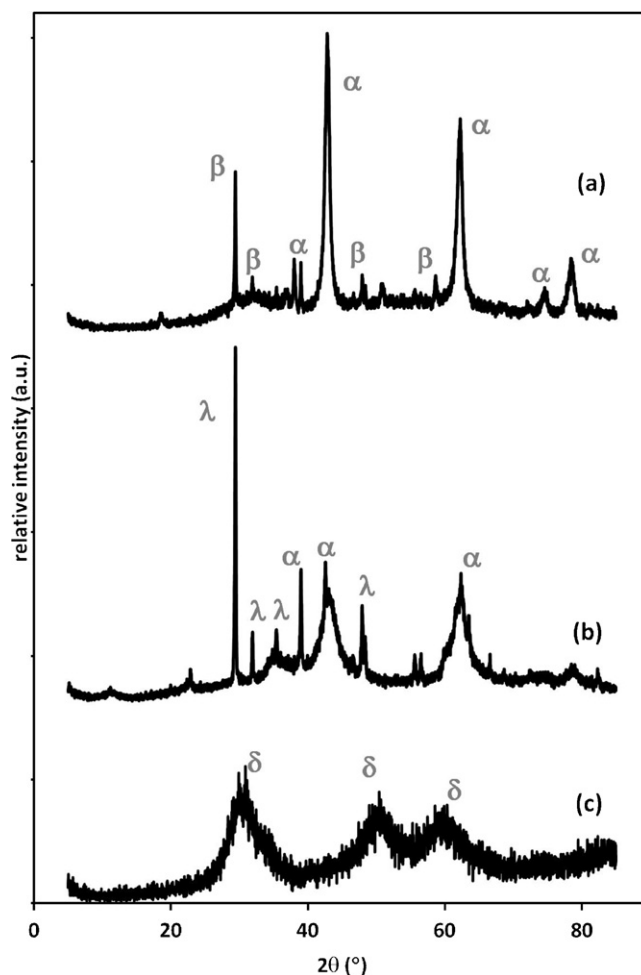


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for: (a) MgO–ZrO₂, (b) MgO–Al₂O₃, (c) CaO–ZrO₂. “α” indicates the periclase phases (MgO); “β”, ZrO₂ cubic phases; “λ”, theta-Al₂O₃ phases; and “δ”, ZrO₂ tetragonal phases.

In the case of Mg–Zr mixed oxide, both periclase MgO, JCPDS 00-001-1235, ($2\theta=43^\circ, 62^\circ, 74^\circ$ and 78°) and tetragonal ZrO₂, JCPDS 00-042-1167, ($2\theta=30^\circ, 32^\circ, 39^\circ, 48^\circ$ and 59°) were clearly appreciated [24]. The small peak observed at $2\theta=38^\circ$ corresponds with brucite (Mg(OH)₂), JCPDS00-002-1092, which can be related with an incomplete calcination. In the hydrotalcite-derived Mg–Al mixed oxide, periclase MgO ($2\theta=29^\circ, 39^\circ, 43^\circ$ and 62°) and theta-Al₂O₃, JCPDS 01-086-1410, ($2\theta=32^\circ, 35^\circ, 48^\circ$ and 67°) [25] were the only crystalline phases observed. In the case of Ca–Zr mixed oxide, a very amorphous material is observed (in good agreement with the used preparation process), being only observed width peaks corresponding to cubic ZrO₂ (JCPDS00-027-0997).

The main morphological parameters (obtained by nitrogen physisorption and using the BET and BJH approaches for estimating surface area and pore volume, respectively) are summarized in Table 1, whereas pore size distribution plots are reported in the Supplementary Information. All the tested materials present a markedly mesoporous character. The isotherms of nitrogen adsorption at 77 K showed a noticeable hysteresis at high p/p_0 , indicating that the three oxides correspond to type IV materials.

The surface concentration of basic sites, as well as their strength distribution, has been determined by CO₂-TPD. In order to quantitatively compare the differences and similarities among the CO₂-TPD patterns of the different solids, experimental curves were analyzed by a mathematical fitting program and deconvoluted into Gaussian functions (Fig. 2). According to León et al. [19], CO₂

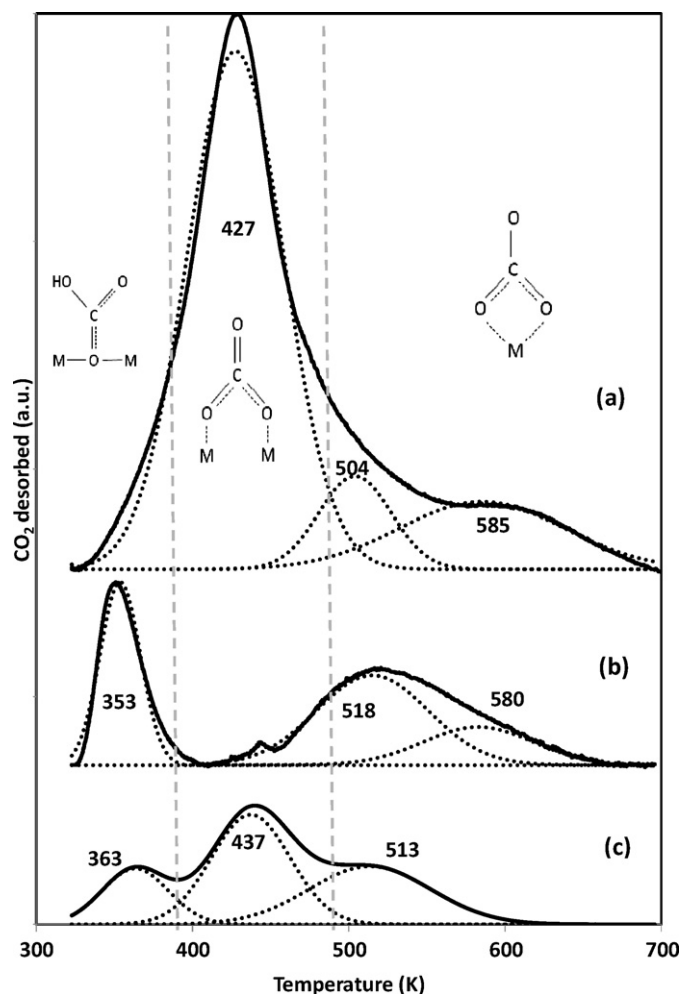


Fig. 2. Deconvolution analysis results of the CO_2 -TPD spectra: (a) MgO-ZrO_2 , (b) $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, (c) CaO-ZrO_2 .

adsorption and subsequent desorption induces the formation of different species from the presence of sites with different basic strengths: bicarbonates (which require surface hydroxyl groups, weak base sites); bidentate carbonates (bridged and chelating, $\text{M}^{\text{m}+}-\text{O}^{2-}$ pairs, medium-strength base sites) or monodentates (O^{2-} , strong base sites). Relating these types of species with the desorption temperature, it was obtained that base centers associated with bicarbonates correspond with 293–373 K, bridged bidentate carbonate with 373–473 K, chelating bidentate carbonate with

473–573 K and unidentate carbonate with temperatures over 573 K [26]. Based on these values, the TPD profiles were deconvoluted in three desorption bands to quantify the density of weak, medium and strong basic sites. The results are presented in Table 1, whereas the IR profiles at different temperatures and a deconvolution example were presented in the supporting information (Figs. S2 and S3, respectively). The evolution of the basic center density is the following: $\text{Mg-Zr} > \text{Mg-Al} > \text{Ca-Zr}$.

Regarding to their distribution, in all cases the highest proportion is situated in the temperature range 400–520 K, corresponding to carbonate bidentate modes. In Mg-Zr , the first and highest peak corresponds with bridge bidentate centers, and the peak at 504 K to chelating type. Mg-Al only presents chelating type centers, but it has another peak in the range of bicarbonate centers (353 K). Finally, Ca-Zr presents, with much less density, centers type bicarbonate (363 K), bidentate bridge (437 K) and bidentate chelating (513 K). Mg-Zr and Mg-Al presented another significant density around 580 K, that could be corresponded to stronger centers (monodentates). This distribution was corroborated by FTIR, analyzing the strength of the basic sites by CO_2 desorption at 373, 473, 573 and 673 K. The temperature ranges obtained for each type of centers were as expected and consistent with the TPD results.

Measured isoelectric point are in a good agreement with CO_2 -TPD observation, being the Ca-Zr mixed oxide the material showing the lowest value (8.8), followed by the Mg-Al (13.1) and the Mg-Zr mixed oxide (11.3). Chemical analysis of the samples was done in order to discard the presence of Na^+ entrapped in the solid that could be responsible of leachable basicity in water. The surface composition and the strength of oxygenated groups were analyzed by XPS and the results are listed in Table 1. The position of O 1s peak is related with its strength when the solid structure is crystalline; in such a way that higher binding energy implies lower basicity [27–29]. The values obtained were 529.0 eV for Mg-Zr , 530.0 eV for Mg-Al and 528.0 eV for Ca-Zr . Thus, the basic sites of Mg-Zr oxide are stronger than for Mg-Al , in agreement with the TPD- CO_2 results. However, this parameter cannot be used to analyze Ca-Zr , due to its amorphous structure.

Acid properties of solid catalysts were analyzed by NH_3 -TPD. Results are presented in Table 1 – see profiles in Fig. 3. According to Arena et al. [30], desorption peaks with maximum in the range 473–603 K and 653–773 K are currently attributed to NH_3 chemisorbed on medium and strong acid sites, respectively, being yet not possible to discriminate between Brønsted and Lewis acidity. Peaks with desorption maximum lower than 400 K are associated with NH_3 physisorbed [31]. The three catalysts exhibit their main desorption peaks in the range of strong acid sites, associated with the presence of M^+ . These types of centers are related with the acid–basic pairs existed in these catalysts, mainly in Mg-Zr

Table 1
Summary of the main morphological and chemical (from XPS and TPD of NH_3 and CO_2) properties of the catalysts used in this work.

Catalysts	Morphological properties			Base sites (CO_2 -TPD) Strength type	Density ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	XPS results Surface atomic ratio	O 1s binding energy (eV)	Acid sites (NH_3 -TPD) Strength type	Density ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
	S_{BET} (m^2/g)	D_p (Å)	V_p^a (cm^3/g)						
MgO-ZrO_2	78	342	0.80	Bidentate (427, 504 K)	1.54	11.7 (Mg/Zr)	529.0	Physisorbed (353 K)	62.3
				Monodentate (585 K)	0.17			Lewis acid (500, 566 K)	73.6
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$	168	235	1.09	Bicarbonate (353 K)	0.35	1.6 (Mg/Al)	530.0	Lewis acid (500, 566 K)	13.9
				Bidentate (518 K)	0.47			Stronger acid (766 K)	2.1
CaO-ZrO_2	156	57	0.25	Bicarbonate (363 K)	0.04	1.30 (Ca/Zr)	528.0	Physisorbed (473 K)	0.30
				Bidentate (437, 513 K)	0.18			Lewis acid (610 K)	0.80

^a Estimated according to the method of Barrett, Joyner and Halenda (BJH). Pore volume distributions are provided in the Supporting Information.

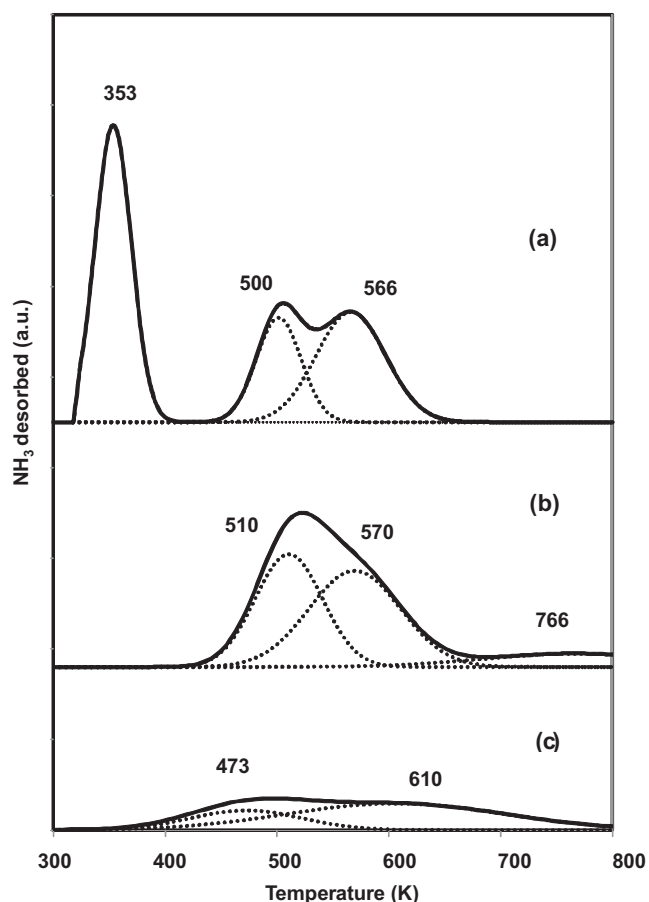


Fig. 3. Deconvolution analysis results of the NH_3 -TPD spectra: (a) MgO-ZrO_2 , (b) $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, (c) CaO-ZrO_2 .

and Mg-Al . The order of density is consistent with the order of basic density which denoted a relationship between both sites. MgO-ZrO_2 also exhibits a desorption peak in the range of NH_3 physisorption which is not related with the catalytic activity.

3.2. Reaction studies

Different batch experiments, changing the molar ratio between both reactants, and the catalysts were performed. Fig. 4 shows typical temporal profile of reactants and reaction products for the three studied catalysts. Displayed data correspond to both experiments performed in excess of furfural and excess of acetone, in comparison to the stoichiometric ratios needed for obtaining the C13 adduct ($\text{C5/C3}=2$). In general terms, concentration profiles indicate that the reaction follows reversible consecutive reactions (Scheme 1). The only detected side reaction was the acetone condensation for yielding C6 compounds, but less than 10% of the acetone follows this reaction pathway after 24 h reaction time. Therefore, this reaction has not been included in the main discussions.

Acetone reacts with furfural yielding the C8 adduct, which undergoes a subsequent reaction with furfural yielding the C13 product [9,10]. As it could be observed in Fig. 4, Mg-Zr is the most active catalyst in terms of C13 formation, in both furfural and acetone excess conditions. In the last conditions, it was denoted that, after 60 h, the C13 concentration remained constant, despite there were enough C5 and C8 to continue the dimer formation. This fact is in agreement with the existence of the retro-aldol condensation, consistent with a balance between C5, C8 and C13 concentrations.

In order to gain further understanding on the reaction mechanism, $^1\text{H-RMN}$ of the reaction products after fractionation in a HPLC column was performed. The different isomers found are identified in Fig. 5. Concerning to the C8, this fraction corresponds to a mixture of two different isomers of furfuralideneacetone (same chemical shifts). However, the values of the J-coupling constant are different (13.6, corresponding to the *trans* isomer; and 10 for the *cis* isomer). These values were compared with those obtained with the

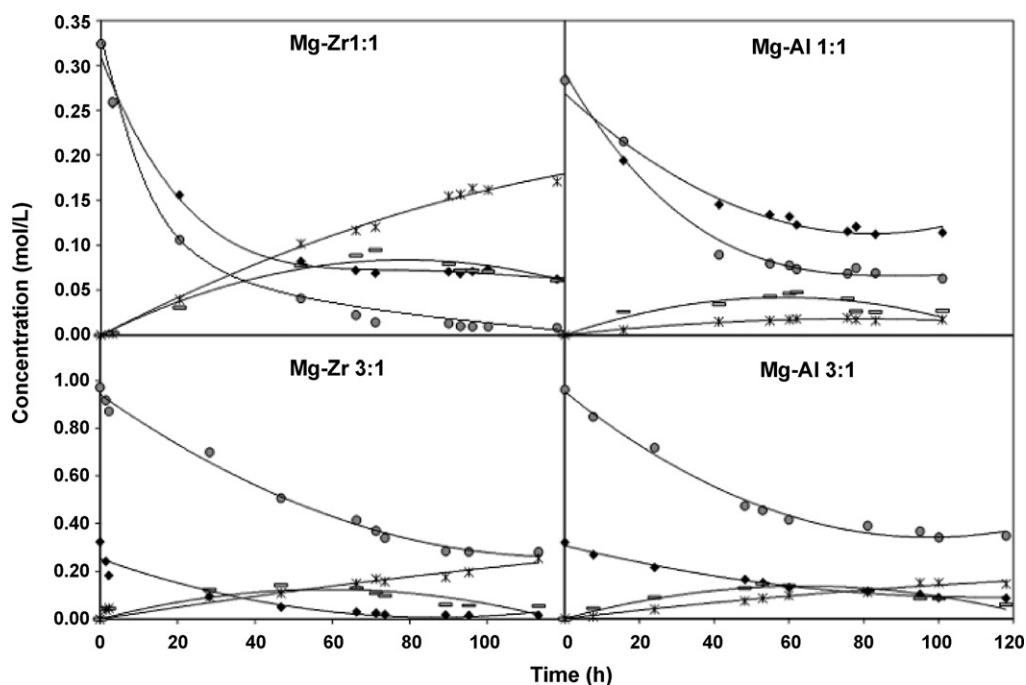
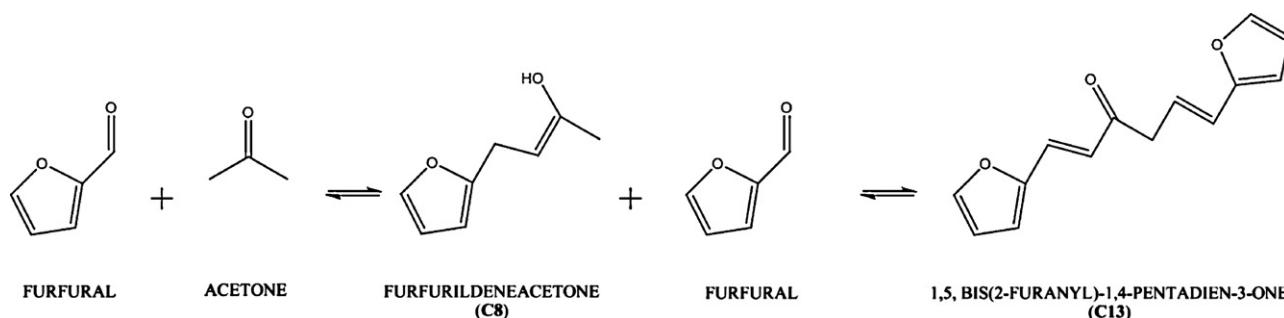


Fig. 4. Concentration profiles of reactants and products in the aldol condensation reaction at 323 K with 1:1 and 3:1 reagents molar ratio, using MgO-ZrO_2 and $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ as catalysts. Symbols: C3 (\blacklozenge); C5 (\bullet), C8 (\circ); and C13 ($*$).



Scheme 1. Reaction network for aldol-condensation of furfural and acetone.

ChemDraw software. Analyzing their evolution with the time, it was obtained the same trend for the three tested catalysts. In a first moment, the reaction advances to the formation of *cis* isomer (initial *cis/trans* ratio around 70/30) but after 100 min the *trans* isomer begins to be the main product: more than a 70% in the case of Mg–Al reaction, and near 95% when Mg–Zr or Ca–Zr are used as catalyst.

Concerning to the C13 fraction, three different isomers of the furfural-acetone-furfural condensation product depicted in Scheme 1 were found based on the different values of the J-coupling constant: *trans–trans* (13.6), *cis–trans* (10 and 13.6) and *cis–cis* isomers (10). The evolution with time follows the same behavior as the monomer (C8). *Cis–cis* isomer was first formed in a higher concentration, with more than 70% in all the cases; whereas after two hours the *trans–trans* isomer came on more than 50%, reaching to more than 90% at the end of the reaction with the three mixed oxides. The *cis–trans* isomer is an unstable form, an intermediate in the C13 isomerization reaction, which has a constant concentration around 5% of C13 in all cases.

In order to check the presence of the reverse reaction, separate experiments were performed with the most active catalyst (Mg–Zr) at the above-mentioned conditions, but feeding aqueous solutions of C8 (4-(2-furyl)-3-buten-2-one, *cis* + *trans*, 98%, Alfa Aesar) or C13 (1,5-bis-(2-furanyl)-1,4-pentadien-3-one, 98%, Acros Organics), feeding 3 g in 250 mL. In the case of C13, it was not possible to dissolve all the solid, so the feed was an aqueous suspension. If decomposition reaction occurred, the depletion of C13 in solution (in order to form C8 and C5) would involve the re-dissolution of more C13 to restore the solubility equilibrium. When C8 is used as the only reactant, a C13 selectivity of 8% was obtained after 24 h;

which implies that C8 was first decomposed in C5 and C3 (retroaldolization), and the C5 reacted with the excess of monomer (C8) yielding the C13 compound. Accordingly, acetone was also found in this experiment. When the reagent was the C13, a C8 selectivity of 3% was detected after 24 h, as well as 0.8% of furfural. These results suggest a significant contribution of the reverse reactions in both steps, monomer and dimer formation.

The performance of the three studied materials is compared on terms of reactant conversion, atomic yield of the different fractions, and carbon balance closures. The results obtained after 24 h at 325 K and a molar acetone/furfural molar ratio of 1 (the most commonly reported molar ratio used in the literature [7–10]), are given in Fig. 6. Comparing C8 and C13 yields, it is observed that the Mg–Zr oxide presents the best performance with values over 60% for C13, followed by the Mg–Al (43%) and Ca–Zr (15.5%). Considering both products, Mg–Al and Mg–Zr got to similar yields (more than 74%). However, C8 formation is more favorable on Mg–Al oxide, due to a higher influence of retro-aldolization reaction. Furthermore, this retro-aldolization reaction is especially important in the C13 formation: C13/C8 ratio obtained for Mg–Al (1.4) contrast with C13/C8 ratio on Mg–Zr oxide (4.2). The carbon balance was in both cases close to 100%, which implies that there were no important secondary reactions. The results obtained in the reaction with Ca–Zr denoted a different behavior: the highest C5 conversion, but a low C3 conversion and C13 yield. These results can be justified since the retro-aldol condensation is also important in the dimer formation, as well as the possible presence of secondary reactions to form heavier products not analyzed. The carbon balance was, according with this fact, being only 75%.

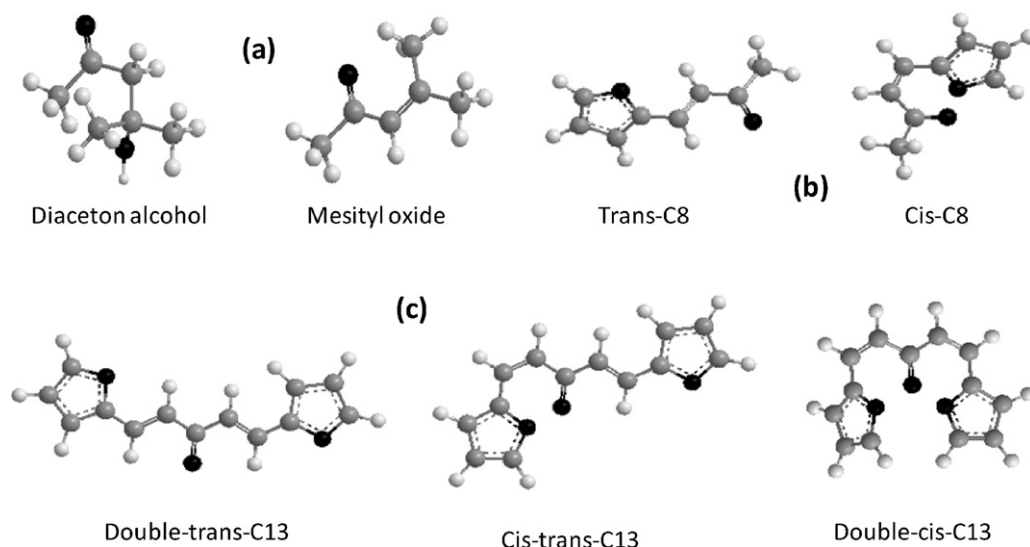


Fig. 5. Isomers identified of C6 (a); C8 (b) and C13 (c) products.

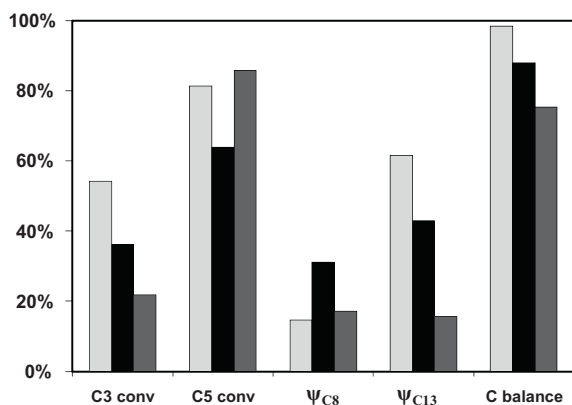


Fig. 6. Results obtained after 24 h reaction time with the three studied catalysts. Grey series bars MgO-ZrO₂, black bars MgO-Al₂O₃; and dark grey bars CaO-ZrO₂.

Results obtained were also analyzed according to the parameters proposed in the initial studies of this reaction carried on by Huber and Dumesic [7,8], which define selectivities based on the sum of C5, C8 and C13 fractions. No significant differences were found between both methods. With Mg-Zr less than 10% of furfural was detected in the final solution, whereas with Mg-Al and Ca-Zr it was found 30%. Using this calculation basis the differences in C8 selectivity were very light with values between 26% (Mg-Al) and 34% (Ca-Zr). Concerning to C13, the results were very similar than those obtained with the first method.

Activity results can be related to the physico-chemical surface properties of the different catalysts analyzed by different techniques in the characterization, specially the basicity, since aldol condensation is promoted by basic catalysts [26]. Concerning to the BET results, a high surface area seems not be the key parameter that determines the catalytic activity of these oxides. Although the Ca-Zr mixed oxide presents the lowest conversions and selectivities, it seems to be more related to its lower basicity, rather than to diffusional limitations of its porous structure.

According to CO₂-TPD, in this reaction base centers type bidentate carbonate are the most influential. This type of base centers implies the presence of an associated acid site, in this case with medium strength (Lewis type) that participates in the global reaction stabilizing intermediate compounds. Results are in a good agreement with the strength of the basic sites, especially considering the medium strength basic sites (order of reactivity: Mg-Zr > Mg-Al > Ca-Zr). In order to check this correlation, the catalyst activity was compared with the base site densities of each catalyst used. Thus, it was determined the initial C8 conversion rate on an area basis (μmol/min m²) by calculating the initial slopes in conversions evolution according to:

$$r_{C8}^0 = \frac{1}{S_G} \cdot \left[\frac{dX_{C5}}{d(tW/n_{C5}^0)} \right]_{(tW/n_{C5}^0)=0} \quad (4)$$

where S_G is the surface area (m²/g), X_{C5} is the C5 conversion, t is the reaction time (min), W is the catalyst weight (g), and n_{C5}^0 is the initial mol of C5. It was obtained a good correlation between the initial C8 formation rate and the density of medium-strength base sites, as shown in Fig. 7. In contrast, a poor correlation was found when this velocity was plotted versus the density of weak or strong basic sites. In this figure, it can also be observed the good correlation between the initial DAA (diaceton alcohol) formation and the density of medium-strength base sites (calculated using a similar procedure as in the C initial rate). These results indicate that under initial conditions, the rate-determining step for both, C8 and DAA formation are promoted by medium-strength base sites.

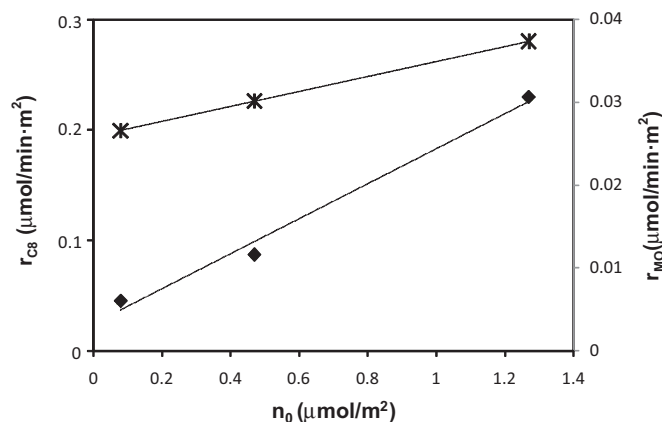


Fig. 7. Initial formation rates on MgO-ZrO₂, MgO-Al₂O₃ and CaO-ZrO₂ catalysts as function of medium-strength base site density (n_0) of C8 (♦) or DAA (*).

Fig. 8 shows the influence of the molar ratio of reactants. Five different molar ratios have been studied, from excess furfural to excess acetone, specifically: 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 and 1:3 (furfural:acetone, corresponding 2:1 to the stoichiometric ratio needed for C13 formation). For the Mg-Zr oxide (Fig. 8a), a good carbon balance closure is observed, although this closure is lower in acetone excess (because of acetone self-condensations). An excess of acetone produces a noticeable decrease in the dimer selectivity (8% C13 yield in 3:1 conditions, 15% in 2:1), in agreement with the furfural depletion.

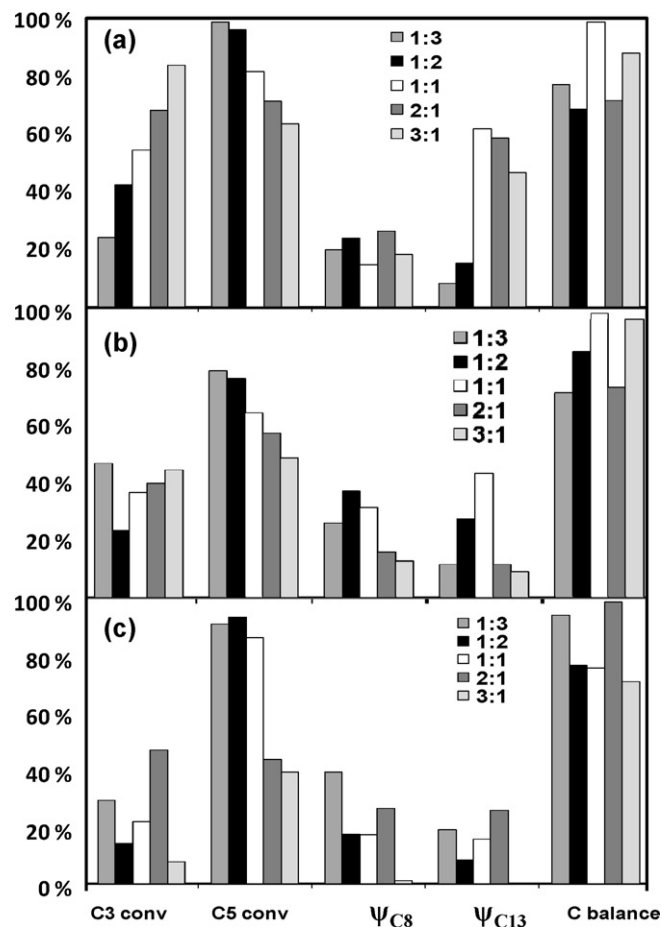


Fig. 8. Results obtained after 24 h of aldol condensation with: (a) MgO-ZrO₂, (b) MgO-Al₂O₃, and (c) CaO-ZrO₂, studying different molar ratios of the reagents (ffl:ace).

Table 2
Comparison of the results obtained after 24 h on stream with the fresh catalysts and the reused catalyst. The aldol condensation was carried out at 323 K with 1:1 (ffl:ace) reactant molar ratio.

		C3 conversion	C5 conversion	ψ_{C8}	ψ_{C13}	C balance
MgO–ZrO ₂	Fresh catalyst	54.2%	81.4%	14.7%	61.5%	98.4%
	Used catalyst	64.3%	68.0%	11.9%	2.9%	46.1%
MgO–Al ₂ O ₃	Fresh catalyst	36.2%	63.8%	31.1%	42.9%	97.8%
	Used catalyst	56.5%	70.8%	3.4%	0.6%	47.4%

Contrary, furfural excess conditions produce a higher selectivity to dimer product, but lower conversion of furfural caused by the depletion of acetone. It is also noticeable, that C13 yield is higher at 1:1 furfural:acetone ratio, although the stoichiometric ratio for C13 formation is 2:1. Considering both products, 1:1 and 2:1 conditions produce almost the same yields (difference lower than 10%), being more favorable the furfural excess (76% total product yield versus 84%, in 1:1 and 2:1 conditions, respectively).

Mg–Al profiles (Fig. 8b) were similar, considering that conversions are lower and, consequently, the product yields too. In this case, an excess of furfural does not imply an increase in the C8 or C13 yield; thus, a stronger influence of reverse reactions in both steps, monomer and dimer formation, is evidenced. Due to this reason, C3 conversion releases almost constant at these conditions. For C13 best results were obtained at 1:1 conditions but, in global terms, condensation products selectivities (C8 + C13) were very similar in 1:1 or 1:2 conditions (less than 10% difference).

Fig. 8c shows the profile obtained using Ca–Zr oxide as catalyst. In this case, the trend was less clear, especially for the C13 selectivity. With this oxide, 2:1 conditions implied the higher C13 selectivity (26%), but results were very similar with acetone excess (19%). Moreover, C8 selectivity increased considerably at these conditions and the carbon balance shows that secondary reactions were no relevant.

3.3. Catalyst stability

In general terms, two different deactivation causes are reported in these catalytic reactions: fouling caused by subsequent aldol condensations, and leaching of active compounds from the catalyst in the aqueous medium.

In order to check the importance of these carbonaceous deposits, TPOs of the used catalysts have been performed, Fig. S14. In general, similar profiles were observed for Mg–Zr and Mg–Al catalysts (catalysts with highest carbon balance closures): a single asymmetric peak at 700–750 K. This peak can be deconvoluted into two symmetric peaks. Separate experiments performed saturating the catalyst with aqueous solutions of C8 and C13 adducts at room temperatures allow associating the first peak to the adsorption of C8 species and the second one to the adsorption of C13. In good agreement with the reported selectivities, C13 peak is highest for Mg–Zr mixed oxide. By contrast, these peaks are not observed in the case of the Ca–Zr mixed oxide (the catalyst showing worst carbon mass balance closures), which shows a very broad combustion peak centered at higher temperatures. This fact, as well as the poor carbon balance closure, suggests that Ca–Zr mixed oxide catalyzes undesired condensation reactions, leading to the formation of carbonaceous deposits and low selectivity for the desired C8 and C13 adducts. This behavior is related to the lower concentration of basic sites in this material, decreasing the selectivity for the condensation reaction, whereas side reaction are more likely to take place because of the higher surface concentration of reactants.

The leaching of active phase can lead to both catalyst deactivation and the presence of undesired homogenous contribution of condensation reactions. Chemical analysis (ICP) of Al³⁺, Mg²⁺, Zr⁴⁺ and Ca²⁺ in the reaction media after reaction reveals that Mg–Al

oxide is most stable to lixiviation: about 0.2% of Mg and Al were lixiviated to the liquid during the reaction. In the case of Mg–Zr mixed oxide, the 2% of the Mg solid content was detected in the aqueous phase, whereas Zr is not present in the reaction medium. The pH was also measured before and after reaction. No significant differences were observed in any case: changes from 10.2 to 10.6 in the reaction with Mg–Zr oxide, and from 8.50 to 9.20 in the Mg–Al case; finally, for Ca–Zr, the pH remained constant in 10.9.

The relevance of this lixiviation – as homogeneously catalyzed reactions – detected during the reaction was evaluated for the most active catalyst (Mg–Zr oxide). In this way, after a condensation reaction, the reaction medium was filtered, compositions of acetone and furfural adjusted to the initial values, and the evolution of the concentrations followed with the time. In a separate experiment, the catalyst was leached with distilled water for 10 h at reaction temperature, being then filtered and using this water as solvent for reaction between acetone and furfural. In both cases, a very scarce homogeneous reaction was detected: conversion of 3–4% of limiting reactant, whereas in presence of catalyst, the conversion at these conditions was close to 80%. Thus, contribution of homogeneous reactions has been discarded in following discussions.

Deactivation studies were carried out with Mg–Al and Mg–Zr oxides (Table 2). Ca–Zr was not tested because of its poor performance in the first reaction. For this purpose, after 24 on stream, catalyst was recovered by filtration, and a new experiment was launched at the same reaction conditions. Although the reactant conversions remain nearly unaltered, selectivity to C13 adduct decreases dramatically after 24 h of reaction. This decrease is more notorious for the Mg–Zr oxide, and can be justified by the modification of either the distribution of basic site or the morphology of the support, hindering the last condensation steps. At this point, it should be taken into account that the chemical modification of the support at mild reaction conditions is essentially reversible. Therefore, characterization techniques involving the use of vacuum or high temperatures are not applicable for studying these causes.

3.4. Reaction mechanism and kinetic modeling

According to the results summarized in the previous sections, the reaction pathway outlined in Scheme 1 can be proposed. In order to gain further understanding on the reaction mechanisms, and to develop a kinetic model for these reactions, reported data was fitted to different kinetic models. The presence of mass-transfer effects has been discarded by both ensuring that particle size and stirring reaction does not affect obtained results, and also by theoretical considerations for the estimation of mass-transfer effects in slurry reactors. The theoretical approach consisted of a kinetic model derivation considering the liquid–solid mass-transfer and the Thiele modulus-based efficiency factor for internal diffusion, demonstrating that external mass transfer is largely faster than intrinsic reaction kinetic, and the efficiency factor is close to one in the reported experiment [32,33].

The temporal profiles of the concentration of acetone, furfural, C8 and C13 adducts were fitted considering an ideal stirred batch reactor behavior. Therefore, unsteady-state mass balances were developed for the four species, considering the velocities of

Table 3

Kinetic constants (min^{-1}) for the fitting of the experimental results to the proposed kinetic model. Reaction 1: condensation of acetone and furfural yielding C8 units; Reaction 2: condensation of C8 and furfural yielding C13 adduct. Negative numbers refer to reverse reaction.

	k_1	k_2	k_{-1}	k_{-2}	r^2
MgO–ZrO ₂	0.0021	0.006	0.004	0.076	0.97
MgO–Al ₂ O ₃	0.0016	1.27	0.0071	1.54	0.96
CaO–ZrO ₂	0.0024	0.221	0.007	1.71	0.96

formation and decomposition of each compound. Experimental data was fitted using the Scientist software (Burlich–Stoer approximation).

Considering single power-law kinetic models, C8 formation follows first order dependence on acetone concentration and zeroth order on furfural concentration, whereas C13 formation rates presents first and zeroth reaction orders on C8 and furfural concentrations, respectively. In other words, the reaction rates depend on the concentration of the specie which is able to form the carbanion by α -H abstraction. Kinetic data is summarized in Table 3. The goodness of the model for the predictions of evolution of reactants and C8 concentrations is shown in Fig. 9, whereas the fit is not so good for C13, because of its lower average concentration.

According to the reported parameters, Mg–Zr oxide has the highest values of kinetic constants for aldol reaction and the lowest for retroaldolization (k_{-1} and k_{-2}), which explain their good performance. The C13 formation is much more favored using Mg–Al, but k_1 constant has the lowest value for this catalyst, thus not enough reagents (C8) to form C13 are available. Finally, Ca–Zr favors the retroaldolization (highest values of indirect constants), explaining the poor results obtained.

Considering the reaction mechanism, the basis of any base-catalyzed aldol condensation is the catalysts ability to abstract the α -proton of one of the reagents. This depends on two factors: the basicity of the active site and the acidity of that proton [34]. The reaction pathway for producing C8 from the aldol condensation of furfural with acetone, as depicted in Scheme 2, involves the initial abstraction of the α -proton from acetone, forming a carbanion that consecutively attacks the carbonyl group of the contiguously adsorbed furfural molecule [35]. From this reaction, a β -hydroxyl ketone intermediate is expected to be formed; however, this was never observed among the reaction products under the reaction conditions of this work. Therefore, this unstable intermediate is assumed to rapidly dehydrate, in C8 and water regenerating the active sites on the catalyst surface. In a parallel pathway, the carbanion intermediate formed from acetone might attack a second acetone molecule leading to diacetone alcohol and mesityl oxide. In the same form, C13 is obtained by the initial abstraction of the α -proton from C8, forming a carbanion that consecutively attacks the carbonyl group of another adsorbed furfural molecule.

This mechanism can be represented by the following sequence of elementary steps:

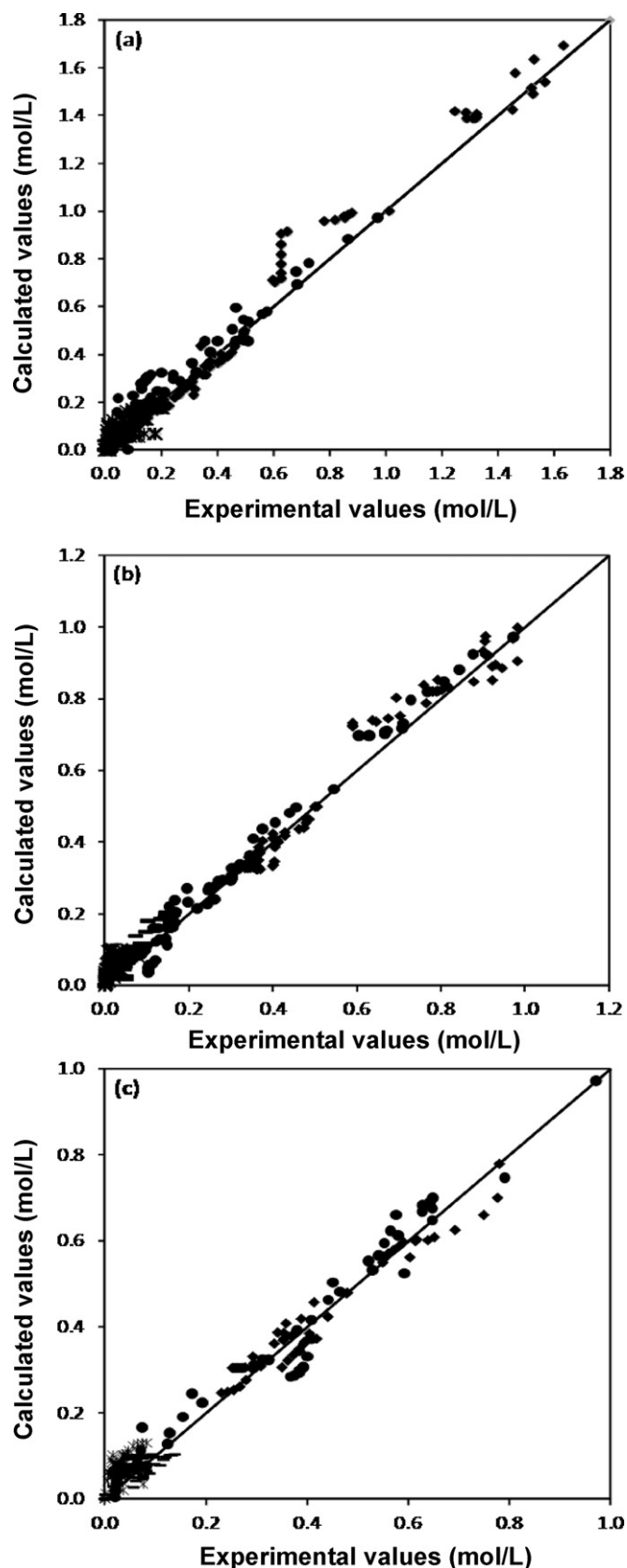
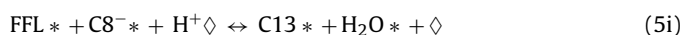
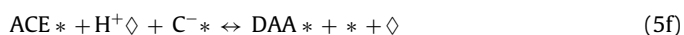
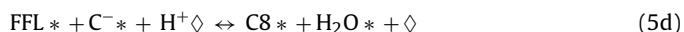
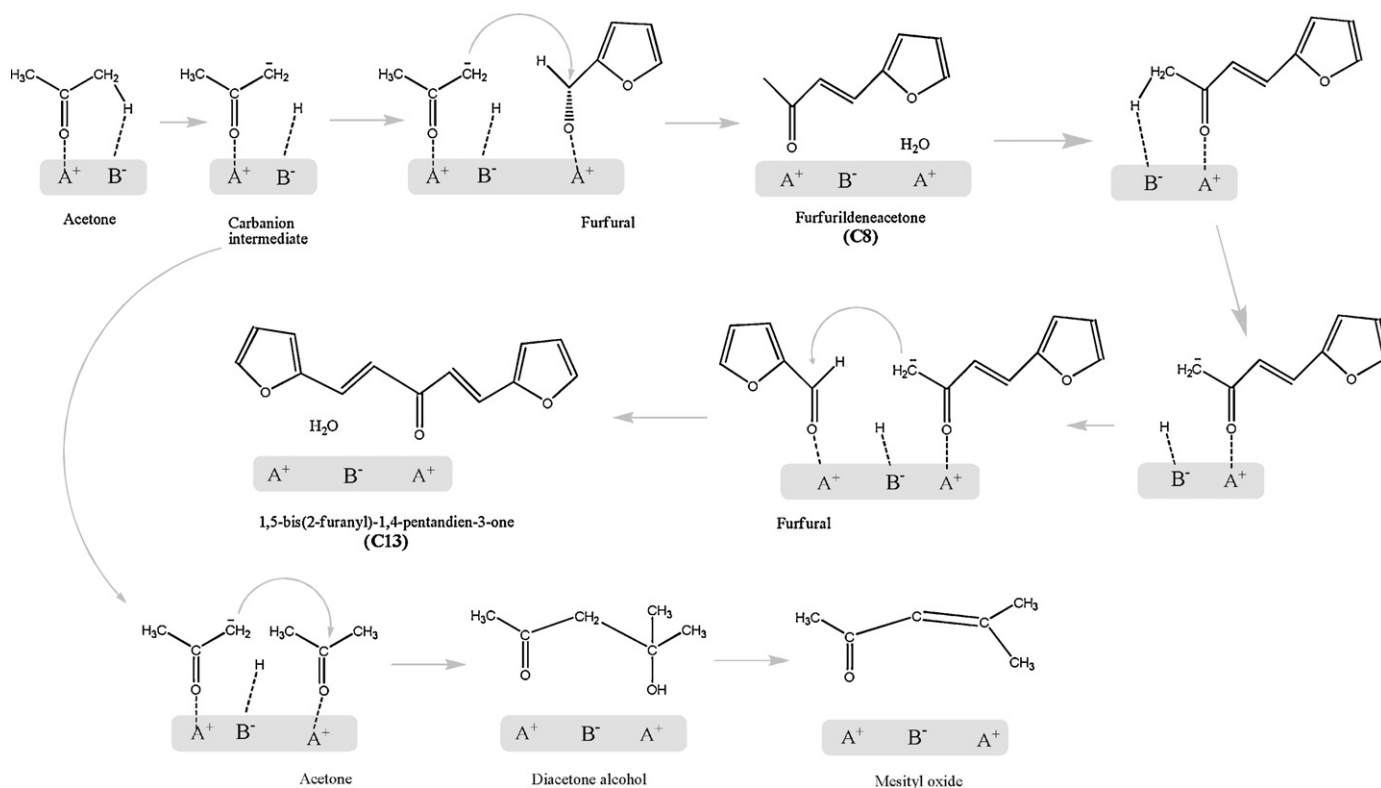


Fig. 9. Summary of the results obtained with the proposed kinetic model in terms of parity plots for the concentration of all the reactants and reaction products for Mg–Zr (a); Mg–Al (b) and Ca–Zr (c). Symbols: C3 (◆); C5 (●), C8 (○); and C13 (*).



Scheme 2. Surface process for the furfural/acetone aldol condensation.



where * represents a metal cation, \diamond an oxygen anion, and C^- is the carbanion formed from acetone. The functions of weak acid sites are to provide an adsorption site for both reagents through their carbonyl groups and to stabilize reaction intermediates.

Based on the proportionality between the initial C8 and diacetone alcohol (DAA) formation rates, the rate-determining step should be shared by both DAA and C8 formation pathways and should involve base sites of a medium strongly basic nature; in the reaction mechanism, that corresponds to step (5b). With the same argument, step (5h) is the rate-determining step to the formation of C13.

4. Conclusions

Three different mixed oxides (Mg–Zr, Mg–Al and Ca–Zr) with basic character have been used as catalysts for aqueous-phase aldol condensation of furfural and acetone. The efficiency of the catalysts decreases in the order Mg–Zr > Mg–Al > Ca–Zr, with the decrease in the concentration of medium-strength basic sites. The concentration of both furfural and acetone also plays a key role in the catalyst performance, being 1:1 molar ratio the most favorable (in spite of the stoichiometric ratio for the formation of the desired C13 adduct is 2:1).

Concerning to the catalyst stability, the fouling effect caused by by-products can be completely neglected, whereas scarce leaching effects have been observed which cause the presence of homogeneous reaction in an extent lower than 4% (versus conversions of 80% were detected for heterogeneous reactor at analogous conditions). Consecutive reaction cycles keep unaltered conversions, although selectivity for C13 formation is decreased.

Finally, a kinetic model has been proposed considering reversible reactions (whose importance has been experimentally demonstrated), first order dependence on the species with

available α -hydrogen atoms (species able to form enolates) and zero-th order in the species without these atoms (furfural). This model is congruent with the accepted reaction mechanism.

Acknowledgements

This work was supported by the Spanish Government (contract CTQ2008-06839-C03-02). L. Faba thanks the Government of the Principality of Asturias for a Ph.D. fellowship (Severo Ochoa Program).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.apcatb.2011.11.039.

References

- [1] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Green Chem.* 12 (2010) 1493.
- [2] S. Zinoviev, f. Müller-Langer, P. Das, N. Bertero, P. Fornasiero, M. Kaltschmitt, G. Centi, S. Miertus, *ChemSusChem* 3 (2010) 1106.
- [3] G.W. Huber, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7148.
- [4] Y. Sun, J. Cheng, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 1.
- [5] R. Xing, A.V. Subrahmayam, H.Olcay, W. Qi, P. van Walsum, G. Pendse, G.W. Huber, *Green Chem.* 12 (2010) 1933.
- [6] M. Källdström, N. Kumar, D.Y. Murzin, *Catal. Today* 167 (2011) 91.
- [7] G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Catal. Today* 111 (2006) 119.
- [8] G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barret, J.A. Dumesic, *Science* 308 (2005) 1446.
- [9] C.J. Barret, J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B* 66 (2006) 111.
- [10] R.M. West, Z.Y. Liu, M. Peter, C.A. Gartner, J.A. Dumesic, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 296 (2008) 18.
- [11] R.A. van Santen, M. Neurock, *Molecular Heterogeneous Catalysis*, Wiley, Heidelberg, 2006.
- [12] M. Zabeti, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 243.
- [13] P. Kustrowski, D. Sulikowska, L. Chmielarz, R. Dziembaj, *Appl. Catal. A* 302 (2006) 317.
- [14] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Adv. Colloid Interface Sci.* 159 (2010) 130.
- [15] M. León, E. Díaz, A. Vega, A. Auroux, S. Ordóñez, *Appl. Catal. B* 102 (2011) 590.
- [16] Y. Li, S. Lian, D. Tong, R. Song, W. Yang, Y. Fan, R. Qing, C. Hu, *Appl. Energy* 88 (2011) 3313.

- [17] M.L. Rojas-Cervantes, L. Alonso, J. Díaz-Terán, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, V. Gómez-Serrano, *Carbon* 42 (2004) 1575.
- [18] I. Sádaba, M. Ojeda, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, M.L. Granados, *Appl. Catal. B* 101 (2011) 638.
- [19] M. León, E. Díaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 3663.
- [20] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 218 (2004) 81.
- [21] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Catal. Today* 164 (2011) 451.
- [22] S. Liu, J. Ma, L. Guan, J. Li, W. Wei, Y. Sun, *Microporous Mesoporous Mater.* 117 (2009) 466.
- [23] C. Jaques, *J. Electron. Spectrosc.* 178–179 (2010) 357.
- [24] V. Grover, R. Shukla, A.K. Tyagi, *Scr. Mater.* 57 (2007) 699.
- [25] D. Gulková, O. Solcová, M. Zdražil, *Microporous Mesoporous Mater.* 76 (2004) 137.
- [26] J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguía, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 234 (2005) 111.
- [27] G. Wu, S. Jiang, L. Li, N. Guan, *Appl. Catal. A* 391 (2011) 225.
- [28] V. Fournier, P. Marcus, I. Olefjord, *Surf. Interface Anal.* 34 (2002) 494.
- [29] E. Díaz, E. Muñoz, A. Vega, S. Ordóñez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 212.
- [30] F. Arena, R. Dario, A. Parmaliana, *Appl. Catal. A* 170 (1998) 127.
- [31] P. Kustrowski, D. Sulkowska, L. Chmielarz, A. Rafalska-Lasocha, B. Dudek, R. Dziembaj, *Microporous Mesoporous Mater.* 78 (2005) 11.
- [32] H.S. Fogler, M.N. Gürmen, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4 ed., Pearson, 2008, ch. 11.
- [33] S. Ordóñez, B.P. Vivas, F.V. Díez, *Appl. Catal. B* 95 (2010) 288.
- [34] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *J. Catal.* 240 (2006) 235.
- [35] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Ces-teros, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 577.



Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose over metal modified mesoporous catalyst

Bright T. Kusema^a, Laura Faba^b, Narendra Kumar^a, Päivi Mäki-Arvela^a, Eva Díaz^b, Salvador Ordóñez^b, Tapio Salmi^a, Dmitry Yu. Murzin^{a,*}

^a Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Process Chemistry Centre, Department of Chemical Engineering, Åbo Akademi University, FI-20500 Åbo/Turku, Finland

^b Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, 33006 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 September 2011

Received in revised form 7 January 2012

Accepted 12 February 2012

Available online 8 March 2012

Keywords:

Hemicellulose
Arabinogalactan
Hydrolysis
Hydrogenation
Dehydration
Heterogeneous catalysts
Ruthenium
MCM-48

ABSTRACT

The hydrolytic hydrogenation of hemicellulose arabinogalactan, into sugars, sugar alcohols and furfurals was carried out in a batch reactor using modified mesoporous MCM-48 material incorporated with ruthenium metal into the framework. The bi-functional catalytic materials, MCM-48 and Ru-MCM-48 were synthesized, characterized and investigated in the title reaction at total pressure of 20 bar hydrogen, using an initial arabinogalactan concentration of 0.4 wt%, at 458 K. The transformation of the hemicellulose consists of arabinogalactan hydrolysis to the monosaccharides, L-arabinose and D-galactose followed by the subsequent hydrogenation to sugar alcohols, arabitol and galactitol or dehydration of the monomers to furfural and 5-hydroxymethylfurfural. The yields of the main products, i.e. sugars, sugar alcohols and furfurals were varied depending on the strength of the acid sites and the presence of metal in the structure of the ruthenium modified catalyst. Ru-MCM-48 displayed high catalytic activity and the sugar alcohols were obtained selectively from the hemicellulose. The catalytic performance of the mesoporous MCM-48 catalysts with respect to the catalyst structure, acidity and presence of the metal was evaluated.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The catalytic transformation of biomass based feedstocks into chemicals, materials and fuels has attracted great attention in recent years [1,2]. The processes involved in the upgrading of these renewable feedstocks should integrate the principles of green chemistry and green engineering, and low environmental impact technologies for the sustainable production of the high value chemicals. The application of catalysis and innovative process design plays an important role in the development of this technology. In addition, it is essential to study and analyze ethical, political and economical concerns related with the renewable, consistent and regular supply of the feedstock. Forest based biorefinery uses non-food woody biomass feedstocks which is made up of lignocellulose. Lignocellulosic material consists of three primary fractions; cellulose, hemicellulose and lignin. Hemicelluloses are hetero-polymers made up of pentoses and hexoses. These macro molecules are the second most abundant polysaccharides in nature after cellulose, accounting for 20–30% of lignocellulosic biomass [3]. Hemicelluloses such as arabinogalactans appear in large quantities in larch species, such as *larix sibirica*. The structural basis of arabinogalactan

is a backbone of β -D-galactopyranose residues that are predominantly (1 \rightarrow 3)-linked and branched with D-galactopyranose and L-arabinofuranose side chains [4]. The average molar ratio of galactose:arabinose in arabinogalactan is about 5.6:1 and the molar mass is 20,000–100,000 g/mol. The extraction of arabinogalactan can easily be achieved in water at moderate conditions on an industrial scale [5,6]. Therefore, it has a great potential to serve as a sustainable feedstock for valuable chemicals.

The hydrolysis of cellulose and hemicelluloses is considered as the most important entry point into the biorefinery scheme based on carbohydrates [7]. During acid hydrolysis of the polysaccharides, the glycosidic bonds between the sugar units are cleaved to form simple monosaccharides. Hydrolysis of arabinogalactan to produce L-arabinose and D-galactose over homogeneous and heterogeneous catalysts without further degradation of the monomers has been recently reported [8,9]. The acid hydrolysis of hemicelluloses is influenced by their structures, the conformation of the individual sugar units and the acidic medium. Due to their branched and non-crystalline structures, hemicelluloses are easier to hydrolyze to their monomeric sugar components than cellulose [10]. Although the hydrolysis of the hemicelluloses and cellulose can be performed in high yields by homogeneous acid catalysts, they however, have disadvantages such as the treatment of waste generated and corrosion of the equipments. A lot of interest has been put on the one-pot catalytic transformation of cellulose and hemicellulose using

* Corresponding author. Tel.: +358 2 215 4985; fax: +358 2 215 4479.
E-mail address: dmurzin@abo.fi (D.Yu. Murzin).

heterogeneous catalysts in the aqueous media [11–13]. The conversion of cellulose as well as hemicelluloses, such as arabinan and xylan, to sugar alcohols over various catalysts and supported metals such as ruthenium and platinum was reported in Ref. [13]. The reaction involves the hydrolysis of the lignocellulosic biomass into sugars followed by the hydrogenation of the sugars to sugar alcohols and the dehydration into furfurals.

Hydrolytic hydrogenation is an attractive alternative since it converts the hemicellulose into sugars, sugar alcohols and furfurals in a single step process using only water as a solvent in the presence of hydrogen. The catalysts used for these reactions should bear a large enough porous structure in order to avoid pore blockage and mass transfer limitations as well as regular acid sites distribution. Since reduction is one of the main desired reaction steps, the presence of active metal functionalities is of a necessity for accomplishing it. The bi-functional catalytic strategy bearing both acid and metal sites is therefore an elegant route for the transformation of hemicelluloses into valuable chemicals. The first step in the hydrolytic hydrogenation of arabinogalactan is the hydrolysis over the acidic support material into monosaccharides *L*-arabinose and *D*-galactose. Thereafter, the hydrogenation of the free sugars takes place on the active metal sites, ruthenium or platinum, of the catalyst into polyols. Due to the acidic nature of the catalyst, dehydration of the sugars also occurs to produce furfurals. A good balance between the two catalytic functions of the catalyst is a necessity for the overall productivity of the desired products. The sugar alcohols have many applications such as low caloric, non-carcinogenic sweeteners in the food and pharmaceutical industries while furan compounds can be used as industrial solvents, fuel additives and chemical intermediates [2,14–16].

In the present work, the hydrolytic hydrogenation of arabinogalactan over MCM-48 and ruthenium metal modified Ru-MCM-48 materials was investigated. MCM-48 is an aluminosilicate ordered mesoporous molecular sieve first introduced by the researchers at Mobil Corporation [17,18]. The ordered mesoporous MCM-48 has a high surface area, large pore structure of diameter 27.8 Å and three dimensional systems beneficial for diffusion of large molecules [19,20]. Furthermore, solid acid catalysts with Brønsted acidity analogous to HCl and H₂SO₄ are known to catalyze the hydrolysis of hemicelluloses. The choice of ruthenium supported catalysts is based on the reported superior activity and selectivity for sugar hydrogenation to sugar alcohols [21]. The incorporation of ruthenium into the microporous and mesoporous molecular sieves and the preparation of ruthenium metal clusters for different catalytic applications have been reported in the literature [22–24]. The metal modification of the mesoporous materials provides a possibility for the preparation of catalysts with unique properties. The catalytic performance of the mesoporous MCM-48 catalysts with respect to the catalyst structure, acidity and presence of the metal was evaluated for the hydrolytic hydrogenation of arabinogalactan.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

The synthesis of Al-MCM-48 ordered mesoporous material was carried out according to the procedures described in Ref. [17,20] with some modifications. NaOH and cetyl trimethyl ammonium chloride (CTMACl) were added to deionized water. Aluminum isopropoxide (AIP) was added to the solution and stirred for 15 min to allow the hydrolysis of AIP. Finally, tetraethyl orthosilicate (TEOS) was added and stirred in an open vessel at room temperature for 1 h to achieve complete hydrolysis of TEOS. The pH of the mixture was measured. The gel was transferred into a 300 ml autoclave, thereafter the synthesis was carried out at 373 K for 75 h. Na-MCM-48

ordered mesoporous material was ion-exchanged with an ammonium chloride solution for 48 h, washed with deionized water, dried at 373 K and calcined at 773 K to obtain H-MCM-48 catalyst.

Ru-MCM-48 catalyst was prepared by ion exchange with an aqueous solution of ruthenium chloride (Ru/Cl₃) (Fluka). The exchange procedure was performed at 343 K for 24 h, according to previously optimized processes for obtaining the desired metal loading [12]. The catalyst was dried at 373 K and calcined at 623 K after the ruthenium incorporation. Prior to the catalytic tests, the ruthenium metal modified catalyst was activated at 573 K for 2 h under flowing hydrogen gas. In order to get a narrow particle size range of the catalysts, pellets of the powder were first pressed and thereafter crushed and sieved to the particle size range below 63 μm.

2.2. Catalyst characterization

The metal loading of the catalysts was determined by ICP-OES using a SPECTRO-CIROSCCD ICP-spectrometer. Approximately 50 mg of the sample was inserted into a teflon bomb; 4 ml of HF, 1 ml of HCl and 0.5 ml of HNO₃ were added. The sample was dissolved in a microwave oven, and diluted with deionized water and analyzed in the spectrometer.

The specific surface area of the fresh and spent catalysts was measured by the nitrogen adsorption method (Sorptometer 1900, Carlo Erba Instruments). The catalysts were out-gassed at 423 K prior to the measurement and the BET equation was used to calculate the specific surface area.

The metal dispersion of the catalyst was determined from the amount of chemisorbed CO by a pulse method. The analysis was carried out using a Micromeritics TPD/TPR 2910 AutoChem instrument. About 150 mg of the sample was inserted into a quartz U-tube and was reduced with H₂ stream (AGA, 99.999%, 20 ml/min). A ramp rate of 5 K/min was applied and the temperature was linearly raised to the final temperature 623 K, thereafter it was held for 120 min. Then, the sample was cooled to 313 K under flowing He (AGA, 99.999%) and the analysis started once the baseline was stable. The CO (AGA, 10% in He) was introduced and the pulses were repeated until complete saturation. The stoichiometry of CO to ruthenium was assumed to be 0.6 [25,26].

The acidity of the synthesized mesoporous materials was measured by infrared spectroscopy (ATI Mattson FTIR) using pyridine (≥99.5%, a.r.) as a probe molecule for qualitative and quantitative determination of both the Brønsted (BAS) and Lewis acid sites (LAS). The FTIR spectrometer was equipped with an in situ cell containing ZnSe windows. The samples were pressed into thin self-supported wafers (weight 15–20 mg and radius 0.65 cm). Pyridine was first adsorbed for 30 min at 373 K and then desorbed by evacuation at different temperatures (523 K, 623 K and 723 K) to obtain a distribution of acid site strengths. All spectra were recorded under vacuum at 373 K with a spectral resolution equal to 2 cm⁻¹. Spectral bands at 1545 and 1450 cm⁻¹ were used to identify the BAS and LAS, respectively. The amounts of BAS and LAS were calculated from the intensities of corresponding spectral bands using the molar extinction coefficients reported in Ref. [27].

X-ray powder diffractometer (Philips PW 1820) was applied to study the structure and phase purity of MCM-48 mesoporous materials, working with the Cu Kα line (λ = 0.154 nm) in the 2θ range of 5–85° at a scanning rate of 2θ of 2°/min. The morphology of the catalytic materials was investigated by scanning electron microscope (SEM). The analysis was conducted by a LEO Gemini 1530 with a Thermo Scientific UltraDry Silicon Drift Detector. Analysis of the carbon and coke deposits on the spent catalysts was performed by temperature programmed oxidation (TPO) in a Micromeritics TPD/TPR 2900. After the pretreatment of 10 mg with He at 723 K for 2 h, the samples were exposed to O₂ stream while the temperature

Table 1
Specific surface area and metal loading of the tested catalysts.

Catalyst	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Metal loading (wt%)	Crystallite size (nm)	
				Chemisorption	XRD
MCM-48	718	0.72	–	–	–
Ru-MCM-48	821	0.29	5	14	16

was increased at 5 K/min from 293 K to 873 K. The evolutions of CO and CO₂ signals were monitored by mass spectroscopy.

2.3. Hydrolytic hydrogenation experiments

The hydrolytic hydrogenation experiments were performed in a 300 ml Parr autoclave connected to a pre-reactor with a 200 ml volume. The autoclave was provided with a 1 μm filtered sampling outlet, which prevented the small catalyst particles from passing through it. The temperature was measured with a thermocouple and controlled automatically (Brooks Instrument). 600 mg of arabinogalactan was dissolved in 150 ml of deionized water and loaded to the pre-reactor. 300 mg of the catalyst with a particle size below 63 μm was loaded into the reactor. The amount of the catalyst loading was chosen on the basis of the quantity used in the previous study on the hydrolytic hydrogenation of cellulose [12], in order to facilitate a direct comparison between the hydrolytic hydrogenation of cellulose and hemicelluloses under similar reaction conditions. 20 bar of hydrogen pressure was applied and the solution was heated to 458 K. The stirring rate was 1145 rpm to minimize external diffusion affecting activity measurements. When the reactor had reached the desired temperature, stirring was applied and the arabinogalactan solution from the pre-reactor was fed into the reactor. This was considered as the initial reaction time. Liquid samples were periodically withdrawn at different times for analysis.

2.4. Product analysis

The liquid phase samples from the reaction mixture were quantitatively analyzed by HPLC. The HPX-87C column was connected to a refractive index (RI) detector and the mobile phase of diluted calcium sulfate solution CaSO₄ with a concentration of 1.2 mM was used. The flow rate was 0.4 ml/min and the temperature was set to 353 K. 0.005 M sulfuric acid solution H₂SO₄ was used as a mobile phase in the Aminex cation H⁺ column. The eluent flow rate was 0.5 ml/min and the temperature was set to 338 K. The samples were injected into the HPLC directly after the experiments without any pretreatment. Using this technique, the evolution of the concentration of the sugars, furan compounds and sugar alcohols was monitored with respect to the reaction time. The product yields were rather conventionally defined as the ratio of the actual concentration of the desired product per theoretical concentration of the compounds present in the liquid phase. Although the compounds, derived from arabinose and galactose, were separately identified, the results have been presented by grouping the classes of compounds indicated in the respective figures.

The samples were also analyzed by GC-MS equipped with an HP-1 column. Prior to GC-MS analysis, the samples were silylated by addition of 100 μl of pyridine (Fluka, 99%), 200 μl of hexamethyldisilazane (Fluka, 98%), and 100 μl of chloromethylsilane (Fluka, 98%) [28].

The total organic compound (TOC-V CSN, Shimadzu) analysis was conducted to determine the amount of total organic carbon dissolved in the liquid phase. The pH of the reaction mixture was also measured at the end of the experiments.

Carbon mass balance was calculated in order to verify the significance of the results, i.e. if there are considerable amount

of by-products in the gas phase (not analyzed). Therefore, mass balance was calculated considering the concentration of sugars, polyols, furfurals and low molecular weight compounds analyzed by HPLC. The carbon and coke which might be deposited over the catalyst surface was also determined by TPO analysis.

3. Results and discussions

3.1. Catalyst characterization

The specific surface area and Ru metal loadings of the catalytic materials are shown in Table 1. The ordered mesoporous MCM-48 displayed a high specific surface area of the support material. The large pore materials typically have surface areas above 700 m²/g [17]. Generally, a decrease in the specific surface area of the catalytic materials after the incorporation of the active metal is noticed, possibly due to the partial blocking of some of the pores. However, the specific surface area of the metal modified 5 wt% Ru-MCM-48 exhibited an enhancement in the specific surface area. This may be attributed to the formation of additional micropores at the expense of the mesopores and the incorporated metal during calcination of the ruthenium modified Ru-MCM-48. The ruthenium metal loading of the catalyst was determined by ICP-OES, obtaining a 5 wt% Ru-MCM-48, which is in good agreement with the nominal loading.

The average metal crystallite size of the Ru-MCM-48 catalytic material measured by CO chemisorption was 14 nm. The crystalline structure of the ruthenium metal modified catalysts studied in this work was also analyzed by XRD and the pattern obtained is shown in Fig. 1. A loss of crystallinity was observed compared with the XRD profiles which corresponds with the original proton form reported in the literature [29,30], especially noticeable in the 2θ between 0° and 20°. Consequently, the main peaks observed are related with different crystalline phases of the active metal. In the ruthenium modified catalyst, these peaks had their maxima at 2θ = 28°, 35° and 54.4°. The width of these peaks can be related with the average crystallite size through the Scherrer equation, resulting in values analogous with the results obtained by CO chemisorption (Table 1).

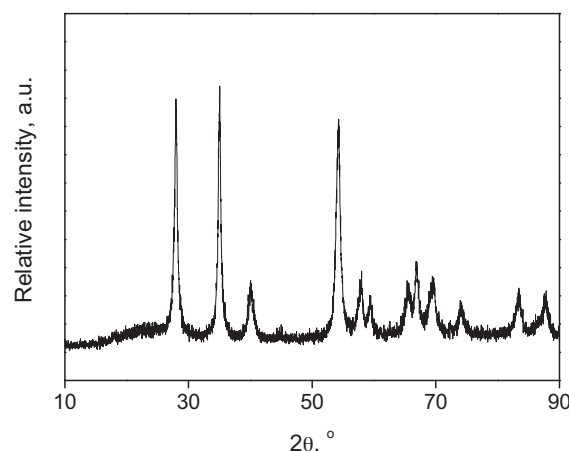


Fig. 1. XRD pattern of 5 wt% Ru-MCM-48.

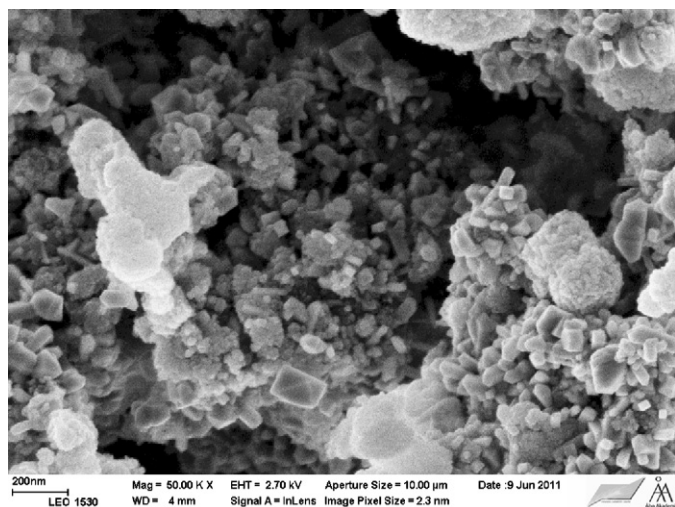


Fig. 2. Scanning electron micrograph of 5 wt% Ru-MCM-48.

The morphology and surface texture of the mesoporous material was investigated by SEM and the micrograph of the ruthenium metal modified Ru-MCM-48 material is shown in Fig. 2. Micrographs obtained of MCM-48 and Ru-MCM-48 showed the typical faceted morphology of the MCM materials [31], retaining the cubic-type ordering with the fully developed crystals.

The acidity of MCM-48 as well as the ruthenium modified Ru-MCM-48 was determined by FTIR using pyridine as a probe molecule and the results are shown in Table 2. The adsorption and desorption of pyridine followed by FTIR spectroscopy at different temperatures enables the BAS to be distinguished from the LAS and to quantitatively determine their concentrations. The presence of the metal in the zeolites and mesoporous materials is known to affect the acidic properties of the support materials [32]. When MCM-48 was modified with ruthenium, the total concentration and strength of the acid sites diminished. The same observations were reported in [32] for a number of metal catalysts supported on zeolite and mesoporous materials. In the current work the medium and strong acid sites of both the BAS and LAS which retain pyridine at 623 and 723 K, respectively, decreased when ruthenium was incorporated in MCM-48. It can be inferred that the observed changes in the distribution of the acid sites and strengths are a result of the interactions between the ruthenium metal crystallites and the support material in line to what was reported in the literature for similar catalytic systems [32]. Therefore, the resulting metal modified catalyst show lower total concentration of BAS and LAS, and strength distribution shifted to weaker interactions.

The specific surface area of the spent catalysts was investigated to verify if there was a change in the structure of the catalytic materials after the experiments. The comparison of the fresh and the spent catalysts revealed that the specific surface area of the mesoporous materials decreased. It was found that the specific surface area of the fresh 5 wt% Ru-MCM-48 was 821 m²/g whereas for the spent catalyst it was 240 m²/g. The same trend was also observed for the specific pore volume decreasing from 0.29 cm³/g to 0.09 cm³/g, respectively, most probably as a result of pore blockage. The main reason for the decrease of the specific surface

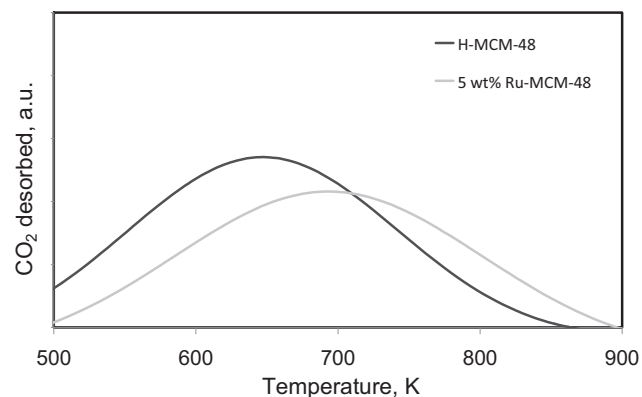


Fig. 3. TPO patterns of the spent MCM-48 and 5 wt% Ru-MCM-48.

area is the blockage of the pores by large hydrocarbon molecules and carbon deposits, suggested by the corresponding decrease of the relative volume of the micropores and mesopores around 2 nm [33].

TPO analysis of the spent catalysts was also conducted to determine the presence of carbon deposits on the mesoporous materials used. During the TPO analysis, carbonaceous deposits on the catalyst surface are oxidized by molecular oxygen resulting in CO₂ signal that can be related to the concentration of the deposits. No CO₂ peaks were detected during the TPO analysis of the fresh catalysts. However, the spent samples of both the MCM-48 and the ruthenium metal modified Ru-MCM-48 were characterized with a markedly significant amount of CO₂ desorbed related to the deposits (Fig. 3). Thus, the TPO results obtained suggest formation of carbon deposits or coke on the catalyst. The non closure of the TOC mass balance in the liquid phase may be at least partially caused by the carbon deposits. Based on the amount of CO₂ released, MCM-48 in the proton form was the catalyst bearing the highest amounts of carbon deposits compared to Ru-MCM-48. Carbon deposits formed during the reaction may also diminish the catalyst activity of the acid sites and ruthenium active metal at prolonged reaction times.

3.2. Hydrolytic hydrogenation

Hydrolytic hydrogenation of arabinogalactan was carried out in a batch mode at 20 bar of hydrogen gas and temperature of 458 K. The hydrolysis of hemicellulose over heterogeneous catalysts leads to either poor conversions at low temperatures or to high conversions at higher temperatures, with however, a large spectrum of degradation products. The above mentioned reaction conditions were chosen to evaluate the reaction network for the hydrolytic hydrogenation of the hemicellulose and to facilitate a direct comparison of the hemicellulose with cellulose under similar reaction conditions previously reported in [12]. As already mentioned above, it is generally accepted that hemicelluloses are easier to degrade than cellulose due to their branched and non-crystalline structure. It should also be taken into account that while the hemicelluloses readily dissolve in aqueous solutions, transfer resistance between solid acid catalyst and the insoluble or partially soluble

Table 2
Brønsted and Lewis acidities of the fresh catalyst.

Catalyst	Brønsted acid sites (μmol/g)			Lewis acid sites (μmol/g)		
	523 K	623 K	723 K	523 K	623 K	723 K
MCM-48	59	18	2	63	25	7
Ru-MCM-48	58	7	1	69	10	1

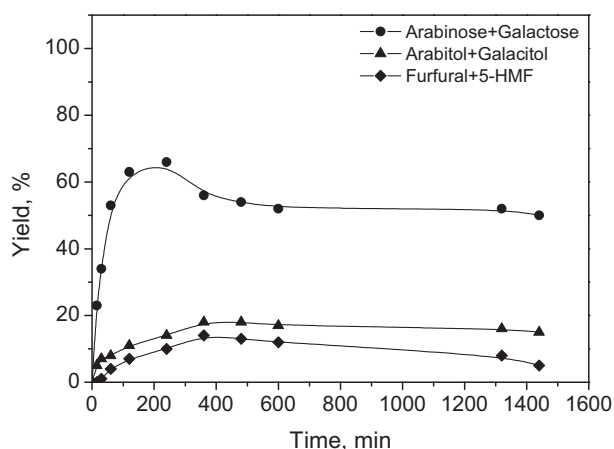


Fig. 4. Product yields for the non-catalytic hydrolytic hydrogenation of arabinogalactan at 458 K and 20 bar hydrogen pressure.

cellulose in water will restrict the catalytic activity. The mechanism which is widely accepted for the acid catalyzed hydrolysis of the hemicellulose in water is based on the protonation of the glycosidic oxygen resulting in the cleavage of the glycosidic bond between the sugar units and formation of the monosaccharides [10]. The hydrolysis of the hemicellulose is then proceeded by the hydrogenation of the simple sugars over the active metal sites on the solid catalyst to polyols. At the same time, dehydration of the sugars to furan compounds may also occur in the acidic media. Hence, the hydrolytic hydrogenation of the hemicellulose proceeds via several routes depending on the nature of the catalytic material used.

A non-catalytic experiment was conducted to determine the background activity in the absence of a catalyst. The experiment was conducted at 458 K and 20 bar of hydrogen pressure. The main products detected were arabinose, galactose, arabitol, galacitol, furfural and 5-hydroxymethylfurfural. The product yields as a function of time are shown in Fig. 4. It can be seen that the hydrolysis products were released in significant amounts with a maximum yield of 65% arabinose and galactose after 240 min, being a substantial amount considering the fact that the reaction was conducted in the absence of any catalyst. This phenomenon can be explained probably by the in situ produced H^+ ions in the hot compressed water. The pK_w value of water at 458 K has been reported to be 11.4 compared to the well known value of 14 at 298 K [34]. Higher temperatures have an advantage to accelerate the hydrolysis of arabinogalactan in a “quasi” non-catalyzed reaction due to the H_3O^+ which might act as a catalyst. Therefore, even though the action of the solid acid sites was excluded, the partial hydrolysis of arabinogalactan took place and the products resulting from the acid catalyzed reactions were observed. With increasing reaction times, the yields of arabinose and galactose decreased implying that they undergo further degradation. Sugar alcohols and furan compounds were also detected in the liquid phase although in small amounts. Several by-products were detected in low quantities, ranging from one to five carbon atoms originating from further degradation of the sugars and furan compounds similar to results previously reported in the literature [35,36] and also obtained over MCM-48 (Section 3.3). The mass balance closure of the liquid phase products detected by both the HPLC and analyzed by total organic carbon was more than 80% after 1440 min. This incomplete mass balance was due to the formation of gaseous by-products, carbon and coke deposits in the reactor. The color of the reaction mixture turned from a clear solution to brownish color after the experiment pointing out that further degradation occurred. It has also been reported in Ref. [12] that the unstable sugars degrade (caramelize) under high thermal treatments.

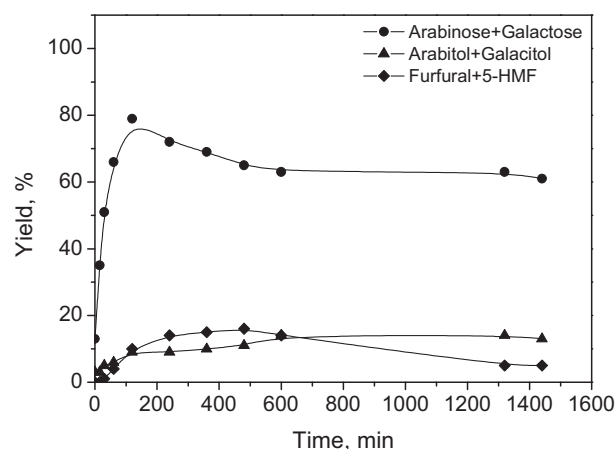


Fig. 5. Product yields for the hydrolytic hydrogenation of arabinogalactan over MCM-48 at 458 K and 20 bar hydrogen pressure.

3.3. Comparison of H-MCM-48 and Ru-MCM-48

The hydrolytic hydrogenation of arabinogalactan was performed over MCM-48 and the metal modified Ru-MCM-48 mesoporous material to evaluate the influence of the catalytic materials in the reaction. The MCM-48 support material has BAS and they possess similar acidic properties compared to mineral acid catalysts such as HCl and H_2SO_4 . Owing to the mesoporous crystalline structure, MCM-48 displays mild acidity to facilitate the hydrolysis of the hemicellulose and at the same time suppresses the extent of the undesired degradation reactions. The Brønsted acidity required for the hydrolysis of the glycosidic bonds of the bulk arabinogalactan is provided by the external surface acid sites of the mesoporous material. It is postulated that the hemicelluloses hydrolyze on the external acid sites [13], and then the oligomers are formed which can enter the pores and interact with the internal acid sites to yield the monomers, arabinose and galactose. The sugars might then undergo dehydration to give furan compounds, furfural and 5-hydroxymethylfurfural on these internal sites. The product yields obtained with MCM-48 as a function of time are shown in Fig. 5. The products identified were similar to the non-catalytic experiment but the distribution and the time at which the maximum sugar yields were reached was achieved after 120 min. The rate of arabinogalactan conversion was twofold and subsequently the time to reach the maximum sugar yields was just half when catalyzed by MCM-48 in comparison with a non-catalytic experiment. A complete transformation of the hemicellulose was achieved in both cases after 1440 min. The results suggest that the presence of MCM-48 enhances the hydrolysis of arabinogalactan.

During the initial stages of the reaction, the main products formed were the monosaccharides, arabinose and galactose. There was a significant increase in the amount of monosaccharide yields reaching a maximum value close to 80% after 120 min. The high catalyst acidity of the mesoporous MCM-48 material is understood to be the reason for the faster rates of arabinose and galactose formation. The amount of the sugars, however, decreased at prolonged reaction times. This was at the expense of the consecutive transformation of the sugars to furan compounds, furfural and 5-hydroxymethylfurfural from arabinose and galactose, respectively. The sugar alcohols were also formed although in lower quantities compared to furfurals. It is reasonable to suggest that dehydration of the sugars is favored by the BAS of the catalyst. Dehydration of pentoses and hexoses over zeolites and mesoporous materials in the temperature range of 370–470 K has been reported in the literature [2]. The acidity of the MCM-48 can also be linked to the further degradation of these compounds to low molecular weight

by-products and coke. The total amount of furan compounds was noticed to be decreasing after 480 min. Furthermore, the color of the reaction mixture turned from a light and clear solution to a dark brown solution after the experiment suggesting that further degradation of the products occurred.

Considering the hydrogenation step as the main process which consumes hydrogen, the total hydrogen consumed was 0.65 mmol. The total pressure in the semi-batch reactor remained constant at 20 bars during the reaction, which implies that the amount of hydrogen in the liquid phase was 26 mmol taking into account the Henry constant for water at these conditions. The excess amount ensures that hydrogen was not limiting the evolution of the reactions and, consequently, the final product yields were determined by the amount and strength of the active centers of the catalyst following the mechanism of the reaction.

Using the GC–MS, several by-products, mainly low molecular weight alcohols and acid compounds were identified, ranging from one to five carbon atoms, according to different degradation steps. Some of the by-products detected were glycerol, glycol, propylene glycol acetic acid, lactic acid, hydroxypropanoic acid, hydroxybutyric acid and dihydroxypentanoic acid. The total concentration of the by-products detected in the liquid phase was never higher than 5%. The low concentration and the high variety of the isomers of these by-products make it difficult to follow the evolution of each component. The acidic products resulted in the drop of the pH of the filtered reaction mixture from close to the initial neutral to 4.38 after 1440 min reaction time. The mass balance closure analyzed by total organic carbon after 1440 min was 75%, indicating a slightly lower TOC than in the case of the non-catalytic reaction. Higher acidity promoted hydrolysis, dehydration and also further degradation processes, forming gaseous products (mainly CO₂) and carbon deposits thus explaining this lower mass balance closure.

To demonstrate the bi-functional properties of the catalytic material, the hydrolytic hydrogenation of arabinogalactan was conducted over the ruthenium metal modified 5 wt% Ru–MCM-48

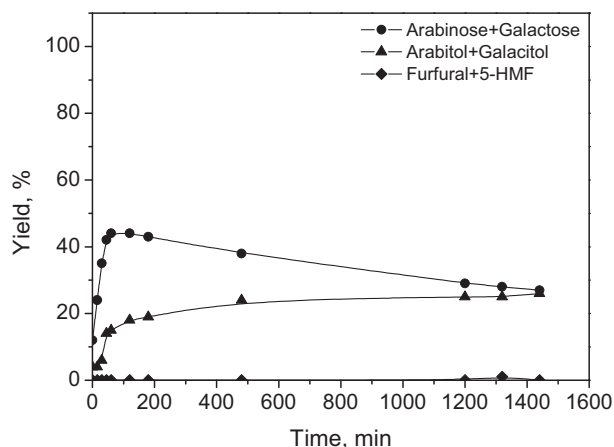
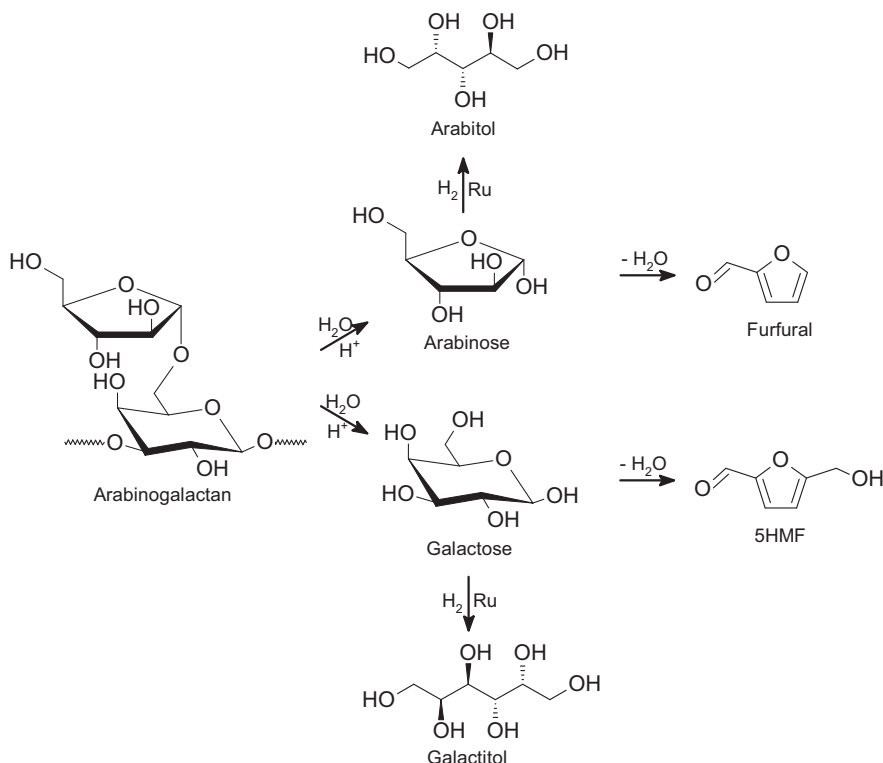


Fig. 6. Product yields for the hydrolytic hydrogenation of arabinogalactan over 5 wt% Ru–MCM-48 at 458 K and 20 bar hydrogen pressure.

(Fig. 6). The hemicellulose, arabinogalactan was hydrolyzed to arabinose and galactose, and the sugars were subsequently hydrogenated to sugar alcohols, arabitol and galacitol, respectively. The hydrolysis of the hemicellulose can be ascribed to the BAS of the mesoporous material, while the hydrogenation of the sugars occurs on the active ruthenium metal sites. The maximum sugar yields obtained by the metal modified mesoporous material were, as expected, not as high as with MCM-48 due to the consecutive reactions taking place. The sugar yields were 45% after 120 min, and thereafter a decline in the amount of arabinose and galactose in the reaction mixture was observed. This was attributed to the subsequent hydrogenation of the sugars to polyols which were in this case, obtained in significantly higher yields compared to both the non-catalytic and the MCM-48 catalyzed reactions. The polyols, arabitol and galacitol were obtained in almost 30%



Scheme 1. Reaction network for the hydrolytic hydrogenation of arabinogalactan.

yield after 1440 min. Ruthenium metal demonstrated a high catalytic activity in the sugar hydrogenation, manifested by the high selectivity towards the polyols. In a separate hydrogenation experiment with either pure arabinose or galactose, it was confirmed that ruthenium catalyst was an effective catalyst for the production of arabitol and galactitol, respectively. Virtually no furan compounds were detected in the reaction mixture. The presence of the active metal in the structure of MCM-48 leads to the hydrogenation of the sugars into arabitol and galactitol rather than being dehydrated into furfural and 5-hydroxymethylfurfural. The product yield profiles obtained in Fig. 6 demonstrated an increase in the arabitol and galactitol yields and, most interestingly, a total suppression of the furfural and 5-hydroxymethylfurfural formation which was a competitive route. The sugar alcohols selectivity evolved from 16.5% obtained with MCM-48 to 48% obtained with the metal modified Ru–MCM-48 catalyst. The introduction of the ruthenium metal function of the catalyst, combined with the reductive atmosphere, hydrogen, seems to be a justifiable tool to make the reaction more selective towards the more stable sugar alcohols as also reported in Ref. [10]. In this case, the amount of hydrogen consumed was 0.36 mmol, and due to the excess of hydrogen in the reaction mixture, it can be concluded that its amount was not limiting the progress of the reaction. Degradation by-products similar to previously mentioned and total organic carbon around 75% was observed for ruthenium metal modified catalyzed reaction. However, in contrast to the MCM-48 catalyzed reaction, the metal modified mesoporous Ru–MCM-48 catalyzed reaction had a final pH 6.12 of the filtered solution after 1440 min. This indicates a lower proportion of the acidic by-products formed in the presence of 5 wt% Ru–MCM-48. A combination of the by-products detected and the TPO profiles, suggests that the low mass balance closure was mainly due to the formation of gaseous products as well as carbon and coke deposits from the degradation products.

3.4. Reaction network

The reaction pathway for the hydrolytic hydrogenation of arabinogalactan proposed based on the experimental data is shown in Scheme 1. The hydrolytic hydrogenation of arabinogalactan proceeds via two reaction routes, hydrolysis of the hemicellulose over the acid sites leading to the formation of the simple sugars, arabinose and galactose. In the presence of ruthenium metal in the catalytic material, the monosaccharides are hydrogenated into arabitol and galactitol. The presence of the ruthenium on the support material can therefore be crucial on the product selectivity. If hydrolysis is the rate limiting step in the reaction system, the sugars formed will be hydrogenated into sugar alcohols, whereas if hydrogenation is the rate limiting step, the sugars will be dehydrated into furfurals. The large amounts of furfural and 5-hydroxymethylfurfural indicate that the hydrogenation is the rate limiting step. Decarbonylation of 5-hydroxymethylfurfural can furthermore take place producing furfural as reported in Ref. [37]. This implies that furfural can originate from both arabinose and galactose. Furthermore, low molecular weight degradation products of the sugars and furfurals may appear, or coke that may be deposited on the surface of the catalyst, can be formed especially over MCM-48. The proposed reaction scheme is somewhat similar to the one previously reported for the hydrolytic hydrogenation of bleached birch kraft pulp [12].

4. Conclusions

The hydrolytic hydrogenation of a hemicellulose, arabinogalactan, was carried out over MCM-48 and the metal modified mesoporous Ru–MCM-48 materials. The ordered mesoporous

MCM-48 was synthesized, incorporated with ruthenium, characterized by several techniques and evaluated in the title reaction. The transformation of the hemicellulose comprises of the hydrolysis of arabinogalactan to L-arabinose and D-galactose followed by the subsequent hydrogenation to arabitol and galactitol or dehydration of the monomers to furfural and 5-hydroxymethylfurfural. Although the hydrolysis of the hemicellulose can take place due to the in situ produced H⁺ ions in the hot compressed water, the acidity of the mesoporous MCM-48 was demonstrated to enhance the hydrolysis. Dehydration of the sugars to furfural and 5-hydroxymethylfurfural may occur due to the acidic nature of the catalyst. The hydrogenation of the monosaccharides was ascribed to the presence of ruthenium in the metal modified catalysts. The sugar alcohols were obtained selectively over Ru–MCM-48 catalyst. The balance between the two catalytic functions is necessary for the overall productivity depending on the desired product. The unique properties of the heterogeneous mesoporous materials give them an exceptional application in one-pot transformation of hemicelluloses as bi-functional catalysts containing an acid function and an active metal.

Acknowledgments

This work is part of the activities at the Åbo Akademi University, Process Chemistry Centre within the Finnish Centre of Excellence Program (2000–2011) appointed by the Academy of Finland. L. Faba thanks the Government of the Principality of Asturias for a Ph.D. fellowship (Severo Ochoa Program).

References

- [1] P. Mäki-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi, D. Yu Murzin, *Catal. Rev.* 49 (2007) 197–340.
- [2] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7164–7183.
- [3] E. Sjöström, *Wood Chemistry – Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Academic Press, San Diego, 1993.
- [4] S. Willför, R. Sjöholm, C. Laine, B. Holmbom, *Wood Sci. Technol.* 36 (2002) 101–110.
- [5] S. Willför, B. Holmbom, *Wood Sci. Technol.* 38 (2004) 173–179.
- [6] V.A. Babkin, Yu A. Malkov, E.N. Medvedeva, N.N. Trofimova, N.V. Ivanova, *Russian Chem. J.* (2011) 10–16.
- [7] R. Rinaldi, F. Schüth, *ChemSusChem* 2 (2009) 1096–1107.
- [8] B.T. Kusema, C. Xu, P. Mäki-Arvela, S. Willför, B. Holmbom, T. Salmi, D.Yu. Murzin, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 8 (A44) (2010) 1–16.
- [9] B.T. Kusema, G. Hilppmann, P. Mäki-Arvela, S. Willför, B. Holmbom, T. Salmi, D. Yu Murzin, *Catal. Lett.* 141 (2011) 408–412.
- [10] P. Mäki-Arvela, T. Salmi, B. Holmbom, S. Willför, D. Yu Murzin, *Chem. Rev.* 111 (2011) 5638–5666.
- [11] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 5161–5163.
- [12] M. Kälndström, N. Kumar, D. Yu Murzin, *Catal. Today* 167 (2011) 91–95.
- [13] P.L. Dhepe, R. Sahu, *Green Chem.* 12 (2010) 2153–2156.
- [14] P.M. Collins, R.J. Ferrier, *Monosaccharides: Their Chemistry and Their Roles in Natural Products*, John Wiley & Sons Ltd, England, 1995.
- [15] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Catal. Today* 164 (2010) 451–456.
- [16] S. Ordóñez, E. Díaz, M. León, L. Faba, *Catal. Today* 167 (2011) 71–76.
- [17] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Ceram. Soc.* 114 (1992) 10834–10843.
- [18] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710–712.
- [19] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed., Elsevier Science, Amsterdam, 2007.
- [20] S.B. Pu, J.B. Kim, M. Seno, T. Inui, *Microporous Mater.* 10 (1997) 25–33.
- [21] C. Luo, S. Wang, H.C. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7636–7639.
- [22] D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A: Gen.* 222 (2001) 299–357.
- [23] X. Luo, Z. Wang, L. Chen, X. Wang, B. Wu, *Catal. Lett.* 132 (2009) 450–453.
- [24] M. Hartmann, C. Bischof, Z. Luan, L. Kevan, *Microporous Mesoporous Mater.* 44–45 (2001) 385–394.
- [25] C.D. Baertsch, M.A. Schmidt, K.F. Jensen, *Chem. Commun.* (2004) 2610–2611.
- [26] A.M. Karim, V. Pransad, G. Mpourmpakis, W.W. Lonergan, A.I. Frenkel, J.G. Chen, D.G. Vlachos, *J. Am. Ceram. Soc.* 131 (2009) 12230–12239.
- [27] C.A. Emeis, *J. Catal.* 143 (1993) 347–354.

- [28] F. Bertaud, A. Sundberg, B. Holmbom, *Carbohydr. Polym.* 48 (2002) 319–324.
- [29] M.A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *Microporous Mesoporous Mater.* 25 (1998) 59–74.
- [30] L.A. Solovyov, O.V. Belousov, R.E. Dinnebier, A.N. Shmakov, S.D. Kirik, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3233–3237.
- [31] F. Wei, Z. Liu, J. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.* 131 (2010) 224–229.
- [32] D. Kubička, N. Kumar, T. Venäläinen, H. Karhu, I. Kubičková, H. Österholm, D.Yu. Murzin, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4937–4946.
- [33] M. Guisnet, Carbonaceous deposits, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 2, Wiley-VCH, New York, 1997, pp. 626–632.
- [34] W.L. Marshall, E.U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10 (2) (1981) 295–304.
- [35] C. Chang, X. Ma, P. Peilin, *J. Chem. Eng.* 17 (2009) 835–839.
- [36] I.T. Horváth, H. Mehdí, V. Fábos, L. Boda, L.T. Mika, *Green Chem.* 10 (2008) 238–242.
- [37] E.J. Shin, M.R. Nimlos, R.J. Evans, *Fuel* 80 (2001) 1697–1709.