

OBTENCIÓN DE MESITILENO MEDIANTE LA AUTOCONDENSACIÓN DE ACETONA PARA SU UTILIZACIÓN COMO ADITIVO DE GASOLINA

Jorge Quesada Sánchez^[*], Laura Faba Peón^[], María Belén Folgueras Díaz^[**]**

^[*] Alumno; ^[**] Tutora

uo204603@uniovi.es

Departamento de Energía. Universidad de Oviedo.

RESUMEN

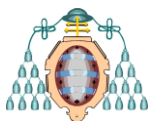
El mesitileno se puede considerar como un aditivo de gasolina muy interesante debido a sus propiedades antidetonantes. Se puede obtener, además de por vía petroquímica, a partir de la biomasa mediante la autocondensación de acetona, considerada como molécula plataforma que se puede obtener a partir de la biomasa. Además, también se pueden obtener isoforonas, muy apreciadas por sus diversas aplicaciones, y que también podrían utilizarse como aditivo de gasolina. Los catalizadores que se utilizan para la autocondensación de acetona se han estudiado en trabajos previos, pero no su desactivación catalítica.

En este trabajo se ha estudiado la desactivación catalítica de óxidos mixtos de Mg-Zr para la autocondensación de acetona en fase gaseosa. Esta reacción permite obtener dímeros (principalmente óxido de mesitilo) y trímeros (foronas, isoforonas y mesitileno), en función de la temperatura y tiempo de reacción. Se estudió la influencia de la temperatura - 523, 623 y 723 K - y tiempo - 1, 2, 4, 6 y 8 h - de reacción. Las selectividades hacia los trímeros fueron mayores a altas temperaturas para los mismos tiempos de reacción, y decrecieron a lo largo del tiempo de reacción. Los balances al carbono empeoraron al aumentar la temperatura de reacción, y las diferencias entre éstos a tiempos de reacción cortos y largos aumentaron con la temperatura de reacción. Se llevaron a cabo experimentos para determinar las propiedades morfológicas, la adsorción de productos de reacción y depósitos de coque, con el objetivo de explicar el comportamiento de las selectividades y balances al carbono. Los productos de reacción adsorbidos y los depósitos de coque fueron los responsables de la disminución de la porosidad y por consiguiente, de la desactivación del catalizador.

ABSTRACT

Mesitylene can be a promising gasoline additive due to its antiknock properties. It can be obtained, add from fuel resources, from biomass by acetone self-condensation. Acetone is considered as platform molecule that could be obtained from biomass. Acetone self-condensation has yielded different value-added chemicals such as mesitylene and isophorones. These chemicals may be used as gasoline additives. Acetone self-condensation catalysts have been studied in previous works, but not the catalytic deactivation.

Catalytic deactivation of Mg-Zr mixed-oxides in acetone gas phase self-condensation has been studied in this work. The self-condensation yields dimers (mainly mesityl oxide) and trimers (phorones, isophorones and mesitylene) compounds, depending on the reaction temperature and time. The influence of the temperature - 523, 623 and 723 K - and time - 1, 2, 4, 6 and 8 h - on the development of the reaction was studied. Trimers selectivities were higher at high temperatures for the same reaction times, and they decreased throughout the reaction time. Carbon balances worsened with increasing reaction temperature, and the differences between them at short and long times of reaction increased with the reaction temperature. Experiments to determine morphological properties, reaction products adsorption and coke deposition have been realized in order to explain selectivities and carbon balances behaviours. Adsorbed reaction products and coke deposits were responsible for blocking pores. Catalyst deactivation was caused by pore blockage, because acid-basic sites, mainly, were found inside the pores.



INTRODUCCIÓN

El petróleo es la principal fuente de combustibles y productos químicos a nivel mundial, con un consumo superior a 3700 millones de toneladas anuales [1]. Se estima que dos terceras partes de esta cantidad se destina a la obtención de combustibles líquidos para el transporte [2]. Sin embargo, las reservas de petróleo son limitadas y, manteniendo los niveles de consumo actuales se estima que su capacidad estaría agotada alrededor del año 2080 [3]. Además, la creciente concienciación medioambiental y razones de tipo socio-económico han impulsado el desarrollo de esfuerzos tecnológicos y legislativos que permitan controlar el consumo energético mundial y sustituir las fuentes de recursos fósiles por fuentes renovables [4]. Estos esfuerzos se han traducido en numerosas investigaciones sobre la viabilidad industrial de nuevos procesos para obtener combustibles líquidos a partir de fuentes renovables o de otros recursos fósiles [5,6], como los obtenidos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch a partir de la gasificación del carbón o del reformado del gas natural.

La reducción del consumo de petróleo también pasa por mejorar la eficiencia energética en los motores de combustión, introduciendo mejoras tecnológicas en los motores y/o en las propiedades de los combustibles [7-9].

La gasolina es el combustible más utilizado en los motores de combustión de ciclo Otto. El rendimiento de la gasolina en este tipo de motores viene determinado por una serie de especificaciones, entre las que se encuentran la volatilidad y el número de octano [10]. Estas especificaciones están relacionadas con la capacidad de vaporización del combustible, ya que ha de estar en fase vapor para que la combustión tenga lugar.

La volatilidad de la gasolina se define mediante la presión de vapor Reid (RVP), su curva de destilación, y la relación vapor/líquido a una temperatura dada [10]. Estas propiedades están fuertemente condicionadas por la naturaleza de la fracción destilada del petróleo, así como los agentes de mezcla y aditivos utilizados [11,12]. Además, se debe tener en cuenta que la mezcla de gasolina con los agentes de mezcla produce, generalmente, un cambio no lineal de la presión

de vapor de la mezcla de combustible resultante [13].

En los motores de ciclo Otto, la mezcla gasolina-aire que se encuentra comprimida en la cámara de combustión, o cilindro, debe comenzar a inflamarse sólo al producirse la chispa en la bujía. La mezcla gasolina-aire se quema con un frente de llama bien definido que recorre la cámara de combustión hasta el final, donde se encuentra el pistón. A medida que el frente de llama avanza a su paso por la cámara de combustión, la fracción de la mezcla gasolina-aire que aún no se ha quemado se calienta, aumentando también la presión [10]. Debido a estas condiciones de temperatura y presión, se pueden producir reacciones químicas, generalmente radicalarias, diferentes a las que tienen lugar en el frente de llama [14], que dan lugar a la autoignición y detonación de la mezcla gasolina-aire que no ha combustionado [15]. Como consecuencia, aparecen fluctuaciones de presión en el cilindro que generan un ruido característico. Este fenómeno se conoce como "picado del motor", y produce una pérdida de rendimiento en el trabajo útil que se obtiene del motor [16].

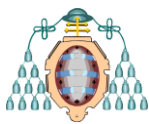
El rendimiento del motor (η) se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\eta = 1 - (1/r)^{c-1} \quad (1)$$

donde r es la relación de compresión (cociente entre el volumen total del cilindro y el volumen no barrido por el pistón) y c el cociente entre los calores específicos a presión y volumen constantes.

De acuerdo con esta expresión, los mejores rendimientos se obtienen cuando la relación de compresión es máxima. Sin embargo, a partir de un cierto valor de r , función de la naturaleza de la gasolina y de su volatilidad, se produce una pérdida de rendimiento y, si se mantiene en el tiempo este régimen de funcionamiento, el motor termina por desajustarse y dañarse [16].

El número de octano (N.O.) es el parámetro clave que determina la calidad de la gasolina [17], cuantificando su capacidad antidetonante en condiciones de compresión [10]. Químicamente, representa el porcentaje en volumen de iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) en



mezcla con n-heptano (denominada combustible primario de referencia) que produce picado del motor, para las mismas condiciones de operación que la gasolina real [18]. Existen dos métodos para determinar el número de octano: RON (Research Octane Number) para condiciones suaves de operación [19] y MON (Motor Octane Number) para condiciones más exigentes [20]. La media aritmética entre RON y MON es lo que se considera como número de octano [21].

La medición del N.O. de muchos hidrocarburos ha permitido establecer las siguientes conclusiones, a la hora de comparar dos moléculas: presenta mayor N.O. aquella que tenga mayor peso molecular, mayor grado de ramificación (y más si las ramificaciones son terminales), mayor grado de insaturación (principalmente las situadas en posiciones centrales), mayor grado de ciclación, y mayor grado de insaturación en el ciclo [16].

En la Unión Europea (UE) las especificaciones requeridas a los combustibles, entre ellos la gasolina, vienen establecidas por la Directiva 2009/30/CE. En ella se exige que el RON y MON se encuentren por encima del 95 y 85, respectivamente [22]. Para alcanzar estos valores, es necesario normalizar las gasolinas añadiendo una cantidad variable de ciertos compuestos, denominados agentes de mezcla y aditivos.

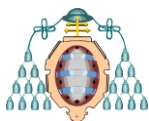
Los agentes de mezcla son compuestos de la gasolina que se usan en niveles superiores al 20 %, no siendo componentes del crudo de petróleo [10]. En el caso de los compuestos que se añaden en pequeñas cantidades se denominan aditivos. Además de las propiedades de los agentes de mezcla, los aditivos pueden tener otras funciones más específicas, como antioxidantes, desactivadores de metales que pueden actuar como catalizadores de reacciones secundarias, anticongelantes, detergentes, demulsificantes, etc. [23]. Con estos compuestos se consigue aumentar el N.O., reducir las emisiones de combustión, utilizar fuentes de energía renovable, etc. [24]. Los éteres y alcoholes se suelen utilizar como agentes de mezcla y/o aditivos para mejorar el N.O.

Uno de los aditivos más utilizados a lo largo de la historia, por producir una considerable mejora en el N.O., fue el tetraetilo de plomo (TEL) [25]. En 1921 se descubrieron las propiedades antidetonantes del TEL, y a partir de 1923 se

comenzó a utilizar como aditivo de la gasolina en Estados Unidos [26]. Sin embargo, las reacciones secundarias que se producían, con las consiguientes emisiones de haluros de plomo y diversos halogenuros, suponían serios riesgos para la salud humana y el medio ambiente. Además, estos aditivos impedían el empleo del catalizador de tres vías, diseñado para reducir simultáneamente las emisiones de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x) e hidrocarburos (HC), envenenando el catalizador por deposición metálica [27]. En 1998, la UE, mediante la Directiva 98/70/CE, restringía la comercialización y uso de la gasolina con plomo en los países miembros aproximadamente a partir del año 2000 [28]. Como consecuencia de la prohibición de utilizar plomo en la gasolina, se comenzó a emplear éteres y alcoholes para mejorar el N.O. [29].

Actualmente, los agentes de mezcla o aditivos que se utilizan más comúnmente son el metil terc-butil éter (MTBE) y el etanol [30]. Otros compuestos utilizados son el terc-amil metil éter (TAME), el etil terc-butil éter (ETBE), el alcohol terbutílico (TBA) y el metanol [31]. Si estos aditivos se obtienen mediante un bioproceso (por ejemplo, bioetanol) se está sustituyendo una fracción de la gasolina de origen fósil, por una procedente de la biomasa de carácter renovable con su consiguiente efecto positivo para el medio ambiente [32]. En la UE, la cantidad máxima de etanol que se puede utilizar en la gasolina es del 10 % en volumen [22]. En general, el porcentaje en volumen de alcoholes que se puede añadir a la gasolina no es muy elevado porque en presencia de agua se puede formar una emulsión [33], y tienen un efecto corrosivo [34-36]. En cuanto a los éteres, la cantidad que se utiliza también se encuentra restringida debido a su efecto tóxico y de degradación de otros componentes de la gasolina [37,38].

Una alternativa interesante como agente de mezcla o aditivo de gasolina es el mesitileno (1,3,5-trimetilbenceno) [39]. El RON/MON del mesitileno es 171/137, siendo el N.O. de 154 (el más elevado de todos los isómeros del trimetilbenceno) [40]. Por este motivo, el mesitileno se puede mezclar con la gasolina para mejorar el N.O. [39,40]. Tanto el etanol como los éteres se pueden reemplazar por el mesitileno en la mezcla de gasolina, en un intervalo de



concentración comprendido entre 1-30 % en peso dando lugar a gasolinas de calidad estándar [39]. Otras de las ventajas que tiene la sustitución del etanol por mesitileno, además de mejorar el N.O., es que aumenta la densidad de energía de la mezcla de gasolina [39], y reduce la presión de vapor de la mezcla permitiendo obtener una gasolina con una volatilidad adecuada. En la UE, la gasolina puede contener un máximo de 35 % en volumen de mesitileno [22], si éste fuese el único compuesto aromático que contuviese la gasolina. El uso de mesitileno y otros compuestos aromáticos como agentes de mezcla o aditivos de la gasolina tiene como inconveniente que aumentan las emisiones de HC y NO_x en los gases de combustión [41-43], aunque estos contaminantes se reducen mediante el uso del catalizador de tres vías. Estos contaminantes pueden desencadenar, una vez emitidos a la atmósfera, el smog fotoquímico (contaminación fotoquímica) [44]. Además, estos compuestos aromáticos son los principales precursores del benceno (conocido compuesto cancerígeno) que aparece en los gases de combustión [45].

Tradicionalmente, el mesitileno se obtiene por vía petroquímica a partir del xileno [46]. Otra posibilidad es su producción a partir de acetona mediante reacciones de autocondensación catalítica [47].

La acetona se produce a nivel industrial, principalmente, como subproducto en la síntesis del fenol a partir del cumeno. Esta vía supone más de un 90 % de la producción actual de acetona, siendo la deshidrogenación catalítica del alcohol isopropílico el segundo método más extendido. En ambos casos, el producto de partida es un derivado obtenido a partir del petróleo, por lo que estas rutas se oponen a los principios de sostenibilidad [47]. Actualmente se están estudiando procesos alternativos que permitan la obtención de la acetona a partir de fuentes renovables, como por ejemplo la fermentación ABE (acetona, butanol, etanol) que es una de las fermentaciones de azúcares que mejores expectativas ofrece como alternativa industrial [47].

El uso directo de la acetona supone menos del 20 % del consumo total, mientras que gran parte de la acetona producida se transforma en otros compuestos. Entre las reacciones de la

acetona, destacan la polimerización y la condensación [47].

Mediante reacciones de condensación, la acetona reacciona consigo misma o con otros compuestos para dar lugar a moléculas de mayor tamaño. La elevada capacidad de condensación de la acetona radica en la gran acidez de los dos hidrógenos α contiguos al grupo cetona que, tras ser abstraídos por interacción con un grupo básico, dan lugar a un intermedio enólico muy reactivo, capaz de interaccionar con numerosos grupos funcionales [48]. Esta gran actividad permite que la condensación se pueda llevar a cabo en presencia de diferentes reactivos, con diferentes catalizadores y en un intervalo de temperatura tan amplio que incluye tanto reacciones en fase líquida como en fase gaseosa. A pesar de que muchos de estos procesos están aún en fase de optimización, se presentan como una alternativa renovable a la obtención de muchos productos por vía petroquímica.

La autocondensación de acetona es la opción que mayor variedad de productos genera. El amplio intervalo de condiciones de reacción y la cantidad de reacciones individuales que están involucradas facilita la adaptación de este proceso hacia la producción de uno u otro compuesto, Fig. 1.

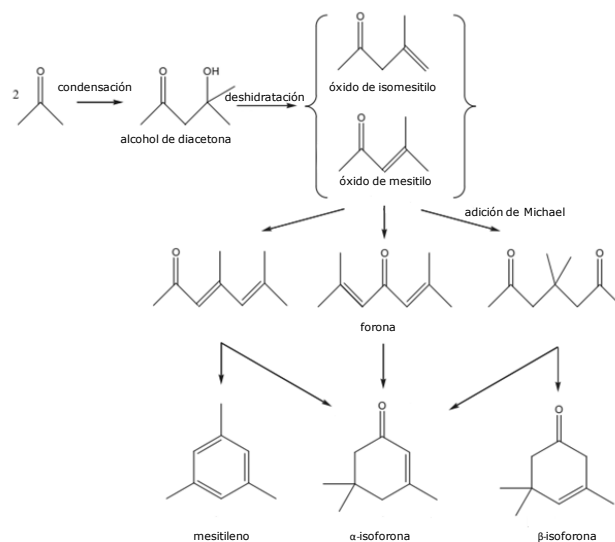
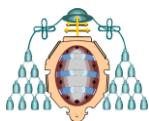


Fig. 1. Esquema de reacción de la autocondensación de acetona [49].



Cuando la condensación se lleva a cabo en fase líquida, sólo se obtienen los dímeros. Sin embargo, en fase gaseosa, se obtienen, además, una amplia familia de trímeros lineales (foronas) y cíclicos (isoforonas y mesitileno). El mayor inconveniente de la condensación en fase gaseosa es la dificultad para dirigir la reacción hacia uno u otro producto, existiendo numerosas reacciones en serie y paralelo que dificultan la identificación de los factores que influyen en uno u otro sentido.

Las isoforonas son, actualmente, el producto de mayor interés industrial; su demanda crece anualmente gracias a sus buenas propiedades como disolvente de lacas y pinturas y su actividad como intermedio en la síntesis de numerosos productos de gran complejidad, como aromatizantes alimenticios (olor a menta) [47]. Se trata de una molécula cíclica, insaturada y con ramificaciones, por lo que su adición mejoraría el N.O. de la gasolina. Como inconveniente, destacar que sólo se podrían añadir en pequeñas cantidades, ya que presentan un grupo carbonilo, pudiendo llegar a dañar y disolver piezas de goma [10]. Por tanto, las isoforonas debido a su estructura química se podrían utilizar como aditivo de gasolina, al igual que el mesitileno.

Debido a la gran cantidad de subproductos, la selectividad conjunta a estos dos compuestos de interés suele ser menor del 20 % trabajando por debajo de 773 K. En los últimos años se ha profundizado en el estudio del mecanismo de reacción con la finalidad de optimizar catalizadores y condiciones de operación que minimicen la aparición de los subproductos. Al igual que el resto de condensaciones, los óxidos básicos ofrecen buenos resultados de actividad, siendo numerosos los estudios de este proceso catalizado por Mg-Zr o Mg-Al [50,51]. La actividad de estos materiales se ha intentado optimizar modificando las propiedades superficiales, con especial atención a la optimización de la dispersión y distribución de los centros activos. Se han considerado diferentes procedimientos de preparación y pretratamiento [50] y se ha estudiado la influencia de soportar el óxido mixto sobre diferentes materiales mesoporosos [51]. Con estos procedimientos se han alcanzado conversiones superiores al 55 % de acetona a 723 K con selectividades del 49 % de isoforonas y mesitileno.

A pesar de los numerosos esfuerzos por maximizar la producción de isoforonas y mesitileno, la implantación a nivel industrial de este proceso requiere el diseño de catalizadores estables, capaces de obtener buenos rendimientos tras numerosas horas de reacción. Este aspecto es el eje central de este trabajo, combinando diferentes técnicas para identificar las causas de la desactivación de los óxidos mixtos en reacciones de condensación.

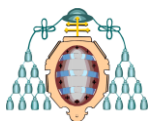
MÉTODO TRABAJO

Preparación y caracterización del catalizador fresco

El catalizador de óxidos mixtos de Mg-Zr se preparó mediante la técnica sol-gel [52], a partir de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) y $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich). Se disolvieron 50.9 g de nitrato de magnesio y 4.04 g de oxinitrato de zirconio en 1 L de agua destilada. El catalizador se precipitó llevando la disolución a pH 10 mediante NaOH (25 % en peso). Una vez alcanzado ese pH el catalizador se envejeció a 353 K durante 24 h, se filtró mediante vacío, se secó en estufa (383 K) y se trató en una corriente de He hasta 873 K con una rampa de temperatura de 5 Kmin^{-1} , manteniendo la temperatura durante 2 h una vez alcanzados los 873 K.

Las propiedades morfológicas del catalizador se determinaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2020. La superficie (S_{BET}) se calculó de acuerdo con el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), mientras que el volumen total de poros (V_p), correspondiente a la suma de los volúmenes de poros comprendidos entre 170 y 30000 nm, se determinó a partir de la curva de desorción considerando el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Con el objetivo de comprobar que el catalizador se había preparado de forma correcta, se compararon sus propiedades morfológicas con las obtenidas por Faba *et al.* [53], obteniendo resultados equivalentes (material mesoporoso, isoterma de tipo IV según la clasificación BDDT; $S_{\text{BET}} = 78 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; $V_p = 0.8 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). La química superficial del material: concentración y distribución de los centros básicos y ácidos



(determinados mediante ensayos de desorción a temperatura programada (TPD), TPD-CO₂ y TPD-NH₃, respectivamente), propiedades cristalográficas (determinadas a partir de análisis de difracción de rayos X, XRD), composición química de la superficie (determinada mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS), y composición química total (determinada a partir de espectroscopía de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo, ICP-OES) está recogida en un trabajo previo [53].

Estudios de reacción

La reacción de autocondensación de acetona se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo con forma de U de 0.4 cm de diámetro interior colocado dentro de un horno eléctrico con control de temperatura PID. El catalizador (150 mg, 50-80 μm) se colocó sobre un tapón de lana de cuarzo y se introdujo un termopar en el interior del lecho de catalizador. Se alimentó un flujo de gas de 0.02 L min⁻¹ (condiciones estándar de temperatura y presión) de una mezcla helio-acetona (3.2 % vol. de acetona). La acetona se inyectó como líquido con una bomba de jeringa en la corriente de gas portador y se vaporizó in situ. El tamaño de las partículas de catalizador y la concentración inicial de acetona en He se eligieron con el objeto de prevenir la aparición de efectos de transferencia de materia. Los gases de salida del reactor se analizaron on-line con un cromatógrafo de gases HP6890 GC, utilizando como fase estacionaria una columna capilar CP-Sil 5 CB de 30 m de longitud, y como detector un FID. La identificación de productos se confirmó mediante análisis en un GC-MS (Shimadzu QP-2010), utilizando idénticas columna y condiciones que en el cromatógrafo de gases.

Las conversiones (x) se calcularon a partir de la concentración de acetona a la entrada y salida del reactor, mientras que las selectividades se calcularon como la relación entre la concentración de cada producto de reacción y la suma de las concentraciones de todos los productos de reacción. Los balances al carbono se comprobaron comparando la cantidad total de átomos de carbono a la entrada y salida del reactor.

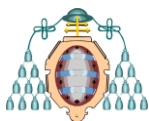
Se obtuvo la curva de ruptura (conversión frente a temperatura de reacción), para las temperaturas de reacción de 473, 523, 573, 623, 673 y 723 K. A partir de la curva de ruptura, se consideró necesario realizar ensayos de estabilidad del catalizador para las temperaturas de 523, 623 y 723 K, obteniendo las curvas de desactivación (evolución de la conversión frente al tiempo) para aproximadamente 8 h. Se realizaron experimentos para cada una de las temperaturas (523, 623 y 723 K) en los que se recogieron muestras de catalizador a diferentes tiempos: 1, 2, 4, 6 y 8 h.

Caracterización del catalizador usado

Las muestras de catalizador usado, recogidas en los diferentes tiempos para las distintas temperaturas de reacción a las que se llevaron a cabo los ensayos, se analizan para buscar cambios en la morfología o propiedades superficiales que puedan justificar la variación en la actividad observada en los análisis de estabilidad.

Las propiedades morfológicas de las muestras de catalizador usado se determinaron de forma idéntica a las del catalizador fresco. Los depósitos de productos de reacción y coque sobre la superficie de los catalizadores usados se determinaron mediante experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) y ensayos de lixiviación.

Los experimentos de TPO se realizaron, en un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900, haciendo pasar un flujo de una mezcla gaseosa de O₂/He (2 % vol. de O₂) a través de la muestra de catalizador usado, a una presión de 38 kPa aplicando una rampa de temperatura de 5 Kmin⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 1094 K. El CO₂ y CO formados por la oxidación de los depósitos carbonosos de la superficie del catalizador (productos de reacción y coque) se analizaron por espectrometría de masas, con un equipo Pfeiffer Vacuum Omnistar Prisma. Previamente, se realizaron experimentos en las mismas condiciones para muestras de catalizador fresco impregnado en óxido de mesitilo, isoforonas y mesitileno, con el fin identificar cuál es la temperatura de oxidación de dímeros y trímeros en estos experimentos, y poder extraer



conclusiones al respecto para los resultados obtenidos en los ensayos con las muestras de catalizador usado.

Los ensayos de lixiviación del catalizador se realizaron con el fin de comprobar la existencia de productos de reacción adsorbidos sobre la superficie del catalizador y que pudiesen estar bloqueando los centros activos. Se añadieron 0.025 g, para cada muestra de catalizador usado, a 0.015 L de tetrahidrofurano (THF) en un matraz con agitación uniforme y se mantuvo a 335 K durante 4 h. La identificación de los productos de reacción, adsorbidos sobre la superficie del catalizador, se realizó mediante análisis del lixiviado en un GC-MS (Shimadzu QP-2010).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La curva de ruptura (Fig. 2) muestra cómo se alcanza una conversión superior al 30 % a 723 K. Este comportamiento era de esperar según los resultados obtenidos en estudios previos con diferentes óxidos mixtos [49, 51]. La conversión de acetona y las selectividades a los principales productos de reacción – óxido de mesitilo (OM), foronas (F), isoforonas (IF) y mesitileno (M) – se estudiaron en este ensayo. El óxido de mesitilo es el producto mayoritario, principalmente a bajas temperaturas, con selectividades en algunos casos superiores al 70 %. El óxido de mesitilo es un compuesto con un carbonilo α - β -insaturado que puede reaccionar de nuevo con acetona dando lugar a diferentes trímeros lineales, llamados foronas. La selectividad hacia estos productos aumenta a elevadas temperaturas pero nunca sobrepasa el 30 % porque, a partir de ellas, se forman compuestos cíclicos (isoforonas y mesitileno). La máxima selectividad que se obtiene para las isoforonas es de 51 % (623 K) y 27 % para mesitileno (723 K). Si se consideran los productos de reacción por familias en términos de número de carbonos (C6 o dímeros y C9 o trímeros, para moléculas de seis y nueve carbonos, respectivamente), se obtiene una selectividad máxima de 81 % para los C9, considerando las condiciones de reacción más favorables. Los balances al carbono se encuentran, generalmente, en un valor superior al 80 %, para las distintas temperaturas.

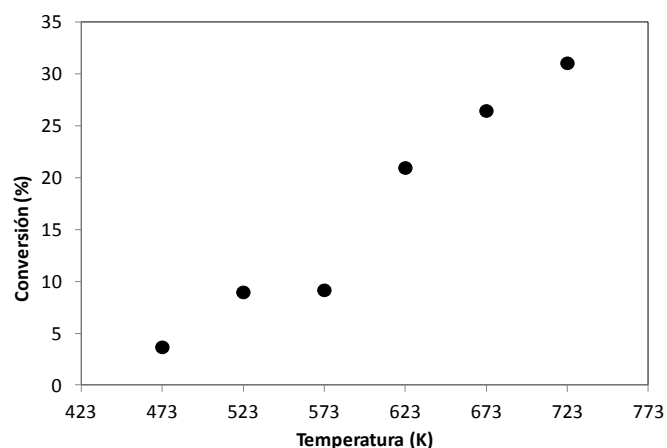


Fig. 2. Influencia de la temperatura de reacción sobre la conversión.

A partir de los datos de selectividades obtenidos, se consideró imprescindible estudiar la estabilidad del catalizador con el fin de dar una explicación a las variaciones de las selectividades (especialmente la caída de la selectividad hacia los C9 a elevadas temperaturas). Analizando la curva de ruptura se consideraron puntos significativos las temperaturas de 523, 623 y 723 K. Se obtuvieron las curvas de desactivación y se realizó un ajuste de la conversión según un modelo cinético (ecuación 2) de desactivación de primer orden con respecto a la acetona para las temperaturas seleccionadas (Fig. 3), y se calcularon las constantes de desactivación (k_d), resultando: 0.052, 0.079 y 0.130 h^{-1} para 523, 623 y 723 K, respectivamente. A partir de estos resultados se llevó a cabo un ajuste según la ecuación de Arrhenius (ecuación 3) de la constante de desactivación (Fig. 4) obteniendo un factor pre-exponencial (k_{d0}) de 1.324 h^{-1} y una energía de activación del proceso de desactivación (E_{ad}) de 1.42 kJmol^{-1} .

$$-\frac{d(1-x)}{dt} = k_d(1-x) \quad (2)$$

$$k_d = k_{d0} e^{\left(-\frac{E_{ad}}{RT}\right)} \quad (3)$$

El patrón de comportamiento de la desactivación para las temperaturas de 523 y 623 K fue similar, se produjo una desactivación suave entre los tiempos de reacción de 0.25 y 8 h, aproximados, con reducciones de la conversión, entre estos tiempos, de 35 y 50 % para 523 y

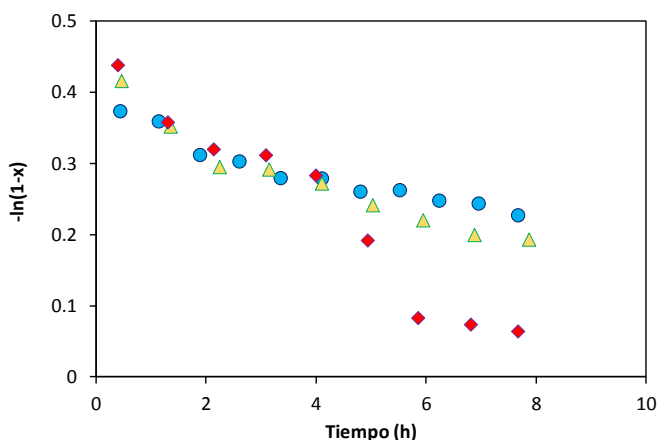
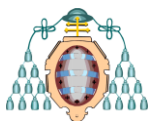


Fig. 3. Ajuste de la conversión mediante un modelo cinético de primer orden para: 523 K, 623 K y 723 K.

623 K, respectivamente. Sin embargo, se tuvo una desactivación brusca para la temperatura de reacción de 723 K, con una reducción de la conversión de 81 %, entre los mismos tiempos de reacción. Los resultados que se obtuvieron para las selectividades hacia C6 y C9 se muestran en la Fig. 5. Se produjeron variaciones suaves de las selectividades a 523 y 723 K, y una variación brusca a 623 K. Se obtuvo una disminución de la selectividad hacia C9 a la temperatura de 523 K, pasando del 38 % para tiempos de reacción bajos hasta valores cercanos al 10 % para tiempos de reacción próximos a las 8 h; a 623 K se produjo un descenso suave de la selectividad hacia C9 a tiempos de reacción inferiores a 2 h y superiores a 4 h, mientras que entre 2 y 4 h se obtuvo un descenso brusco pasando de selectividades

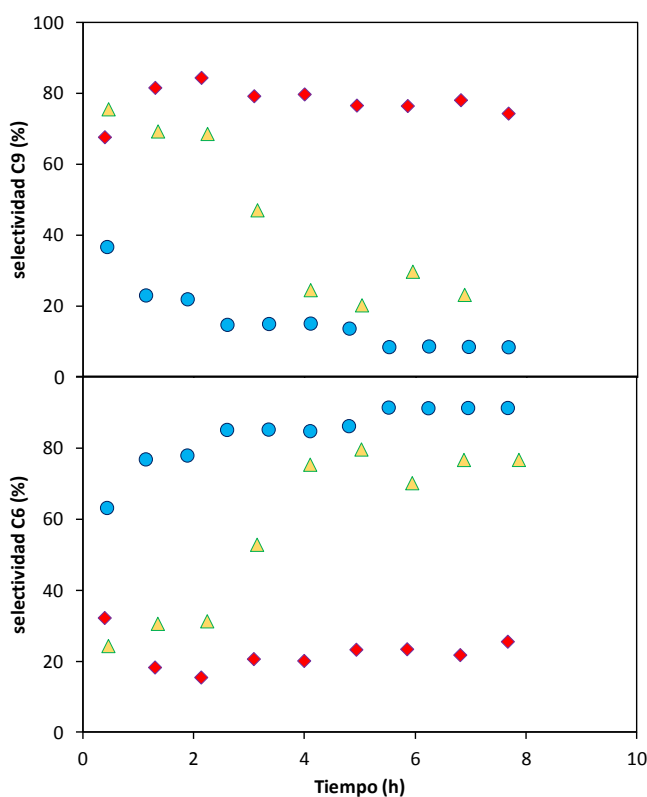


Fig. 5. Influencia del tiempo en las selectividades hacia C6 y C9 para: 523 K, 623 K y 723 K.

próximas al 70 % a selectividades cercanas al 20 %; a 723 K se produjo un aumento de la selectividad hacia C9 para tiempos de reacción inferiores a las 2 h pasando del 68 al 84 %, mientras que a partir de las 2 h se obtuvo un descenso suave llegando a selectividades cercanas al 75 %. Para las selectividades hacia C6 se obtuvieron resultados complementarios.

Se compararon los balances al carbono obtenidos en los tiempos de 1 y 8 h de reacción para las tres temperaturas, 523, 623 y 723 K (Fig. 6). Se obtuvieron valores, generalmente, superiores al 80 %, excepto a 723 K que fueron menores, pero en ningún caso inferiores al 50 %. Se observó (Fig. 6) que a la temperatura más baja (523 K) no se apreciaron diferencias en el balance al carbono, pero a medida que aumentó la temperatura de reacción las diferencias en el balance al carbono se incrementaron, llegando a ser cercanas al 20 % a 723 K. Con el fin de obtener una justificación para este comportamiento y el comentado anteriormente para las selectividades, obtenidos a partir del

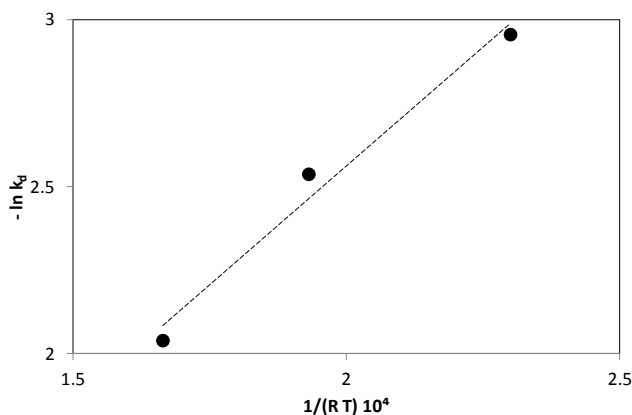


Fig. 4. Ajuste de la constante de desactivación mediante la ecuación de Arrhenius.

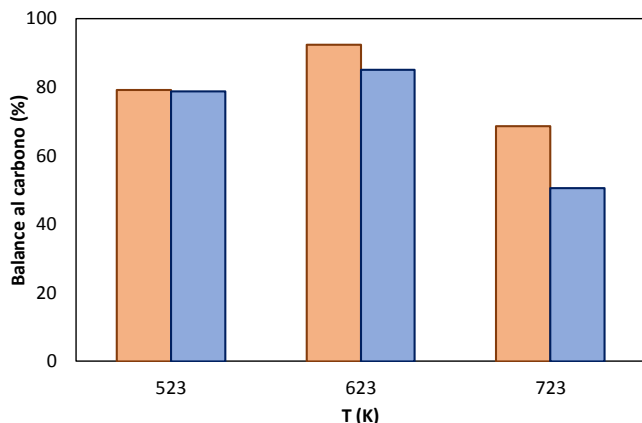
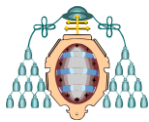


Fig. 6. Balances al carbono a tiempos de reacción de 1 y 8 h para temperaturas de 523, 623 y 723 K. ■ 1 h, ■ 8 h.

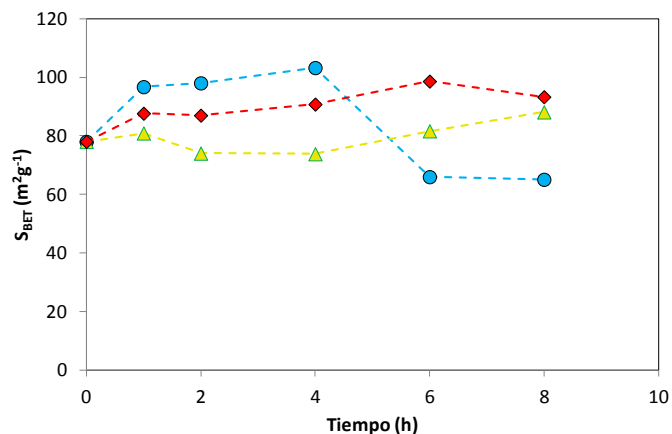


Fig. 7. Influencia del tiempo en la S_{BET} : ● 523 K, ▲ 623 K y ◆ 723 K.

análisis de la fase gaseosa, resultó necesario analizar el catalizador (fase sólida). Se consideró imprescindible determinar las propiedades morfológicas del catalizador, los productos de reacción adsorbidos y depósitos de coque sobre la superficie del catalizador para las diferentes temperaturas (523, 623 y 723 K) y tiempos de reacción (1, 2, 4, 6 y 8 h).

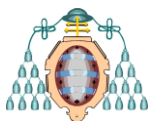
Las S_{BET} de las muestras de catalizador usado para los distintos tiempos y temperaturas de reacción estudiados se muestran en la Fig. 7. Se puede observar que para 523 K se produjo un aumento de la S_{BET} , con respecto a la del catalizador fresco, desde el tiempo inicial de reacción hasta las 4 h, llegando a valores superiores a $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Posteriormente, la S_{BET} disminuyó con el tiempo hasta valores próximos a $55 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ alrededor de 8 h, inferiores a la superficie del catalizador fresco. A 623 K se produjo un ligero aumento de la S_{BET} con el tiempo, con respecto a la superficie del catalizador fresco, llegando a valores próximos a $90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Para 723 K se obtuvo un aumento de la S_{BET} desde el tiempo inicial hasta las 6 h, llegando a valores próximos a $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Mientras que para tiempos superiores se produjo una disminución de la S_{BET} . Con el fin de conocer la textura a tiempos más largos de los estudiados se llevaron a cabo análisis de las propiedades morfológicas para muestras de catalizador recogidas a las 24 h de reacción, obteniendo unas S_{BET} de 53.9, 79.5, $89.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para 523, 623 y 723 K, respectivamente. El análisis de la muestra de catalizador a las 24 h para la temperatura de 623 K permitió considerar

que el comportamiento de la variación de la S_{BET} (aumento y posterior disminución) fue el mismo para las tres temperaturas estudiadas, aunque difirió a los tiempos de reacción a los que se observó.

Para el V_p se pasó de $0.8 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (catalizador fresco) a valores comprendidos entre $0.2\text{-}0.4 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para las diferentes muestras estudiadas de catalizador usado. A partir de los resultados de S_{BET} y V_p se propuso como hipótesis, para justificar el comportamiento observado, la adsorción de productos de reacción y deposición de compuestos formados por la oligomerización de los productos de reacción que, en consecuencia, aumentan la S_{BET} para tiempos iniciales debido a su estructura porosa, pero que a medida que pasa el tiempo aumentan en cantidad produciendo la obstrucción de los poros de la superficie del catalizador haciendo que se reduzca la S_{BET} .

Para validar la hipótesis propuesta que justificaría el cambio de las propiedades morfológicas del catalizador se consideró esencial la realización de experimentos de TPO. Los curvas de CO_2 producido durante los experimentos de TPO, que se obtuvieron para los patrones de óxido de mesitilo (C6), isoforonas (C9) y mesitileno (C9), permitieron determinar que la oxidación de los dímeros (aparición de picos en la curva de CO_2 producido frente a la temperatura a la que se encuentra sometida la muestra de catalizador) se produjo, aproximadamente, a 550 K y la oxidación de los trímeros a 550 y 630 K.

Las curvas del CO_2 producido durante el TPO frente a la temperatura a la que se encuentra



sometida la muestra de catalizador usado se muestran en la Fig. 8, para cada una de las temperaturas de reacción estudiadas. Se obtuvo que para 523 K se encontraban adsorbidos C6 y C9 sobre la superficie del catalizador; para 623 y 723 K se encontraban adsorbidos C6, C9 y otros compuestos más pesados (compuestos de oligomerización de los productos de reacción) ya que apareció un pico en torno a 710 K (más difíciles de oxidar). Las muestras de catalizador usado estudiadas por TPO para la temperatura de reacción de 723 K mostraban mayor cantidad de CO₂ producido durante la oxidación, que las de 623 K, a las temperaturas correspondientes a C9 y compuestos pesados.

Se realizó la deconvolución, en picos gaussianos, de las curvas de CO₂ producido durante el TPO (curvas de la Fig. 8) para temperaturas aproximadas de 550, 630 y 710 K, con el fin de diferenciar la contribución de C6, C9 y compuestos pesados en cada una de las curvas. Las curvas obtenidas para cada una de las fracciones de compuestos se integraron a lo largo del programa de temperatura utilizado en los experimentos de TPO, y de este modo se obtuvieron las áreas correspondientes a cada una de las fracciones de compuestos para cada muestra de catalizador usado. Las áreas obtenidas se representaron frente al tiempo de reacción para cada una de las temperaturas estudiadas (Fig. 9). A partir de los resultados obtenidos se observó que a 523 K se produjo un aumento pronunciado a lo largo del tiempo de la adsorción de C9, mientras que la adsorción de C6 disminuyó ligeramente con el tiempo; para 623 K se observó que la adsorción de C6 a lo largo del tiempo disminuyó, y la de C9 aumentó a tiempos cortos pero disminuyó para tiempos medios y largos, a la vez, se observó un aumento a lo largo del tiempo de depósitos de compuestos pesados; a 723 K se observó que se produjo un aumento mucho más acusado de C6, C9 y depósitos de compuestos pesados a lo largo del tiempo.

Los resultados anteriores concordaron con la hipótesis formulada para la variación de las propiedades morfológicas del catalizador usado. Para 523 K, a tiempos cortos se produjo una ligera adsorción de C6 que hizo que aumentara la S_{BET} . Posteriormente, la elevada adsorción de C9 hizo que se bloqueasen los poros del catalizador haciendo que la S_{BET} se viera reducida para

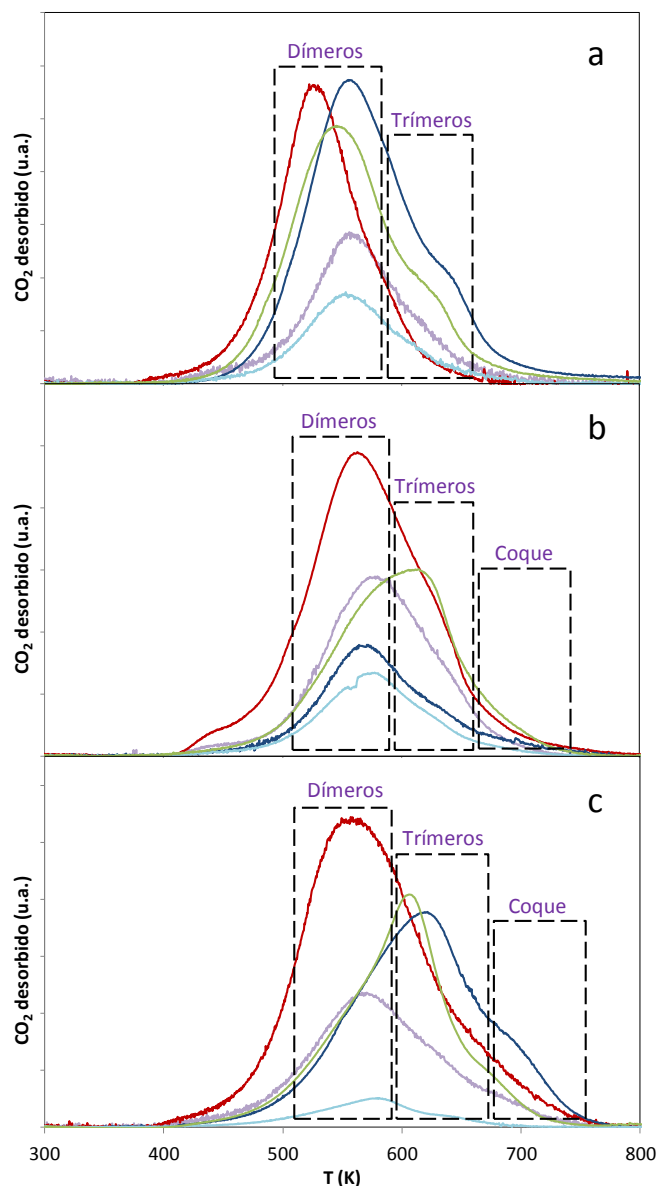


Fig. 8. CO₂ producido en los ensayos de TPO a: 523 K (a), 623 K (b), 723 K (c). — 1, — 2, — 4, — 6, y — 8 h.

tiempos medios y largos. A 623 K, para tiempos cortos se produjo adsorción de C6, C9 y poca cantidad de compuestos pesados que hicieron que aumentase la S_{BET} . Posteriormente se redujo la adsorción de C6 y C9 haciendo que disminuyese la S_{BET} , pero a tiempos medios-largos aumentó la cantidad de depósitos de compuestos pesados que hizo que aumentase la S_{BET} , debido a su estructura porosa. Sin embargo, a tiempos elevados al aumentar la cantidad de depósitos de compuestos pesados se produjo bloqueo de los

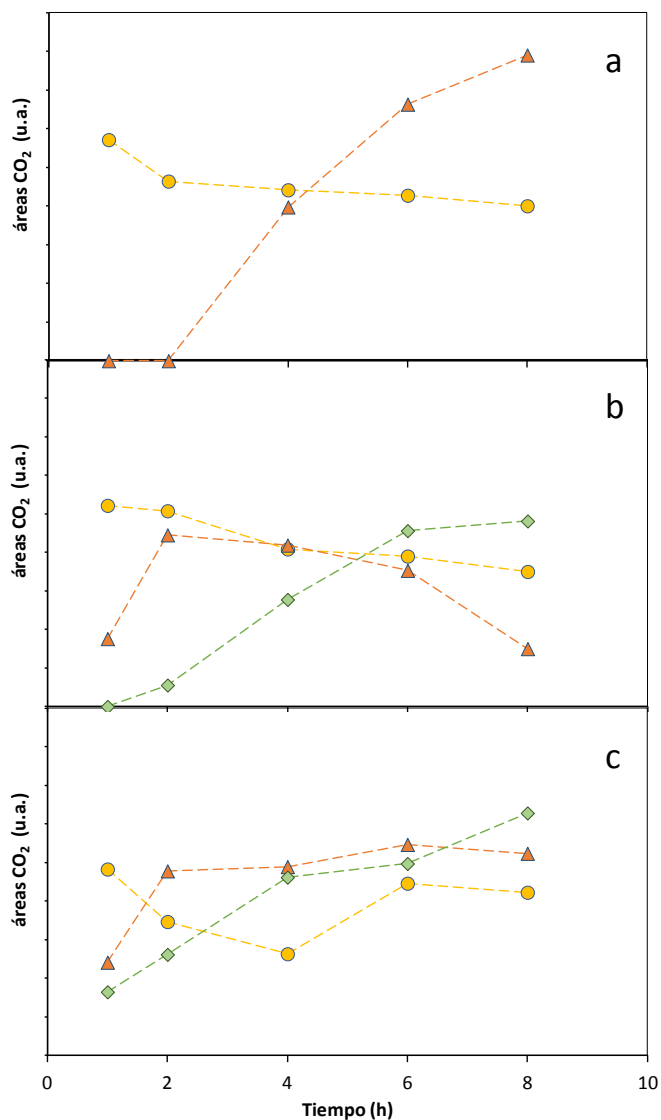
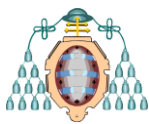


Fig. 9. Áreas de CO₂ producido en los experimentos de TPO frente al tiempo de reacción. 523 K (a), 623 K (b), 723 K (c). ● Dímeros, ▲ Trímeros, ◆ Coque.

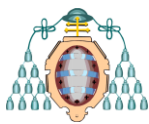
poros del catalizador, reduciéndose la S_{BET} . Para 723 K, se produjo un aumento de la S_{BET} como consecuencia de la adsorción de C6, C9 y depósitos de compuestos pesados, y que a medida que transcurrió el tiempo disminuyó debido al bloqueo de los poros del catalizador por parte de los compuestos pesados.

La lixiviación de las muestras de catalizador usado permite desorber de la fase sólida los productos de reacción (C6 y C9) pero no los depósitos de compuestos pesados. Los experimentos de lixiviación se realizaron con el objetivo de comprobar si se obtenía un comportamiento similar al de los ensayos de TPO, en cuanto a la adsorción de productos de reacción. Sin embargo, los resultados obtenidos por este procedimiento son poco fiables en comparación a los de TPO, porque las cantidades de catalizador utilizadas son pequeñas por lo que se tienen concentraciones bajas en el lixiviado y, por tanto, son difíciles de cuantificar. Se llevó a cabo un estudio con el objetivo de seleccionar el disolvente que se iba a utilizar, resultando ser el THF el más apropiado. Los ensayos de lixiviación mostraron que se produce adsorción de productos de reacción ya desde temperaturas bajas, y que aumentan con la temperatura (Tabla 1). Estos productos de reacción son, principalmente, foronas e isoforonas, y algo de mesitileno a altas temperaturas.

Tabla 1

Áreas obtenidas por GC-MS en los experimentos de lixiviación.

T (K)	Compuesto	Tiempo de reacción (h)				
		1	2	4	6	8
523	IF	70433	1029146	-	-	-
	F	214701	211779	-	-	-
623	IF	-	1490312	14819128	13413107	2107115
	F	-	214625	2469388	2855093	257284
723	IF	2260816	-	31167300	4650696	5627217
	F	-	-	3393794	499823	444377
	M	-	-	27377812	-	-



CONCLUSIONES

La acetona se considera una molécula plataforma a partir de la que se pueden obtener, por condensación aldólica, diferentes productos químicos de valor añadido. Además de las vías convencionales para la obtención de acetona, ésta se puede obtener por fermentación a partir de la biomasa. En este caso, los productos obtenidos mediante la acetona serían de base biológica y, por tanto, de carácter renovable con su consiguiente efecto positivo para el medio ambiente.

La autocondensación catalítica de acetona en fase gaseosa permite obtener dímeros (principalmente óxido de mesitilo) y trímeros (foronas, isoforonas y mesitileno), dependiendo de la temperatura y tiempo de reacción. El mesitileno y las isoforonas se pueden utilizar como aditivos de la gasolina debido a sus excelentes propiedades. Los catalizadores que se utilizan para la autocondensación catalítica de acetona se encuentran muy estudiados y optimizados pero, por el contrario, no ocurre lo mismo con la desactivación catalítica, de la que prácticamente se carece de estudios.

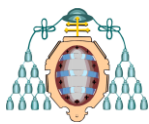
En este trabajo se estudió la desactivación catalítica de óxidos mixtos de Mg-Zr para la autocondensación de acetona en fase gaseosa. Los análisis de estabilidad a diferentes temperaturas - 523, 623 y 723 K - permitieron observar que las selectividades hacia los trímeros se reducen a medida que transcurre el tiempo de reacción, y que se ven favorecidas a mayor temperatura. Los balances al carbono empeoraron al aumentar la temperatura de reacción, y las diferencias entre éstos a tiempos de reacción cortos y largos aumentaron con la temperatura de reacción. Con el objetivo de justificar la variación en la actividad, observada en los análisis de estabilidad, se analizó el catalizador para buscar cambios en la morfología o propiedades superficiales. Se llevaron a cabo experimentos para determinar la evolución de las propiedades morfológicas del catalizador usado, productos de reacción adsorbidos y depósitos de coque con el tiempo - 1, 2, 4, 6 y 8 h - para diferentes temperaturas de reacción previamente citadas.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la desactivación del catalizador se produce debido al bloqueo de los poros del

catalizador, en los que se encuentran la mayoría de centros activos. El bloqueo de los poros es consecuencia de la adsorción de productos de reacción (principalmente trímeros) y deposición de coque sobre la superficie del catalizador, que aumentan con la temperatura y tiempo de reacción.

NOMENCLATURA

BDDT:	Brunauer-Deming-Deming-Teller
BET:	Brunauer-Emmett-Teller
BJH:	Barret-Joyner-Halenda
c :	cociente entre los calores específicos a presión y volumen constantes
C6:	dímeros
C9:	trímeros
CO:	monóxido de carbono
CO ₂ :	dióxido de carbono
E_{ad} :	energía de activación del proceso de desactivación
ETBE:	etil terc-butil éter
F:	foronas
FID:	detector de ionización de llama
GC-MS:	cromatógrafo de gases con detector de espectroscopía de masas
HC:	hidrocarburos
He:	helio
ICP-OES:	espectroscopía de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo
IF:	isoforonas
k_d :	constante de desactivación
k_{d0} :	factor pre-exponencial
M:	mesitileno
MON:	motor octane number
MTBE:	metil terc-butil éter
N.O.:	número de octano
NO _x :	óxidos de nitrógeno
O ₂ :	oxígeno
OM:	óxido de mesitilo
PID:	controlador de acción proporcional integral diferencial
r :	relación de compresión
R:	constante universal de los gases ideales
RON:	research octane number
RVP:	presión de vapor Reid
S_{BET} :	superficie según el método BET
T:	temperatura
t :	tiempo de reacción
TAME:	terc-amil metil éter



TBA: alcohol terbutílico
 TEL: tetraetilo de plomo
 THF: tetrahidrofurano
 TPD: desorción a temperatura programada
 TPO: oxidación a temperatura programada
 UE: Unión Europea
 V_P: volumen de poros
 x: conversión
 XPS: espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
 XRD: difracción de rayos X
 η: rendimiento del motor

AGRADECIMIENTOS

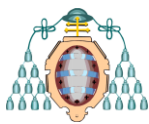
Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio Español de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2011-29272-C04-02).

Agradezco a la Universidad de Oviedo por concederme una de las Becas de Retención de Jóvenes Talentos, que me ha permitido cursar este máster universitario.

También quisiera agradecer al grupo de investigación de Catálisis, Reactores y Control del Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente donde he realizado este trabajo. Y en especial a Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez, y mis compañero/as de sala.

REFERENCIAS

- [1] International Energy Agency (IEA), 2011. Deploying Renewables. Best and Future Policy Practise.
- [2] Hirsch, R.L., Bezdek, R., Wendling, R., 2005. Peaking of world oil production: impacts, mitigation & risk management. National Energy Technology Laboratory. Department of Energy, US.
- [3] BP, 2013. BP Statistical Review of World Energy. http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/statistical_review_of_world_energy_2013.pdf (12/06/2014)
- [4] Faba, L., Díaz, E., Ordóñez, S., 2013. La biomasa como materia prima para la obtención de combustibles líquidos. *Ecotimes*, junio. <http://www.ambientum.com/revista/2013/junio/biomasa-como-materia-prima-para-obtencion-combustibles-liquidos.asp> (12/06/2014)
- [5] Tüccar, G., Tosun, E., Özgür, T., Aydin, K., 2014. Diesel engine emissions and performance from blends of citrus sinensis biodiesel and diesel fuel. *Fuel*, 132, 7-11.
- [6] Anantharaman, B., Chaterjee, D., Ariyapadi, S., Gualy, R., 2012. Consider coal gasification for liquid fuels production. *Hydrocarb. Process.*, 91, 47-53.
- [7] Diario Oficial de la Unión Europea, 2009. Decisión nº 406/2009/CE sobre el esfuerzo de los estados miembros para reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero a fin de cumplir los compromisos adquiridos por la Comunidad hasta 2020.
- [8] European Commission, 2011. A Roadmap for moving to a competitive low carbon economy in 2050. Ref. COM(2011) 112 final.
- [9] Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), 2008. Nuevos combustibles y tecnologías de propulsión: situación y perspectivas para automoción. http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_Nuevos_Combustibles_6_2d83b8b8.pdf (12/06/2014)
- [10] Kirk-Othmer, 2007. Concise encyclopedia of chemical technology, vol. 12, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- [11] Lanzer, T., von Meien, O.F., Yamamoto, C.I., 2005. A predictive thermodynamic model for the Brazilian gasoline. *Fuel*, 84, 1099-1104.
- [12] Rodríguez-Antón, L.M., Hernández-Campos, M., Sanz-Pérez, F., 2013. Experimental determination of some physical properties of gasolina, ethanol and ETBE blends. *Fuel*, 112, 178-184.
- [13] Scott, E.J.Y., 1958. Knock Characteristics of Hydrocarbon Mixtures. *Proceedings of API Division of Refining*.
- [14] Heywood, J.B., 1988. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill Book Co. Inc., New York.
- [15] Ghosh, P., Hickey, J., Jaffe, S.B., 2006. Development of a detailed gasoline composition-based octane model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 337-345.
- [16] Vián, A., 1998. *Introducción a la Química Industrial*. Reverté, Barcelona.
- [17] Phuong, T.M., Crossley, S., Santikunaporn, M., Resasco, D.E., 2007. Catalytic strategies for improving specific fuel properties. *Catalysis*, 20, 33-64.
- [18] Bradley, D., Head, R.A., 2006. Engine autoignition: The relationship between octane numbers and autoignition delay times. *Combust. Flame*, 147, 171-184.
- [19] American Society for Testing Materials: Designation: D-2699-01a, 2001. Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel.
- [20] American Society for Testing Materials: Designation: D-2700-01a, 2001. Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel.
- [21] Meusinger, R., Moros, R., 1999. Determination of quantitative structure-octane rating relationships of hydrocarbons by genetic algorithms. *Chemometr. Intell. Lab.*, 46, 67-78.
- [22] Diario Oficial de la Unión Europea, 2009. Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se modifica la Directiva 98/70/CE en relación con las especificaciones de la gasolina, el diesel y el gasóleo, se introduce un mecanismo para controlar y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.
- [23] Srivastava, S.P., Hancsók, J., 2014. *Fuels and fuel-additives*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [24] Owen, K., Coley, T., 1995. *Automotive fuels handbook*. Society of Automotive Engineers, Warrendale.
- [25] Nadim, F., Zack, P., Hoag, G.E., Liu, S., 2001. United States experience with gasoline additives. *Energ. Policy*, 29, 1-5.
- [26] Lincoln, K.J., 2000. The secret history of lead : special report. *The Nation*, March 20, 11-45.



- [27] Tabata, T., Baba, K., Kawashima, H., 1995. Deactivation by poisoning of three-way catalyst for natural gas-fuelled engines. *Appl. Catal. B*, 7, 19-32.
- [28] Diario Oficial de la Unión Europea, 1998. Directiva 98/70/CE del Parlamento Europeo y del Consejo realtiva a la calidad de la gasolina y del gasóleo.
- [29] Stickers, D.E., 2002. Octane and the environment. *Science Total Environ.*, 299, 37-56.
- [30] Seddon, D., 1992. Reformulated gasoline, opportunities for new catalyst technology. *Catal. Today*, 15, 1-21.
- [31] da Silva, R., Cataluña, R., de Menezes, E.W., Samios, D., Piatnicki, C.M.S., 2005. Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline. *Fuel*, 84, 951-959.
- [32] Turdera, M.V., 2013. Energy balance, forecasting of bioelectricity generation and greenhouse gas emission balance in the ethanol production at sugarcane mills in the state of Mato Grosso do Sul. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 19, 582-588.
- [33] Pumphrey, J.A., Brand, J.I., Scheller, W.A., 2000. Vapour pressure measurements and predictions for alcohol-gasoline blends. *Fuel*, 79, 1405-1411.
- [34] Scholz, M., Ellermeier, J., 2006. Corrosion behavior of different aluminum alloys in fuels containing ethanol under increased temperatures. *Mater. Werks.*, 37, 842-851.
- [35] Troßmann, T., Scholz, M. Eppel, K., Berger, C., 2008. Corrosion of aluminum alloys in ethanol blended fuels. Proceedings of the international conference on aluminum alloys, Aachen.
- [36] Skoropinski, D.B., 1996. Corrosion of aluminum fuel system components by reaction with EGME icing inhibitor. *Energ. Fuel*, 10, 108-116.
- [37] Hong, S., Duttweiler, C.M., Lemley, A.T., 1999. Analysis of methyl tert-butyl ether and its degradation products by direct aqueous injection onto gas chromatography with mass spectrometry or flame ionization detection systems. *J. Chromatogr. A*, 857, 205-216.
- [38] Fernández, L., Keller, A.A., 2000. Cost-benefit analysis of methyl tert-butyl ether and alternative gasoline formulations. *Environ. Sci. Policy*, 3, 173-188.
- [39] Bower, D., Catania, P., Johnson, E., Kasper, K., Rusek, J.J., Ziulkowski, J., 2011. Mesitylene as an octane enhancer for automotive gasoline, additive for jet fuel, and method of enhancing motor fuel octane and lowering jet fuel carbon emissions. Pub. No.: US 2011/0088311 A1.
- [40] Haldor Topsøe A/S, 2013.. Process and catalyst for upgrading gasoline. Pub. No.: WO2013178375 A1.
- [41] Morgan, T.D.B., Den Otter, G.J., Lange, W.W., Doyon, J., Barnes, J.R., Yamashita, T., 1993. An integrated study of the effects of gasoline composition of exhaust emissions part I: Programme outline and results on regulated emissions. SAE-paper 932678.
- [42] Moore, J.W., Moore, E.A., 1976. Environmental chemistry. Academic Press, Nueva York.
- [43] Sax, N.I., 1974. Industrial pollution. Van Nostrand Reinhold Company, Nueva York.
- [44] Perry, R., Glee, I.L., 1995. Vehicle emissions in relation to fuel composition. *Sci. Total Environ.*, 169, 149-156.
- [45] Petit, A., Montagne, X., 1993. Effects of the gasoline composition on exhaust emissions regulated and speciated pollutants. SAE-paper 932681.
- [46] Griesbaum, K., Behr, A., Biedenkapp, D., Voges, H.W., Garbe, D., Paetz, C., Collin, G., Mayer, D., Höke, H., 2002. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 18, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim.
- [47] Quesada, J., Faba, L., Díaz, E., Ordóñez, S., 2014. La biomasa como alternativa al petróleo para la obtención de productos químicos: acetona y etanol como moléculas plataforma. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 5(2), 31-49.
- [48] Faba, L., Díaz, E., Ordóñez, S., 2012. Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides. *Appl. Catal. B*, 113-114, 201-211.
- [49] Ordóñez, S., Díaz, E., León, M., Faba, L., 2011. Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials. *Catal. Today*, 167, 71-76.
- [50] León, M., Faba, L., Díaz, E., Bennici, S., Vega, A., Ordóñez, S., Arroux, A., 2014. Consequences of MgO activation procedures on its catalytic performance for acetone self-condensation. *Appl. Catal. B*, 147, 796-804.
- [51] Faba, L., Díaz, E., Ordóñez, S., 2013. Gas phase acetone self-condensation over unsupported and supported Mg-Zr mixed oxides catalysts. *Appl. Catal. B*, 142-143, 387-395.
- [52] Aramendía, M.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, A., Marinas, J.M., Navío, J.A., Ruiz, J.R., Urbano, F.J., 2004. Synthesis and textural-structural characterization of magnesia, magnesia-titania and magnesia-zirconia catalysts. *Colloids Surf. A*, 234, 17-25.
- [53] Faba, L., Díaz, E., Ordóñez, S., 2013. Improvement on the catalytic performance of Mg-Zr mixed oxides for furfural-acetone aldol condensation by supporting on mesoporous carbons. *ChemSusChem*, 6, 463-473.