

VALORIZACIÓN DE ETANOL Y ACETONA MEDIANTE PROCESOS CATALÍTICOS

TESIS DOCTORAL
Jorge Quesada Sánchez

JULIO, 2018

Programa Oficial de Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y Bioalimentaria
Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo



FORMULARIO RESUMEN DE TESIS POR COMPENDIO

1.- Datos personales solicitante	
Apellidos: Quesada Sánchez	Nombre: Jorge

Curso de inicio de los estudios de doctorado	2014/15
--	----------------

	SI	NO
Acompaña acreditación por el Director de la Tesis de la aportación significativa del doctorando	X	
Acompaña memoria que incluye		
Introducción justificativa de la unidad temática y objetivos	X	
Copia completa de los trabajos *	X	
Resultados/discusión y conclusiones	X	
Informe con el factor de impacto de la publicaciones	X	

Se acompaña aceptación de todos y cada uno de los coautores a presentar el trabajo como tesis por compendio	X	
Se acompaña renuncia de todos y cada uno de los coautores a presentar el trabajo como parte de otra tesis de compendio	X	

* Ha de constar el nombre y adscripción del autor y de todos los coautores así como la referencia completa de la revista o editorial en la que los trabajos hayan sido publicados o aceptados en cuyo caso se aportará justificante de la aceptación por parte de la revista o editorial

FOR-MAT-VOA-033

Artículos, Capítulos, Trabajos

Trabajo, Artículo 1

Título (o título abreviado)
Fecha de publicación
Fecha de aceptación
Inclusión en Science Citation Index o bases relacionadas por la CNEAI (indíquese)
Factor de impacto

Role of the surface intermediates in the stability of basic mixed oxides as catalyst for ethanol condensation – Applied Catalysis A: General 542 (2017) 271-281
25 de julio de 2017
1 de junio de 2017
Science Citation Index
4.521

Coautor2 x Doctor <input type="checkbox"/> No doctor . Indique nombre y apellidos
Coautor3 x Doctor <input type="checkbox"/> No doctor . Indique nombre y apellidos
Coautor4 x Doctor <input type="checkbox"/> No doctor . Indique nombre y apellidos

Laura Faba Peón
Eva Díaz Fernández
Salvador Ordóñez García



Título (o título abreviado)
Fecha de publicación
Fecha de aceptación
Inclusión en Science Citation Index o bases relacionadas por la CNEAI (indíquese)
Factor de impacto

Coautor2	<input checked="" type="checkbox"/> Doctor	<input type="checkbox"/> No doctor .	Indique nombre y apellidos
Coautor3	<input checked="" type="checkbox"/> Doctor	<input type="checkbox"/> No doctor .	Indique nombre y apellidos
Coautor4	<input checked="" type="checkbox"/> Doctor	<input type="checkbox"/> No doctor .	Indique nombre y apellidos

Título (o título abreviado)
Fecha de publicación
Fecha de aceptación
Inclusión en Science Citation Index o bases relacionadas por la CNEAI (indíquese)
Factor de impacto

Coautor2	<input checked="" type="checkbox"/> Doctor	<input type="checkbox"/> No doctor .	Indique nombre y apellidos
Coautor3	<input checked="" type="checkbox"/> Doctor	<input type="checkbox"/> No doctor .	Indique nombre y apellidos
Coautor4	<input checked="" type="checkbox"/> Doctor	<input type="checkbox"/> No doctor .	Indique nombre y apellidos

Título (o título abreviado)
Fecha de publicación
Fecha de aceptación
Inclusión en Science Citation Index o bases relacionadas por la CNEAI (indíquese)
Factor de impacto

Coautor2	<input checked="" type="checkbox"/> Doctor	<input type="checkbox"/> No doctor .	Indique nombre y apellidos
Coautor3	<input checked="" type="checkbox"/> Doctor	<input type="checkbox"/> No doctor .	Indique nombre y apellidos

Trabajo, Artículo 2

Tuning the selectivities of Mg-Al mixed oxides for ethanol upgrading reactions through the presence of transition metals – Applied Catalysis A: General 559 (2018) 167-174
5 de junio de 2018
20 de abril de 2018
Science Citation Index
4.521 (año 2017)

Laura Faba Peón
Eva Díaz Fernández
Salvador Ordóñez García

Trabajo, Artículo 3

Enhancement of the 1-butanol productivity in the ethanol condensation catalyzed by noble metal nanoparticles supported on Mg-Al mixed oxide – Applied Catalysis A: General 563 (2018) 64-72
5 de agosto de 2018
26 de junio de 2018
Science Citation Index
4.521 (año 2017)

Laura Faba Peón
Eva Díaz Fernández
Salvador Ordóñez García

Trabajo, Artículo 4

Copper-basic sites synergic effect on the ethanol dehydrogenation and condensation reactions – ChemCatChem 10 (2018) 3583-3592
21 de agosto de 2018
15 de junio de 2018
Science Citation Index
4.674 (año 2017)

Laura Faba Peón
Eva Díaz Fernández



Coautor4 Doctor No doctor . Indique nombre y apellidos

Título (o título abreviado)
Fecha de publicación
Fecha de aceptación
Inclusión en Science Citation Index o bases relacionadas por la CNEAI (indíquese)
Factor de impacto

Coautor2 Doctor No doctor . Indique nombre y apellidos

Coautor3 Doctor No doctor . Indique nombre y apellidos

Coautor4 Doctor No doctor . Indique nombre y apellidos

Coautor5 Doctor No doctor . Indique nombre y apellidos

Coautor6 Doctor No doctor . Indique nombre y apellidos

Título (o título abreviado)
Fecha de publicación
Fecha de aceptación
Inclusión en Science Citation Index o bases relacionadas por la CNEAI (indíquese)
Factor de impacto

Coautor2 Doctor No doctor . Indique nombre y apellidos

Coautor3 Doctor No doctor . Indique nombre y apellidos

Coautor4 Doctor No doctor . Indique nombre y apellidos

Coautor5 Doctor No doctor . Indique nombre y apellidos

Coautor6 Doctor No doctor . Indique nombre y apellidos

Salvador Ordóñez García

Trabajo, Artículo 5

Effect of Au nanoparticles on the activity of TiO₂ for ethanol upgrading reactions – Applied Catalysis A: General 551 (2018) 23-33

5 de febrero de 2018

6 de diciembre de 2017

Science Citation Index

4.521 (año 2017)

Ricardo Arreola Sánchez

Laura Faba Peón

Eva Díaz Fernández

Víctor Manuel Rentería Tapia

Salvador Ordóñez García

Trabajo, Artículo 6

Role of surface intermediates in the deactivation of Mg-Zr mixed oxides in acetone self-condensation: A combined DRIFT and ex situ characterization approach – Journal of Catalysis 329 (2015) 1-9

Septiembre 2015

17 de abril de 2015

Science Citation Index

7.354

Laura Faba Peón

Eva Díaz Fernández

Simona Bennici

Aline Auroux

Salvador Ordóñez García

En caso de compendio de un número de artículos superior a seis, se incorporarán hojas suplementarias conforme a este modelo

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría dar las gracias al Gobierno del Principado de Asturias por concederme una de las ayudas predoctorales del Programa Severo Ochoa que me ha permitido, durante estos años, realizar esta Tesis Doctoral, incluyendo una estancia breve en una universidad en el extranjero. A la Universidad de Oviedo, con la que me comprometí a realizar el doctorado gracias a una beca de retención de jóvenes talentos. También quisiera agradecer a los Gobiernos de España y del Principado de Asturias por la financiación a través de los proyectos concedidos al grupo de investigación del que formo parte.

Quisiera agradecer a mis directoras de Tesis: Eva Díaz y Laura Faba. Y a Salvador Ordóñez, al que también considero mi director. Al principio pensaba que rendir cuentas a tres personas sería un problema y un caos, pero al poco tiempo me di cuenta que, en realidad, tenía la suerte de aprender de los tres. En general, quisiera agradecer a los tres por la confianza que siento que me dais, y por estar siempre disponibles, prácticamente 24/7. En particular, agradecer a Eva, por hacer las cosas más fáciles, y enseñarme cómo hacerlas yo, por tratar de que sea más práctico. A Laura, por multitud de cosas, pero en especial, por todo el tiempo dedicado durante estos años. A Salvador, por trasmitirme la ilusión por la investigación. Por darme la oportunidad de empezar en el mundo de la catálisis y en el grupo de investigación, animándome a solicitar una de las becas de investigación en catálisis de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT) en 2013. Por esto mismo, quisiera, además, dar las gracias a la SECAT.

Agradecer de nuevo a los tres (Laura, Eva y Salvador) por darme la oportunidad de hacer una estancia predoctoral en el grupo de investigación del Profesor Enrique Iglesia en *University of California, Berkeley*. Dar las gracias al Prof. Iglesia por aceptarme en su grupo de investigación LSAC (*Laboratory for the Science and Applications of Catalysis*), por ser paciente conmigo y explicarme las cosas de la mejor manera posible. Aunque durante esos tres meses no obtuve ningún resultado satisfactorio con la experimentación, aprendí mucho, aprovechando cada una de las reuniones que, realmente, eran clases magistrales. Agradezco también a todos los compañeros de LSAC por ayudarme en todo lo que tuviese el mínimo problema y, sobre todo, a Sigrid Allen que tanto me ayudó con todos los trámites necesarios.

A todos los compañeros y amigos del grupo de investigación que estaban de paso, como yo, y al resto de gente con la que tuve la suerte de coincidir y convivir en Berkeley durante esa época.

A los Servicios Científico Técnico (SCTs) de la Universidad de Oviedo, por sus medios, por la profesionalidad de la gente con la que traté a lo largo de estos años. Al servicio de mantenimiento de la Universidad, por estar siempre disponibles cuando algún equipo fallaba, a pesar de la carga de trabajo. Al Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente por los servicios comunes de investigación. A Chema y Ángel, por estar siempre ahí para echar una mano y cambiar cientos de botellas de gases. A Esther, por tenernos la sala “en condiciones” pero, sobre todo, por dar siempre los buenos días con la mejor cara.

A todos los profesores componentes del grupo de investigación de Catálisis, Reactores y Control (CRC), al que pertenezco. En especial a Aurelio, por estar siempre dispuesto, con el mejor humor posible, a buscar soluciones cuando algún controlador dejó de funcionar.

A mis compañeras de sala. Siempre fuimos minoría, chicos. Espero que, no os cause ningún problema esta terminología, ahora que está tan de moda. Cuántos Consejos de Ministras tuvimos nosotros entre estas dos puertas y cuatro paredes... A las que ya no están: Laura (de nuevo) e Inés. A los que estuvieron de paso haciendo estancias o de Erasmus: Ricardo (gracias por mejorar mis conocimientos de la historia de México con tus conversaciones), Martín, Sara, Chiara, Ewan, Cristian, etc. A Igor y Marina, aunque no sean de esta sala, los considero como tales. A los nuevos: Mauro y David (a los que espero poder seguir conociendo), y a Lucía. A los de siempre. Porque muchas veces os cambiaría, casi que, por cualquiera, aunque luego os “descambiaría”. De todos modos, nunca lo sabréis, siempre os quedaréis con la duda. A Diego, porque éste ya es el año diez compartiendo camino. Siempre guardaré muy buenos recuerdos de toda esta etapa. Gracias por hacerla más llevadera, en especial la segunda parte de la carrera en la que fue desapareciendo la gente. A Yoli, por muchas cosas, pero, en particular, por solucionarme mil y un problemas con el Word. A Raquel, entre muchas otras cosas, por esos lunes de crónicas de los partidos del Sporting, por probar la acústica de la sala con tus voces, y por tener sentido común y la filosofía más parecida a la mía en cuanto a todo esto. A Jenni, de nada por haber hecho durante estos años que tengas más aguante para perder los nervios. Gracias por ayudarme siempre que te lo pedí.

A todos los profesores que tuve a lo largo de primaria. Por ese ambiente increíble en el cole, por transmitirme la ilusión y las ganas por aprender, y el valor del esfuerzo. Siempre estaré agradecido, porque estoy seguro de que nada sería igual sin haber pasado por todo aquello. En especial a don Avelino. También en el instituto, quisiera agradecer a Edmundo, por empaparme de Química y hacerme sentir especial en sus clases. Puede que no hubiese acabado aquí si no hubiese sido por él, por su influencia, siempre positiva.

A mis amigos de Vidiago y del cole. Por esa paciencia infinita a la hora de escuchar que cambio de planes porque tengo que hacer cosas de “la Facultad”. Por darme ánimos sin saber muy bien cuándo o por qué los hay que dar. Por todos esos momentos que dan aire y que me hacen sentir humano y no una máquina más del laboratorio. A los lugares del *pueblu* y su gente, por recordarme de dónde vengo y quién soy. Espero que nunca se me olvide, esté donde esté, vaya donde vaya.

Por último, pero nunca menos importante, a mi familia y a mis *güelos*. Probablemente, sin todo lo anterior, todo sería de alguna manera diferente, pero sin vosotros, directamente, no sería. Gracias por todo el apoyo incondicional que recibí siempre y por los valores que me inculcasteis, sobre todo, el del trabajo. Y perdonad por anteponer muchas cosas a vosotros. Sé que sabéis que es mi forma de ser, pero yo sé que no es justo. A Balú, familia no humana, aunque no lo puedas leer, me ayudas a distinguir mejor, cuando veo tus preocupaciones, entre problemas importantes y no importantes.

ÍNDICE

Índice	I
Resumen	VII
Abstract	IX
Índice de figuras	XI
Índice de tablas	XIII
Difusión de la Tesis Doctoral	XV
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes.....	3
1.2. Problemática derivada del uso de recursos fósiles	5
1.2.1. Cuestiones medioambientales.....	5
1.2.2. Aspectos socioeconómicos. Avances hacia una economía circular.....	8
1.3. La biomasa como fuente de energía y de obtención de productos químicos	9
1.3.1. Desarrollo y fomento de bioproductos	10
1.3.2. Biorrefinerías	11
1.3.2.1. Almidón.....	13
1.3.2.2. Aceites, grasas y proteínas	13
1.3.2.3. Biomasa lignocelulósica	14
1.3.3. Moléculas plataforma. Etanol y acetona.....	15

1.3.3.1. Etanol.....	15
1.3.3.2. Acetona.....	22
1.4. Catálisis en los procesos de valorización de etanol y acetona.....	28
1.4.1. Condensación aldólica.....	29
1.4.2. Deshidrogenación de alcoholes.....	31
1.4.3. Hidrogenación.....	32
1.4.3.1. Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley.....	32
1.4.3.2. Reducción mediante transferencia de hidrógeno en superficie.....	33
1.4.4. Reacciones laterales no deseadas.....	34
1.5. Desafíos en el desarrollo de procesos catalíticos.....	36
1.5.1. Actividad catalítica.....	36
1.5.2. Estabilidad catalítica.....	37
1.6. Bibliografía.....	38
2. Objetivos.....	45
3. Metodología experimental.....	49
3.1. Materiales.....	51
3.1.1. Óxidos mixtos: Mg-Zr y Mg-Al.....	51
3.1.2. Catalizadores bifuncionales soportados sobre óxidos mixtos.....	53
3.1.3. Catalizadores basados en óxidos metálicos.....	55
3.1.4. Aluminosilicatos.....	57
3.2. Caracterización de materiales.....	57
3.2.1. Técnicas de adsorción/desorción.....	58
3.2.1.1. Fisisorción de nitrógeno.....	58
3.2.1.2. Quimisorción de hidrógeno.....	61

3.2.2. Difracción de Rayos X (XRD).....	63
3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	64
3.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	67
3.2.5. Métodos a temperatura programada	67
3.2.5.1. Desorción a temperatura programada (TPD)	68
3.2.5.2. Reducción a temperatura programada (TPR).....	69
3.2.5.3. Oxidación a temperatura programada (TPO).....	69
3.3. Estudios de reacción	69
3.3.1. Equipo y procedimiento experimental.....	69
3.3.2. Metodología analítica de la fase gaseosa.....	70
3.3.3. Metodología analítica de la fase sólida	73
3.4. Bibliografía.....	76
4. Estabilidad catalítica de óxidos mixtos de Mg-Al y Mg-Zr en la condensación de etanol	79
Role of the surface intermediates in the stability of basic mixed oxides as catalysts for ethanol condensation.....	83
5. Catalizadores bifuncionales para la condensación de etanol	95
5.1. Tuning the selectivities of Mg-Al mixed oxides for ethanol upgrading reactions through the presence of transition metals	103
5.2. Enhancement of the 1-butanol productivity in the ethanol condensation catalyzed by noble metal nanoparticles supported on Mg-Al mixed oxide.....	111
5.3. Copper-basic sites synergic effect on the ethanol dehydrogenation and condensation reactions.....	121

6. Condensación de etanol catalizada por nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de titanio	131
Effect of Au nanoparticles on the activity of TiO ₂ for ethanol upgrading reactions.....	135
7. Estabilidad catalítica de óxidos mixtos de Mg-Zr en la autocondensación de acetona	147
Role of surface intermediates in the deactivation of Mg-Zr mixed oxides in acetone self-condensation: A combined DRIFT and ex situ characterization approach	151
8. Reacciones de condensación-hidrogenación para la valorización de acetona ...	161
Highly-selective Pt/TiO ₂ bifunctional catalyst for the one-stage production of saturated higher-ketones from acetone	165
9. Obtención de compuestos aromáticos a partir de acetona	183
Acetone to aromatics: a new strategy for obtaining mesitylene from acetone using acid-catalyzed reactions.....	187
10. Conclusiones	209
11. Conclusions.....	215
Anexos.....	221
Role of the surface intermediates in the stability of basic mixed oxides as catalysts for ethanol condensation.....	223
Tuning selectivities of Mg-Al mixed oxides for ethanol upgrading reactions through the presence of transition metals	231
Enhancement of the 1-butanol productivity in the ethanol condensation catalyzed by noble metal nanoparticles supported on Mg-Al mixed oxide.....	235

Copper-basic sites synergic effect on the ethanol dehydrogenation and condensation reactions	237
Effect of Au nanoparticles on the activity of TiO ₂ for ethanol upgrading reactions.....	239
Role of surface intermediates in the deactivation of Mg-Zr mixed oxides in acetone self-condensation: A combined DRIFT and ex situ characterization approach	241
Highly-selective Pt/TiO ₂ bifunctional catalyst for the one-stage production of saturated higher-ketones from acetone	251

RESUMEN

En esta Tesis Doctoral se estudia la valorización de dos moléculas plataforma: etanol y acetona. En ambos casos, la obtención de productos de valor añadido requiere el aumento de la longitud de la cadena carbonosa, generalmente mediante reacciones condensación catalítica. En el caso del etanol, se considera el 1-butanol como producto objetivo, debido a sus múltiples aplicaciones. Por el contrario, las condiciones para la valorización de acetona se adecúan en función del producto deseado.

La actividad y estabilidad catalíticas en la condensación gaseosa de etanol se estudiaron utilizando dos óxidos mixtos como catalizadores (Mg-Al y Mg-Zr). A 450 °C se observa una clara desactivación, reduciéndose la conversión en un 14 y 22 % con Mg-Al y Mg-Zr, respectivamente. El bloqueo de los centros activos, como consecuencia de la adsorción de productos de reacción sobre los centros ácidos, se considera como la causa principal de la desactivación. Así, el catalizador Mg-Zr muestra menos estabilidad como consecuencia de su mayor concentración de dichos centros.

Para mejorar el rendimiento a 1-butanol, se evaluó la actividad de diferentes catalizadores bifuncionales (M/Mg-Al; M: Ni, Co, Pd, Ru y Cu), introduciendo H₂ en el medio de reacción. Los resultados obtenidos con los catalizadores M/Mg-Al son sensiblemente mejores que los del Mg-Al original, especialmente a temperaturas bajas. La causa principal de esta mejoría es la mayor capacidad deshidrogenante obtenida al introducir los metales (etapa controlante en estas condiciones). De acuerdo con esta hipótesis, destaca la actividad observada con el Cu/Mg-Al (metal más deshidrogenante), obteniendo un rendimiento a 1-butanol 12 veces superior al logrado con el Mg-Al original. Bajo condiciones reductoras, al favorecer también las hidrogenaciones, se observa una mejoría aún mayor (incremento del 150 % respecto a condiciones inertes). Estudios con una mezcla de Mg-Al y Cu/SiO₂ permiten concluir que los centros metálicos y los ácido-básicos deben coexistir sobre la misma superficie para lograr resultados óptimos. Se realizaron estudios de actividad de diferentes materiales basados en

TiO₂, destacando la elevada capacidad hidrogenante del Au/TiO₂, catalizador con el que se produce 1-butanol a temperaturas notablemente más suaves.

La valorización de acetona en fase gaseosa se centró inicialmente en el estudio de estabilidad del catalizador de Mg-Zr. Se observa desactivación, independientemente de las condiciones de reacción, siendo más destacada a temperaturas más altas. La desactivación es debida a la adsorción de diferentes productos, desde C₆ hasta coque obtenido por oligomerización de C₉.

Se evaluó el uso de catalizadores bifuncionales, M/TiO₂ (M: Pt, Ni) en presencia de H₂, con el objetivo de producir selectivamente MIBK y DIBK. El catalizador Pt/TiO₂ alcanza una alta selectividad hacia las cetonas saturadas, superior al 95 % (63.7 y 31.5 % hacia MIBK y DIBK, respectivamente), con una conversión de acetona del 42 %. Por el contrario, el catalizador Ni/TiO₂ no es capaz de catalizar las hidrogenaciones dando lugar únicamente a cetonas insaturadas C₆ y C₉. No se observa desactivación durante el tiempo de reacción para ninguno de los dos catalizadores.

Se propuso un proceso de catálisis ácida para producir selectivamente mesitileno mediante deshidratación de isoforonas, observándose buenos resultados trabajando a bajas conversiones al utilizar aluminosilicatos tipo MCM-41 y zeolitas BEA como catalizadores. Sin embargo, estos resultados están condicionados por la obtención de ácido acético e isobuteno. El aporte de H₂ mejora la estabilidad y la actividad de ambos materiales. Consecuentemente, se propuso un sistema de dos lechos catalíticos formados por TiO₂ + MCM-41 o BEA para mejorar la selectividad a mesitileno. El sistema TiO₂ + BEA muestra un comportamiento similar al de la suma de ambos lechos individuales. Sin embargo, el sistema TiO₂ + MCM-41 presenta el efecto sinérgico buscado.

ABSTRACT

This Doctoral Thesis deals with the valorization of two interesting platform molecules, ethanol and acetone. Their upgrading implies an increase in the length of their carbon chain, typically carried out by condensation catalytic-reactions. 1-Butanol is highlighted among the ethanol products because of its different uses, so it is considered as the target compound for this reaction. In the case of acetone, there are several compounds of interest, so reaction conditions are tuned as function of the requirements.

In a first approach to the ethanol gas-phase condensation, two mixed oxides (Mg-Al and Mg-Zr) were studied following both the activity and stability. Deactivation is discarded under 400 °C, whereas ethanol conversion decreases in 14 and 22 % at 450 °C with Mg-Al and Mg-Zr, respectively. The main cause of this deactivation is attributed to the blockage of the active sites due to the adsorption of heavy species, mainly on acid ones. So, the Mg-Zr catalyst, with the highest concentration of acid sites, exhibits the lowest stability.

The role of dehydrogenation and hydrogenations steps were deeply studied in order to enhance the 1-butanol production. For this purpose, reducing conditions and bifunctional catalysts (with metal nanoparticles) were considered (M/Mg-Al, M: Ni, Co, Pd, Ru and Cu). The M/Mg-Al catalysts improve the results obtained with the original support, especially at the lowest temperatures, at which side-reactions are prevented. The Cu/Mg-Al catalyst, in presence of H₂, reaches a 1-butanol yield up to 30 times higher than the parent Mg-Al does. These results confirm a key role of the dehydrogenation step in the whole process. Furthermore, the use of a mixture of Mg-Al and Cu/SiO₂ confirms that coexistence of both metallic and acid-basic sites in the same surface ensures the optimum results. Likewise, in an additional work on TiO₂-base catalysts, Au nanoparticles showed an excellent hydrogenation capacity, observing a clear improvement in 1-butanol productivity at soft temperature under reducing conditions.

Concerning the acetone valorization, a similar study was performed. The Mg-Zr catalyst exhibits deactivation despite the reaction conditions, being more relevant at high

temperatures. The stability loss is due to the deposition of different species formed in reaction (from C6 to coke).

Bifunctional TiO₂-base catalysts (M/TiO₂, M: Pt, Ni) in presence of H₂ were tested with the purpose of producing MIBK and DIBK. An outstanding combined selectivity to both saturated ketones higher than 95 % (63.7 and 31.5 % to MIBK and DIBK, respectively) is obtained at 42 % of acetone conversion with Pt/TiO₂. However, almost no hydrogenation is observed with Ni/TiO₂ catalyst (MIBK selectivity ≤1.2 %), since the only detected species are unsaturated C6 and C9 ketones. No deactivation is noticed with the reaction time with both catalysts.

Acid catalysis was essayed to improve the mesitylene yield via isophorones dehydration. Both, MCM-41 aluminosilicate and BEA zeolite show a high selectivity to mesitylene regarding the other C9. Nevertheless, acetic acid and isobutene formation by the C6 β-scission limits the results. The H₂ feeding improves the stability and, especially, the activity of these materials. A two-bed configuration consisted of TiO₂ + MCM-41 or BEA was proposed with the aim of converting the C9 ketones produced on TiO₂ to mesitylene by the aluminosilicates. The TiO₂ + BEA system shows a similar behavior to both beds working sequentially, whereas the TiO₂ + MCM-41 system shows the desired synergic effects (higher mesitylene relative selectivity).

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Distribución mundial de las fuentes de energía primaria. Datos correspondientes a 2016.....	4
Figura 1.2 Distribución de las emisiones de gases de efecto invernadero en España durante el año 2016.....	6
Figura 1.3 Esquema de una biorrefinería verde a partir de biomasa lignocelulósica genérica.....	12
Figura 1.4 Esquema de las diferentes alternativas para la obtención de etanol.....	16
Figura 1.5 Principales productos obtenidos mediante las tres rutas principales catalíticas de valorización de etanol.....	17
Figura 1.6 Esquema de reacción de condensación de etanol en fase gaseosa.....	20
Figura 1.7 Esquema de reacción de la fermentación de azúcares para producir diferentes moléculas plataforma.....	21
Figura 1.8 Esquema de la reacción de condensación de furfural y acetona, y su posterior hidrogenación para obtener alcanos lineales de entre 8 y 13 carbonos.....	24
Figura 1.9 Esquema de condensación aldólica de citral y acetona.....	25
Figura 1.10 Esquema de autocondensación e hidrogenación de acetona.....	26
Figura 1.11 Esquema general de la reacción de condensación aldólica.....	29
Figura 1.12 Etapas del mecanismo de condensación aldólica. Etapa 1: formación del enolato; Etapa 2: ataque nucleofílico del enolato sobre el carbonilo; Etapa 3: protonación.....	30
Figura 1.13 Etapa final del mecanismo de condensación aldólica: deshidratación del aldol.....	31

Figura 3.1 Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC	59
Figura 3.2 Esquema del dispositivo instrumental de un microscopio electrónico configurado en modo transmisión (TEM), barrido (SEM) y combinación de ambos (STEM).....	66
Figura 3.3 Dispositivo experimental completo empleado en los experimentos de reacción.....	70
Figura 3.4 Cromatograma típico obtenido en el análisis (GC-FID) de las muestras. Ejemplo concreto: autocondensación-hidrogenación de acetona.....	72
Figura 3.5 Equipo experimental completo utilizado en los ensayos de espectroscopía DRIFT	74
Figura 3.6 Esquema básico del fundamento de la espectroscopía DRIFT	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Tipos de biorrefinerías en desarrollo	13
Tabla 1.2 Principales vías de obtención de productos químicos a partir de la valorización de etanol.....	17
Tabla 3.1 Factores estequiométricos utilizados para determinar la dispersión metálica mediante quimisorción.....	62
Tabla 3.2 Programa de temperaturas utilizado en los análisis mediante GC en la condensación de etanol.....	72
Tabla 3.3 Programa de temperaturas utilizado en los análisis mediante GC en la autocondensación de acetona	72

DIFUSIÓN DE LA TESIS DOCTORAL

Esta Tesis Doctoral se basa en el trabajo contenido en las siguientes publicaciones (indicadas en orden cronológico de publicación/preparación):

- I. *Role of surface intermediates in the deactivation of Mg–Zr mixed oxides in acetone self-condensation: A combined DRIFT and ex situ characterization approach.* Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Simona Bennici, Aline Auroux, Salvador Ordóñez. *Journal of Catalysis* 329 (2015) 1-9. **(Capítulo 7)**
- II. *Role of the surface intermediates in the stability of basic mixed oxides as catalyst for ethanol condensation.* Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *Applied Catalysis A, General* 542 (2017) 271-281. **(Capítulo 4)**
- III. *Effect of Au nanoparticles on the activity of TiO₂ for ethanol upgrading reactions.* Jorge Quesada, Ricardo Arreola-Sánchez, Laura Faba, Eva Díaz, Víctor M. Rentería-Tapia, Salvador Ordóñez. *Applied Catalysis A, General* 551 (2018) 23-33. **(Capítulo 6)**
- IV. *Tuning the selectivities of Mg–Al mixed oxides for ethanol upgrading reactions through the presence of transition metals.* Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *Applied Catalysis A, General* 559 (2018) 167-174. **(Capítulo 5.1)**
- V. *Copper-basic sites synergic effect on the ethanol dehydrogenation and condensation reactions.* Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *ChemCatChem* 10 (2018) 3583-3592. **(Capítulo 5.3)**
- VI. *Enhancement of the 1-butanol productivity in the ethanol condensation catalyzed by noble metal nanoparticles supported on Mg–Al mixed oxide.* Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *Applied Catalysis A, General* 563 (2018) 64-72. **(Capítulo 5.2)**

- VII. *Highly-selective Pt/TiO₂ bifunctional catalyst for the one-stage production of saturated higher-ketones from acetone.* Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. En preparación. **(Capítulo 8)**
- VIII. *Acetone to aromatics: a new strategy for obtaining mesitylene from acetone using solid acid-catalyzed reactions.* Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. En preparación. **(Capítulo 9)**

A lo largo del periodo de esta Tesis Doctoral se han enviado las siguientes comunicaciones a congresos:

- I. *Estabilidad de catalizadores de óxidos mixtos de Mg-Zr y Mg-Al en la condensación de etanol: estudios in situ mediante espectroscopía DRIFT.* Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
 Reunión de la Sociedad Española de Catálisis: SECAT'15. 13-15/07/2015, Barcelona (España)
 Ponencia oral
- II. *Stability of mixed oxides as catalysts for the ethanol condensation: in situ DRIFT spectroscopy studies.* Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
 XII European Congress on Catalysis: Europacat'15. 30/08-04/09/2015, Kazán (Rusia)
 Flash oral + póster
- III. *Efecto de la adición de metales de transición al catalizador de óxidos mixtos de Mg-Al sobre la actividad catalítica en la condensación de etanol.* Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
 II Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis. 27-29/06/2016, Ciudad Real (España)
 Flash oral + póster
- IV. *Tuning the selectivity of a Mg-Al mixed oxide catalyst for the ethanol condensation by transition metal addition: a DRIFT study.* Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
 The 16th International Congress on Catalysis: ICC'16. 3-8/07/2016, Pekín (China)
 Póster

- V. *Acetone gas-phase condensation catalyzed by TiO₂ materials: improving the isophorones selectivity.* Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
Reunión de la Sociedad Española de Catálisis: SECAT'17. 26-28/06/2017, Oviedo (España)
Ponencia oral
- VI. *Consequences of Au addition to the performance of TiO₂ as catalyst for ethanol condensation to 1-butanol.* Jorge Quesada, Ricardo Arreola-Sánchez, Laura Faba, Eva Díaz, Víctor M. Rentería-Tapia, Salvador Ordóñez
XIII European Congress on Catalysis: Europacat'17. 27-31/08/2017, Florencia (Italia)
Póster
- VII. *Role of supported Cu-nanoparticles on Mg-Al mixed oxide in the ethanol-to-butanol condensation.* Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
4th International Congress on Catalysis for Biorefineries: CatBior'17. 11-15/12/2017, Lyon (France)
Póster
- VIII. *Autocondensación de acetona en presencia de H₂ sobre TiO₂ y Pt/TiO₂: actividad, estabilidad y selectividad hacia cetonas saturadas.* Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez
XXVI Congreso Iberoamericano de Catálisis: CICAT'18. 9-14/09/2018, Coímbra (Portugal)
Comunicación aceptada – Ponencia oral

1. Introducción

1.1. ANTECEDENTES

Los recursos fósiles (petróleo, gas natural, y carbón) se han impuesto como las principales fuentes de energía y materias primas para la obtención de una gran variedad de productos químicos. Esta realidad condiciona el modelo económico global de los siglos XX y XXI (hasta la actualidad), implantando un modelo basado en el petróleo. La Revolución Industrial (segunda mitad del siglo XVIII) es el punto de partida en la explotación y posterior utilización de este tipo de fuentes de recursos. Sin embargo, fue la denominada “II Revolución Industrial”, surgida a finales del siglo XIX y principios del XX, la que supuso el punto de inflexión, estableciendo las bases de la sociedad actual en los países desarrollados, así como el nacimiento de la economía globalizada que impera hoy en día. Este cambio de modelo socio-económico permitió un rápido desarrollo de la Humanidad, logrando avances sin precedentes en el campo del conocimiento y de la tecnología. A su vez, estos cambios retroalimentaron la capacidad de descubrimiento y explotación de nuevas reservas de combustibles fósiles, así como de otros tipos de recursos de la naturaleza. Como consecuencia, este avance científico-tecnológico ha conllevado un salto en términos de calidad de vida de la sociedad del mundo desarrollado, reflejado en un gran crecimiento demográfico y un significativo aumento de la esperanza de vida media. Sin embargo, como contrapartida y resultado directo de lo anterior, la demanda energética mundial se ha disparado, y se estima que siga aumentando con el paso de los años debido al constante crecimiento demográfico unido al desarrollo de países que, en la actualidad, se encuentran en vías de desarrollo.^[1] Así, se estima que el consumo energético se incremente en un 41 % en los países no pertenecientes a la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos) durante los próximos 25 años, mientras que lo haga en un 9 % en el resto de países desarrollados.^[2]

La demanda energética a nivel mundial en 2016 se cuantifica en alrededor de 13.3 Gtep (giga toneladas equivalentes de petróleo), lo que supuso un aumento del 1 % con respecto al año anterior.^[3] En la Unión Europea (UE) el consumo energético se situó en valores de 1.6 Gtep, con un aumento del 0.9 % con respecto a 2015.^[3] Para el caso concreto de España, la demanda energética alcanzó las 123.5 Mtep en 2016, lo que implicó un aumento del 0.2 % relativo al año

anterior.^[4] Según los últimos datos disponibles, referidos al año 2016, el consumo energético global se dividió entre las diferentes fuentes de energía según los porcentajes mostrados en la Figura 1.1. Tal y como se observa en esta figura, los recursos fósiles destacan como la base del suministro energético, con una cuota conjunta superior al 80 %.^[5] Individualmente destaca el petróleo, con un porcentaje del 31.8 %. El caso del petróleo debe analizarse con mayor profundidad ya que, aunque su principal aplicación es en el sector energético, también tiene un importante peso como materia prima para la producción de numerosos y diversos compuestos químicos y materiales (industria de polímeros, etc.), llegando a suponer un 36 % del consumo global del petróleo.^[6] Esta clara dependencia de los combustibles fósiles, sin embargo, no es sostenible, tanto por razones socioeconómicas (reservas focalizadas en zonas muy concretas que controlan el régimen de importación de gran parte de los países consumidores), como por cuestiones técnicas, con unas reservas accesibles limitadas y un régimen de renovación de las mismas despreciable respecto a su explotación. Si bien es cierto que la demanda energética mundial (hasta la actualidad) siempre se ha visto satisfecha, no es menos cierto que es cada vez más imperante la necesidad de nuevos desarrollos científicos y tecnológicos que permitan la explotación de recursos energéticos y fuentes de materias primas renovables.

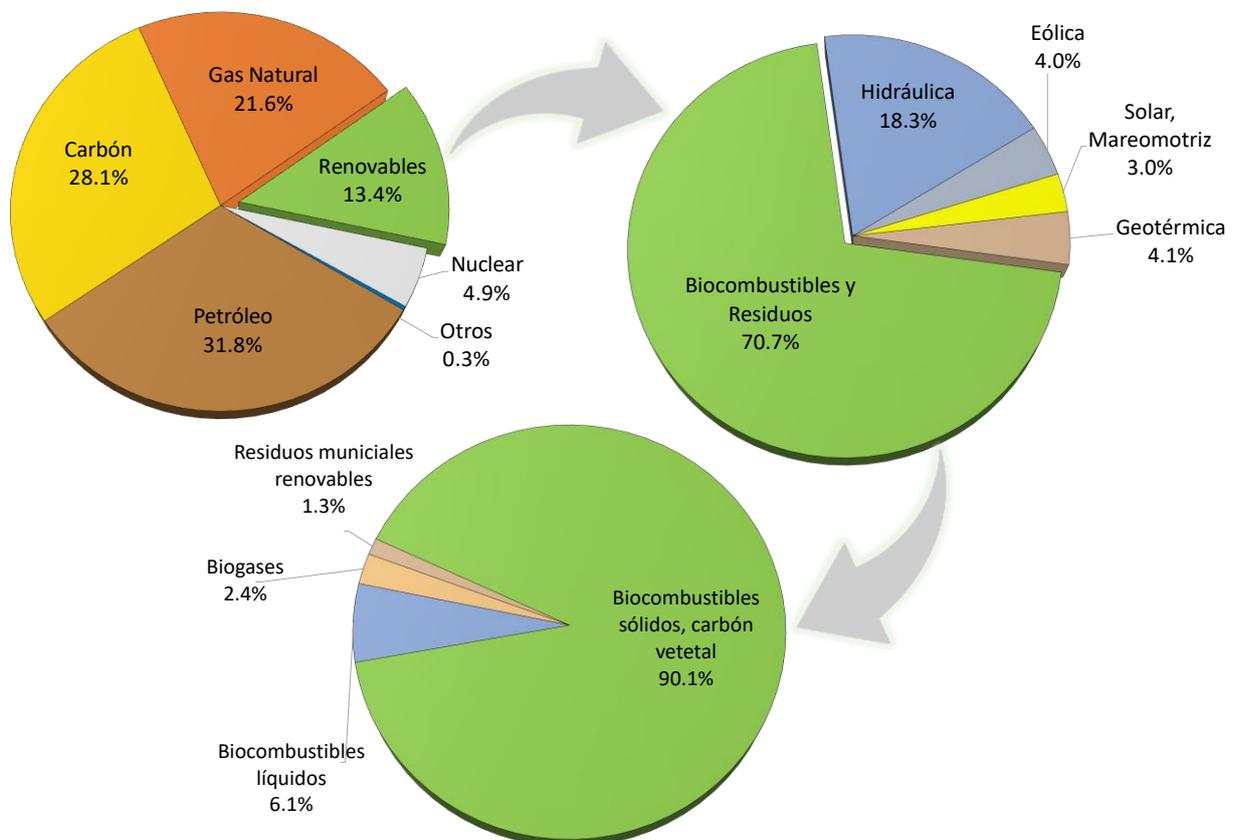


Figura 1.1 Distribución mundial de las fuentes de energía primaria. Datos correspondientes a 2016^[5]

No menos importante son los problemas medioambientales generados del uso de este tipo de recursos. Las emisiones y los residuos generados, con su impacto directo en el cambio climático y otros muchos efectos negativos en el medio ambiente, están siendo objeto de un creciente y cada vez más restrictivo análisis, dando lugar a numerosa normativa que limita su uso (en un futuro a medio plazo) e impulsa otras alternativas.

1.2. PROBLEMÁTICA DERIVADA DEL USO DE RECURSOS FÓSILES

1.2.1. CUESTIONES MEDIOAMBIENTALES

El uso excesivo de los recursos fósiles como fuente de energía ha llevado consigo daños medioambientales como el calentamiento global y la contaminación del aire y el agua del planeta, con un impacto trascendental sobre la vida de muchos seres vivos. Como consecuencia, la necesidad de desplazar la utilización de estos recursos agotables por diversas fuentes de carácter renovable, junto con un uso racional y sostenible de las mismas, ha ganado importancia con el paso de los años y, en especial, en las dos últimas décadas.

El petróleo, carbón, gas natural y sus derivados producen dióxido de carbono (CO_2) cuando son utilizados como combustibles, según la reacción de oxidación en presencia de oxígeno o combustión. Por esta razón, los niveles de la concentración de CO_2 en la atmósfera han ido aumentando año tras año, y se estima que lo sigan haciendo.^[7] La presencia de CO_2 en el ambiente, junto con otros gases generados por diferentes actividades humanas como, por ejemplo, el óxido nitroso, metano e hidrofluorocarburos, contribuye a incrementar el llamado “efecto invernadero”. Sin embargo, aunque el índice de potencial de calentamiento global (GWP) del CO_2 sea menor que el de otros gases antropogénicos, su relevancia es superior al resto debido al alto volumen de emisiones. Este aumento de la concentración de CO_2 es el causante del calentamiento global que, a su vez, conlleva la alteración de los ciclos climáticos que suele atravesar el planeta de forma periódica, es decir, provoca el cambio climático.^[8]

En la línea de atajar el calentamiento global, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) creada en 1992, ha desarrollado una serie de tratados que han marcado la evolución de la política medioambiental a nivel internacional. De este modo, a los convenios iniciales se le añadieron compromisos adicionales desembocando en el Protocolo de Kioto en el año 1997, en operativo desde el 2005 hasta el 2020 y, ratificado, hasta la fecha, por 192 países, entre los que no se encuentra Estados Unidos (EE.UU.), país con mayor volumen de emisiones en el momento de su entrada en vigor.^[9] En él se estableció como obligación

principal, durante el periodo 2008-2012, una reducción media del 5 % de las emisiones totales de gases de efecto invernadero, valor referido a los niveles correspondientes a 1990. No obstante, los países que formaban parte de la UE en el momento en el que se firmó el protocolo, ampliaron este compromiso hasta un 8 %, pero distribuyendo la carga en base a la estructura económica y al grado de desarrollo industrial y técnico de cada estado. Así, países como Alemania o Italia debían emitir un 21 y 6.5 % menos, respectivamente, mientras que otros, como España, podían aumentar las emisiones, en particular, un 15 %.^[10] Aunque a nivel de la UE se consiguió en el año 2012 una reducción del 19.2 % de las emisiones, España no cumplió el objetivo, llegando a sobrepasar el 23.6 %. Además, los niveles de emisiones de gases de efecto invernadero fueron superiores al 50 % alrededor del año 2006, viéndose reducidos en los últimos años, en su mayoría, debido a la crisis económica, y no a esfuerzos relacionados con mejoras en la eficiencia energética o con el aumento del porcentaje de fuentes renovables dentro del mix energético.

Para el periodo correspondiente a 2013-2020, se ha adoptado en el año 2012 una modificación del protocolo, conocida como Enmienda de Doha. En esta enmienda se han actualizado los objetivos para las reducciones de los niveles de emisiones de gases de efecto invernadero, aumentado las restricciones. En este caso, la UE se comprometió a reducir conjuntamente las emisiones en un 20 % para el año 2020, con respecto a los niveles de 1990.^[11] A pesar de que en el año 2016 las emisiones de gases de efecto invernadero en la UE se redujeron en un 23 %, en España aumentaron en un 13 %, alcanzando las 325 millones de toneladas equivalentes de CO₂, siguiendo el esquema de distribución mostrado en la Figura 1.2.

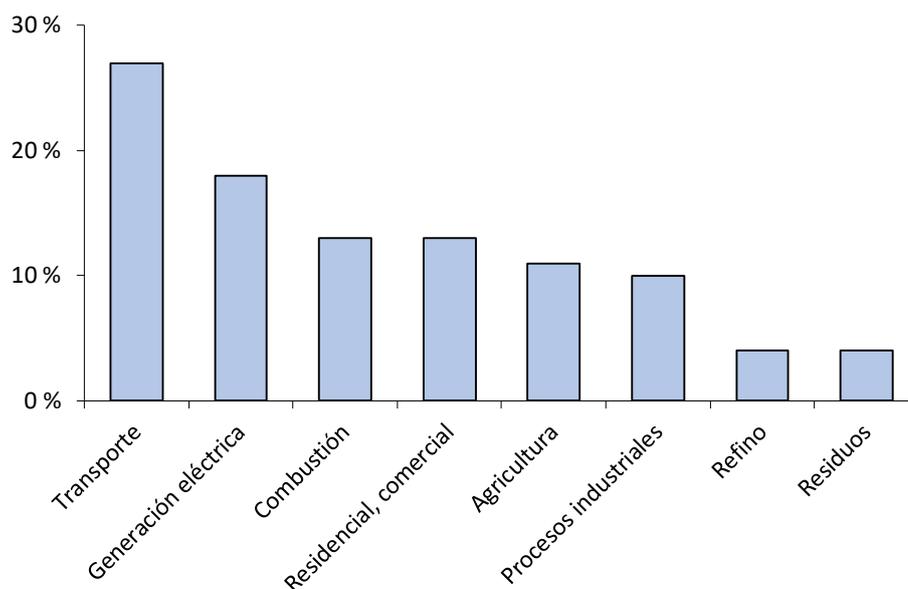


Figura 1.2 Distribución de las emisiones de gases de efecto invernadero en España durante el año 2016^[7]

Tal y como se extrae de la figura, el principal foco de emisiones fue el sector energético, con un 75 %. Las emisiones debidas a la generación de energía eléctrica, 18 % del total, han disminuido en un 21 % como consecuencia del impulso a las energías renovables, si bien las emisiones derivadas del sector transporte, 27 % del total, han aumentado año tras año. No menos importantes son las emisiones conjuntas derivadas de los procesos industriales y uso de productos y del refino, suponiendo el 14 % del total, donde se observa una baja reducción, no superior al 1.5 %. Por este motivo, se consideran estos sectores, transporte y procesos industriales, como las principales fuentes de emisión de gases de efecto invernadero sobre las que se debe trabajar en los próximos años. Para ello, el desarrollo de combustibles y productos de base biológica, junto con su posterior uso sostenible, se posiciona como una de las mejores alternativas de futuro.

En el año 2015, se celebró la XXI Conferencia de las Partes (COP21) organizada por la CMNUCC, resultando en el Acuerdo de París.^[12] Se trata de un nuevo acuerdo que tiene por objetivo reemplazar el Protocolo de Kioto, entrando en vigor a partir del año 2020. Este acuerdo es mucho más ambicioso que su predecesor porque, no sólo tiene por objetivo reducir el calentamiento global mediante la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero (situando el aumento de la temperatura media mundial por debajo de dos grados centígrados a finales del presente siglo con respecto a niveles preindustriales), sino que establece unas pautas a seguir que garanticen el desarrollo de una economía global basada en los principios de la sostenibilidad. El Acuerdo de París ha sido firmado y ratificado por 175 países y la UE, lo que representa más del 88 % de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero. Aunque se había considerado como hecho muy satisfactorio que los tres países con mayor volumen de emisiones (China, EE.UU. e India) hubiesen ratificado el tratado, recientemente, se ha producido una controversia debida a que la administración actual de EE.UU. ha mostrado su interés por abandonar el acuerdo.

La UE, aparte de haber firmado y ratificado ambos convenios (Protocolo de Kioto y Acuerdo de París) ha iniciado, en el año 2010, un plan denominado Estrategia Europa 2020, con tres pilares fundamentales referentes al cambio climático y el uso de la energía: (i) reducción en un 20 % de las emisiones de gases de efecto invernadero, en relación a los valores registrados en el año 1990; (ii) el 20 % de la energía consumida debe provenir de fuentes renovables; (iii) 20 % de mejora de la eficiencia energética.^[13] Más aún, el marco sobre el clima y energía para el año 2030, adoptado en 2014, establece una disminución del 40 % de las emisiones de gases de efecto invernadero, y un 27 % de energía renovable y de mejora de la eficiencia energética.^[14] Con el propósito de conseguir estos objetivos tan exigentes, se precisan esfuerzos económicos de investigación e innovación. Para ello, a día de hoy, la UE cuenta con el programa de

financiación Horizonte 2020. La materialización de estos acuerdos se encuentra recogida en la Directiva 2015/1513, relativa al fomento del uso de energías renovables y a la calidad de la gasolina y el gasóleo.^[15] Estas directivas han sido traspuestas a nivel nacional mediante los Reales Decretos 1085/2015 y 235/2018, promovidos por los correspondientes Ministerios con competencias en Industria y Energía (denominación variable según periodo).^[16] A partir de esta normativa, con el propósito de facilitar su cumplimiento, han surgido una serie de Órdenes Ministeriales y Disposiciones de otras autoridades y órganos inferiores.

A la creciente presión legislativa ha de añadirse un continuo crecimiento de la concienciación ambiental de la población, con un claro efecto sobre la política medioambiental de las empresas e industrias responsables de las emisiones más relevantes.

1.2.2. ASPECTOS SOCIOECONÓMICOS. AVANCES HACIA UNA ECONOMÍA CIRCULAR

Las razones de tipo económico-estratégico se corresponden con una fuerza impulsora clave; no tanto a nivel de masa social, sino de decisiones políticas y planes de futuro. De este modo, esta componente se encuentra presente en muchos de los pasos que se están dando hacia el desarrollo y explotación de fuentes alternativas de recursos. Así, la dependencia económica de estados energéticamente deficientes es uno de los fundamentos más importantes para la toma de decisiones referentes al consumo energético en países desarrollados. En especial, el consumo interior bruto de energía de la UE se apoyó en un 54 % de importaciones en el año 2016, y concretamente, en España, en un 72 %.^[17] Además, al problema de la falta de reservas fósiles, concretamente petróleo, por parte de estos países, se le une el respectivo a la localización de esos recursos que, generalmente, se encuentran en zonas inestables o de conflicto. El remedio a este problema, pasaría por la innovación tecnológica que permitiese avanzar hacia el desarrollo e impulso de la utilización de fuentes de energía renovables acordes con las provisiones y posibilidades particulares de cada región.

En base a esto, la UE ha adoptado un conjunto de medidas para el fomento de una economía circular en la que los recursos sean usados de una forma más sostenible. Dentro de las acciones planteadas, no sólo se incluyen las referentes a la reutilización y reciclado de los productos con la finalidad de “cerrar el círculo” de sus ciclos de vida, sino que también se impulsa la utilización de todas las materias primas, fomentando el ahorro energético y disminuyendo las emisiones de gases de efecto invernadero.

Siguiendo esta línea, la biomasa de origen vegetal es una de las fuentes alternativas de materias primas más interesantes, a la vez que respetuosa con el medio ambiente. El balance global de

emisiones de gases de efecto invernadero debido a la utilización de biomasa como fuente de energía es nulo, puesto que, se considera que el CO₂ emitido durante su combustión se corresponde con aquel que el vegetal tomó de la atmósfera a lo largo de su fase de crecimiento. Otra opción bastante novedosa como nueva materia prima es el gas de lutita, nombre que recibe el gas natural que se encuentra atrapado en el interior de formaciones de mineral de pizarra.^[18] Por tanto, es una alternativa fósil, de la que poseen reservas países energéticamente dependientes, como Holanda, Bélgica y Francia. Sin embargo, aunque pueda ser muy atractiva desde el punto de vista energético y económico para estos países, existe controversia en cuanto a las implicaciones medioambientales de su explotación. En el proceso de extracción es necesario fracturar la roca hidráulicamente (*fracking*), acción que provoca la liberación de metano y que puede conllevar la contaminación de acuíferos cercanos.

1.3. LA BIOMASA COMO FUENTE DE ENERGÍA Y DE OBTENCIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS

El término “biomasa” abarca toda la materia orgánica disponible en una base renovable o recurrente. También se puede definir como el conjunto de materiales de origen biológico que no se encuentren embebidos en formaciones geológicas, es decir, fósiles.^[19] Se considera, en consecuencia, un concepto muy amplio que aglutina todo tipo de cultivos (dedicados a la industria alimentaria, maderera o energética) incluidos los desechos de origen animal o vegetal (residuos de mataderos, madera, etc.) generados a través de diversas actividades humanas. Partiendo de un enfoque industrial, también se incluyen los cultivos de plantas acuáticas y los residuos orgánicos, potencialmente revalorizables, de procesos industriales, como, por ejemplo, los aceites usados.^[20]

Desde el punto de vista de la necesidad de búsqueda y fomento de la utilización de otras materias primas como alternativa al petróleo y sus derivados, la biomasa se posiciona como la única fuente de energía renovable basada en carbono para la producción de combustibles líquidos sustitutos de los actuales de origen mineral.^[21] Debido a esto, su demanda se ha incrementado a nivel mundial con el paso de los años, estimándose la producción anual en 250 millones de toneladas. La energía total obtenida a partir de esta materia prima ha llegado a alcanzar las 1.3 Gtep en el año 2014, suponiendo el 10 % del suministro energético. Más aún, la biomasa se ha afianzado como la tercera fuente de energía eléctrica por detrás de la solar y la eólica. Sin embargo, en el sector transporte sólo se corresponde con el 3 %.^[22] Esto hace que

el potencial del uso de los combustibles líquidos obtenidos a partir de biomasa (biocombustibles) sea muy alto y, por lo tanto, muy atractivo el desarrollo de procesos que permitan su producción.

Son muchos los estudios que relacionan la viabilidad económica del aprovechamiento de la biomasa como recurso energético con su integración en procesos productivos más flexibles y amplios, en los que se obtengan simultáneamente energía y productos químicos de valor añadido, operando de un modo similar a las refinerías de la industria petroquímica.^[23]

Mientras que, alrededor del 36 % del consumo mundial de petróleo se destina para la obtención de productos químicos,^[6] sólo el 10 % de la biomasa producida se emplea con esta finalidad.^[24] Aunque la biomasa presenta un gran potencial como material de partida para la producción de multitud de compuestos químicos,^[25] las industrias alimentaria, papelera y maderera controlan su mercado, de manera que menos del 4 % de la biomasa empleada a escala industrial se destina a la industria química.^[20]

Estos valores invitan a pensar que aún queda mucho camino por recorrer hasta conseguir reemplazar el petróleo, también como precursor para la obtención de productos químicos. Esta sustitución debe partir del desarrollo de industrias complejas y multiproducto, las biorrefinerías, con la biomasa como fuente de materia prima. Mediante el desarrollo e implantación de las biorrefinerías, el porcentaje de biomasa utilizado para la producción de compuestos químicos se incrementaría considerablemente. Asimismo, la flexibilidad que permiten las biorrefinerías daría lugar a considerar como materia prima lo que actualmente se tiene en cuenta como residuo, como los restos de industrias madereras, celulósicas, etc., lo que proporcionaría una doble mejora medioambiental.

1.3.1. DESARROLLO Y FOMENTO DE BIOPRODUCTOS

En la UE, la obtención de bioproductos no dispone de legislación que fije objetivos a medio o largo plazo, a diferencia de la producción de biocombustibles. Sin embargo, la necesidad de desarrollar estos bioproductos se propone en algunos de los documentos publicados en materia de la utilización de recursos renovables. En este marco, cabe mencionar el Plan de Acción de la Biomasa, publicado en 2005 por la Comisión Europea. En él se incluye la “intención de darle la prioridad más elevada a la investigación sobre biorrefinerías, buscando utilidades valiosas a las plantas y haciendo prioritaria también la investigación en el ámbito de la segunda generación de biocombustibles”. Además, se recoge que la Comisión Europea concede “alta importancia al concepto de biorrefinería para maximizar el valor derivado de las materias

primas procedentes de la biomasa para hacer un completo uso de sus componentes y obtener una amplia gama de productos tales como alimentos, piensos, polímeros, productos químicos, combustibles, calor y energía eléctrica”.^[26]

En EE.UU., líder en el desarrollo de procesos y productos a partir de biomasa, la primera normativa impulsora de la transformación de biomasa en bioproductos se aprobó en 1978, resultado de la crisis energética de 1973. Así, la ley PURPA (*Public Utilities Regulatory Policy Act*) tuvo especial promoción en el estado de California, en el que se establecieron las primeras bases de industrias de cogeneración mediante el uso de biomasa, en las que se estudiaba, además, la integración de industrias químicas.^[27] A partir del año 2000, a raíz de la aprobación de las leyes SFCA (*Sustainable Fuels and Chemicals Act*) y BRDA (*Biomass Research and Development Act*) se exigió a los Departamentos de Energía y Agricultura coordinar sus esfuerzos con el objetivo de desarrollar eficientemente biocombustibles, bioproductos y bioenergía.^[28,29] Esta legislación se tradujo en una financiación de 487 millones de dólares para las actividades de investigación y desarrollo de ambos departamentos durante los años 2000 y 2001.

A lo largo de la última década, esta legislación se ha ido actualizando, dando lugar a la normativa EPA (*Energy Policy Act*) de 2005. Esta normativa, es la base de la legislación actual, y se corresponde con una plan estratégico sobre las tecnologías relacionadas con la biomasa, regulando todas las etapas del proceso de producción: cultivo y recolección, fraccionamiento y diversificación de los productos en la industria de la biorrefinería.^[30] Al mismo tiempo, se ha creado un Comité Técnico Asesor de la Biomasa (*Biomass Research and Development Technical Advisory Committee*) integrado por las industrias energéticas más relevantes, industrias del maíz y con representación de numerosas asociaciones que tienen por objetivo defender los recursos naturales. Como consecuencia, se ha firmado un acuerdo para que las biorrefinerías proporcionen, en el año 2020, el 18 % de los productos químicos consumidos en EE.UU., y el 25 % en 2030.^[29]

1.3.2. BIORREFINERÍAS

Las biorrefinerías son industrias que operan integrando la obtención de energía eléctrica, combustibles líquidos y una gran variedad de productos químicos (desde compuestos sencillos hasta los de gran complejidad) utilizando la biomasa como materia prima. En la Figura 1.3 se muestra, a modo de ejemplo, un esquema de biorrefinería.

El potencial de conversión de la biomasa hacia productos finales o intermedios de valor viene determinado por la composición de la propia biomasa de partida que, además, afecta a la funcionalidad de los productos obtenidos. Aunque la biomasa pueda presentar diferentes composiciones en función del origen y tipo, está formada, principalmente, por cuatro macromoléculas, dando lugar a una clasificación relativamente homogénea. En términos generales, los hidratos de carbono (celulosa, hemicelulosa y almidón) representan el 75 % de la biomasa, un 20 % está formado por polímeros aromáticos más complejos conocidos como lignina, y el 5 % restante se corresponde con productos de tipo minoritario, como aceites, grasas y proteínas.^[31]

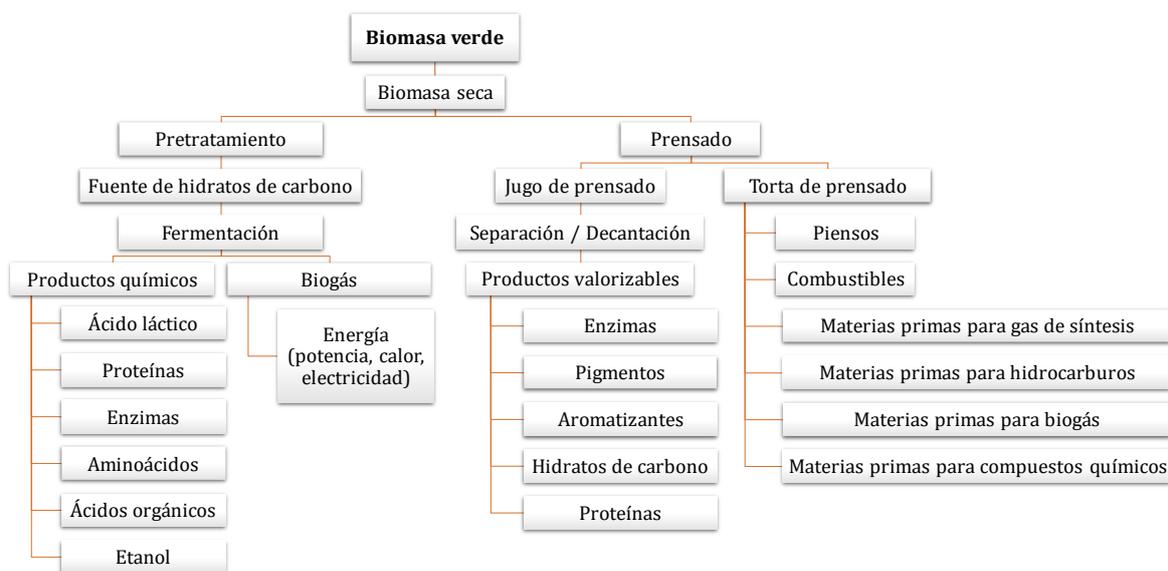


Figura 1.3 Esquema de una biorrefinería verde a partir de biomasa lignocelulósica genérica

En función del tipo de biomasa utilizado como materia prima, las biorrefinerías se pueden clasificar como muestra la Tabla 1.1. Comúnmente, la primera etapa en las biorrefinerías consiste en la separación de cada una de las fracciones que la componen, con el objetivo de llevar a cabo, seguidamente, procesos específicos que permitan obtener biocombustibles, moléculas plataforma y/o productos químicos finales de valor añadido. Estos productos finales, aumentan la viabilidad económica de las biorrefinerías; a la vez que los productos obtenidos en grandes cantidades, como son los combustibles, permiten asegurar la demanda energética.^[32] Las operaciones de separación que se suelen emplear dan lugar a tres fracciones claramente diferenciadas: (i) almidón; (ii) aceites, grasas y proteínas; (iii) biomasa lignocelulósica. Posteriormente, cada fracción se somete a tratamientos singulares con la finalidad de producir distintos compuestos.

Tabla 1.1 Tipos de biorrefinerías en desarrollo (actualmente en escala piloto o I+D)

Tipo de biorrefinería	Biomasa utilizada	Tecnología utilizada
Verde	Húmeda: pastos y cultivos verdes	Pretratamiento, prensado, fraccionado, separación y digestión
Cultivo completo	Cultivos completos	Molido seco o húmedo, conversión bioquímica
Lignocelulósica	Madera, residuos agrícolas, cultivos energéticos y residuos municipales	Pretratamiento, hidrólisis química y enzimática, fermentación, separación
De dos plataformas	Todo tipo de biomasa	Extracción y separación
Marina	Biomasa acuática: micro y macroalgas	Extracción y separación
Termoquímica	Todo tipo de biomasa	Conversión termoquímica, torrefacción, pirólisis, gasificación, separación de productos, síntesis catalítica

1.3.2.1. ALMIDÓN

El almidón se considera un polímero natural de moléculas de glucosa unidas mediante diferentes enlaces, que generan dos estructuras diferenciadas: amilosa y amilopectina. A pesar de que la cantidad de almidón obtenido varía en función de la variedad de biomasa utilizada, su proporción puede llegar a ser incluso mayor del 80 %, como ocurre con el caso de los cereales de trigo y avena. El proceso de extracción, ampliamente implantando en la industria alimentaria es sencillo, basado en una etapa de maceración seguida de una molienda húmeda.

Debido a la estructura azucarada del almidón, su empleo como materia prima en las biorrefinerías es muy interesante. Así, a través de un proceso de hidrólisis ácida o enzimática, se pueden romper los enlaces glucosídicos, generando monómeros de glucosa. Esta molécula se puede transformar, por fermentación, en bioetanol (combustible líquido) u otros diversos productos, como tejidos o plásticos. Entre los diferentes bioproductos que se pueden obtener destaca la polilactida, por ser un potencial sustituto biodegradable del poliéster producido mediante la industria petroquímica.^[33]

1.3.2.2. ACEITES, GRASAS Y PROTEÍNAS

Los aceites y proteínas se encuentran presentes en las semillas de las plantas oleaginosas. En determinadas plantas, como el girasol o la colza, esta fracción puede llegar a alcanzar más del

50 %. Estos componentes se pueden extraer prácticamente puros, a través de procesos de prensado, lavado con distintos disolventes y destilaciones. La mayoría de estos aceites y proteínas que se obtienen de las plantas oleaginosas se utilizan para el consumo humano y/o animal. Sin embargo, también se pueden emplear como materias primas para la producción de lubricantes, polímeros y una gran variedad de compuestos químicos, debido a que son moléculas que presentan dos funcionalidades muy activas en reacción química, como son las insaturaciones y los grupos ácido de los ácidos grasos.^[34]

La utilización de esta fracción en una biorrefinería tendría como principal propósito la producción de biodiésel mediante transesterificación de triglicéridos. Este proceso, que se encuentra implantado a día de hoy a nivel industrial, actualmente no puede competir con el diésel de origen fósil. Por este motivo, la supervivencia de este tipo de plantas se ha apoyado en subvenciones públicas, contempladas dentro de los marcos normativos referentes a la producción de biocombustibles. No obstante, el futuro de estos procesos se encuentra unido a su integración en industrias multiproducto.

La simple extracción y purificación de algunos aceites y proteínas, con aplicaciones como suplementos alimenticios y/o complejos vitamínicos, supone en sí misma una revalorización de la biomasa. Por ejemplo, el omega tres se presenta en altas proporciones en determinadas plantas oleaginosas, y tiene una función determinante a la hora de evitar ciertas enfermedades cardiovasculares; también, algunas proteínas están formadas por aminoácidos que el cuerpo humano no es capaz de sintetizar y que, sin embargo, estos compuestos presentan, resultando, por tanto, muy valiosos en la industria alimentaria.

1.3.2.3. BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

La biomasa lignocelulósica está formada, en general, por un 30-50 % de celulosa, 20-30 % de hemicelulosa y 20-30 % de lignina. La celulosa es un homopolímero de glucosa, de alta cristalinidad. Por otro lado, la hemicelulosa es un polímero formado por monómeros de glucosa y pentosas, y como consecuencia, menos cristalino. En el caso de la lignina, es un polímero de elevada complejidad que está constituido por especies aromáticas. A diferencia de las otras fracciones que se pueden extraer de la biomasa, la correspondiente a la lignocelulósica no tiene uso alimentario; haciendo que, en comparación con el resto de fracciones, sea más atractiva su utilización como materia prima en las biorrefinerías. La composición de la lignina es muy diferente, siendo necesario incluir etapas de separación con el fin de diferenciar las distintas fracciones y poder tratarlas por separado.

Como consecuencia de la mayor cristalinidad de las diferentes partes que forman esta fracción de la biomasa, con respecto al almidón y ácidos grasos, los procesos de fraccionamiento, normalmente, son llevados a cabo bajo condiciones más agresivas, con tratamientos térmicos, químicos (hidrólisis y extracción) y enzimáticos (hidrólisis y fermentaciones) con el objetivo de solubilizar y separar de manera selectiva la celulosa de hemicelulosa y lignina. Con este fin, y dependiendo de las propiedades de la biomasa, existen numerosas tecnologías y tratamientos patentados.^[35]

En la actualidad, la celulosa se utiliza en la obtención de papel y otros derivados relacionados; y la lignina en la síntesis de productos farmacéuticos y cosméticos. Por otro lado, la hemicelulosa se considera un residuo que carece de valor. No obstante, su uso en biorrefinerías basadas en su transformación presenta un gran interés industrial y económico debido a que permite producir, mediante procesos químicos, combustibles líquidos de segunda generación.

La selectividad de los procesos químicos para la obtención de biocombustibles de segunda generación es menor que la alcanzada en la producción de biocombustibles de primera generación, obtenidos a partir de almidón y grasas y aceites. No obstante, los procesos de segunda generación dan lugar a numerosas moléculas de bajo peso molecular y alta relación oxígeno/carbono (denominadas moléculas plataforma) que presentan un alto potencial como precursores químicos para la síntesis de compuestos más complejos. Entre las principales moléculas plataforma generadas como subproductos durante la producción de biocombustibles, destacan ácido acético, acetona, fenoles, furfural, etanol, ácido levulínico, etc.^[36] La viabilidad económica de este tipo de biorrefinerías está ligada a la revalorización de estas moléculas plataforma. A pesar de que su valorización todavía se encuentra en fase de optimización, existe una gran variedad de estudios sobre los procesos más prometedores para la síntesis de compuestos más complejos a partir de moléculas plataforma.^[37]

1.3.3. MOLÉCULAS PLATAFORMA. ETANOL Y ACETONA

1.3.3.1. ETANOL

El etanol es una de los pocos compuestos obtenidos a partir de la biomasa cuyos procesos se encuentran desarrollados e implantados a nivel industrial. Aunque puede ser producido mediante diferentes rutas (resumidas en la Figura 1.4) a partir de petróleo o biomasa, la vía más común y extendida es la fermentación de biomasa con alto contenido en azúcares, como la caña de azúcar o el maíz. En 2017, se produjeron alrededor de 105 millones de metros cúbicos de bioetanol a nivel mundial, siendo EE.UU. (maíz) y Brasil (caña de azúcar) los principales productores con el 58 y 26 % del total de la producción, respectivamente. En el caso concreto

de la UE, la cuota de producción mundial fue del 5 %. La cantidad de bioetanol producida aumenta cada año. Así, por ejemplo, entre los años 2014 y 2017 aumentó en un 10 %. Sobre todo, destaca el incremento en la capacidad de producción de EE.UU., que se ha visto triplicada en los últimos diez años, y que es dieciséis veces superior a la alcanzada hace un cuarto de siglo.^[38] El etanol generado por esta ruta, se considera un combustible equivalente a la gasolina de origen fósil, denominándose bioetanol de primera generación. Cuando la biomasa empleada es de tipo lignocelulósica, el proceso de fermentación requiere de etapas adicionales de pretratamiento, complejas, que permiten obtener el bioetanol de segunda generación.

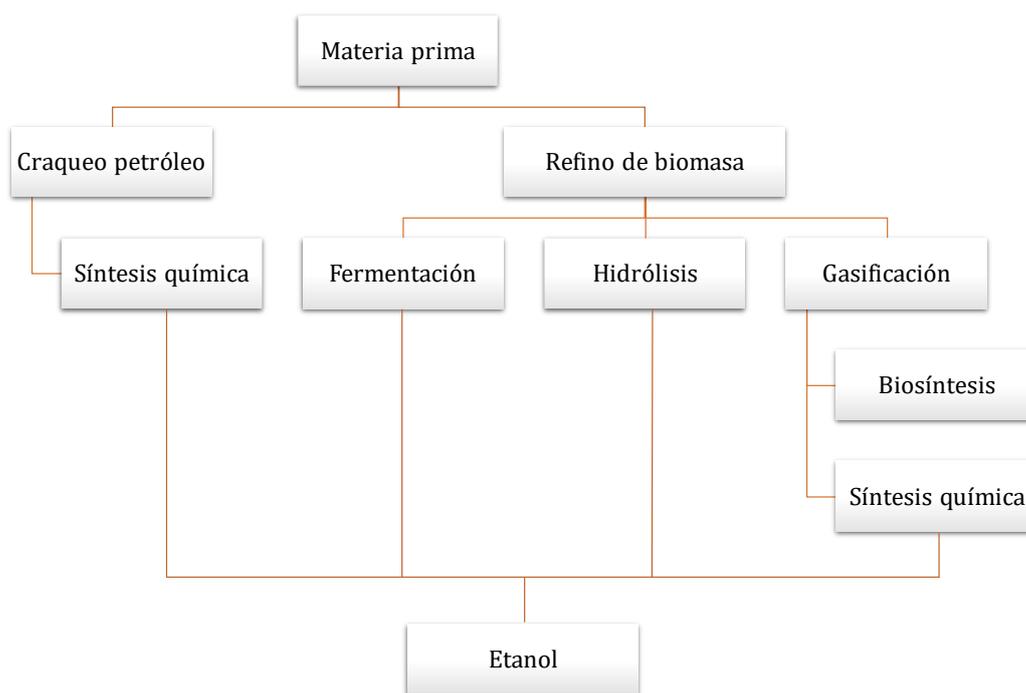


Figura 1.4 Esquema de las diferentes alternativas para la obtención de etanol

Como compuesto químico, el etanol presenta gran interés en la fabricación de perfumes, cosméticos, bebidas alcohólicas y excipiente en productos farmacéuticos. Sin embargo, estas alternativas suponen menos del 15 % del empleo del etanol producido a nivel mundial, siendo su principal aplicación como combustible líquido. Por otro lado, también se puede transformar mediante variedad de reacciones catalíticas en numerosos productos de valor añadido, como se puede observar en la Figura 1.5. Algunos de sus potenciales productos, como en el caso del acetaldehído, utilizado principalmente como precursor químico, han visto disminuida su demanda durante los últimos años debido a su origen petroquímico y el deseo de reducir su dependencia.

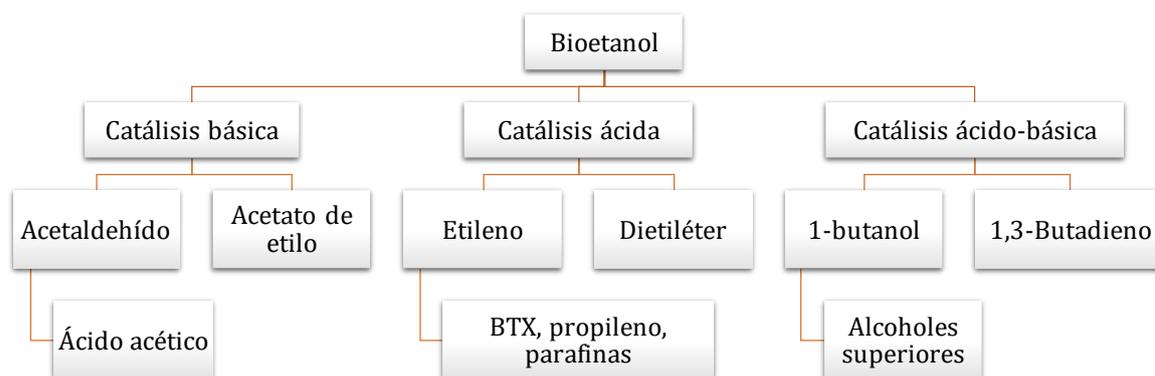


Figura 1.5 Principales productos obtenidos mediante las tres rutas principales catalíticas de valorización de etanol

También, con este mismo propósito, se han desarrollado procesos alternativos que no necesiten el uso de ácido acético.^[39] En consecuencia, el desarrollo de procesos para la producción de estos compuestos partiendo de biomasa como materia prima es un gran incentivo para el crecimiento de las biorrefinerías. La Tabla 1.2 resume las principales vías de obtención de diferentes productos a partir del etanol. Entre todas las reacciones, el reformado y las reacciones de condensación se consideran los procesos más interesantes en la valorización de etanol.

Tabla 1.2 Principales vías de obtención de productos químicos a partir de la valorización de etanol

Compuesto	Reacción (Nombre del proceso)	Industria
Acetaldehído	Oxidación en fase líquida (Proceso Wacker-Hoechst)	Química
Ácido acético	Oxidación completa (Proceso de Cativa)	Química
1-Butanol	Condensación (Reacción de Guerbet)	Combustibles
1,3-Butadieno	Reacción de Levedev	Plásticos
Dietiléter	Deshidratación	Combustibles
Dietoxietanol	Acetilización de etanol y ácido acético	Farmacéutica, cosmética
Acetato de etilo	Esterificación de Fisher	Química
Etileno	Deshidratación	Síntesis de polímeros
Hidrógeno	Reformado	Combustibles

El reformado del etanol (reacción de etanol con agua) todavía está en fase de investigación, a nivel mecanicista, no existiendo un acuerdo acerca de las reacciones individuales a través de las que se obtiene acetona, CO₂ e hidrógeno.^[40] La producción de hidrógeno por esta vía, se considera como una alternativa eficiente para generar hidrógeno, vector energético, y uno de los combustibles renovables con mayor proyección de futuro. Para esta finalidad, en comparación con otros posibles reactivos, el bioetanol es menos tóxico y su transporte y almacenamiento es seguro, además, la generación de CO₂ no produciría contaminación neta.^[41] No obstante, actualmente no existen catalizadores que combinen bajo coste, alta selectividad y estabilidad adecuada.^[42]

Las reacciones de condensación son aquéllas que suponen un incremento del número de átomos de carbono. Así, las reacciones de condensación de etanol producen moléculas de cuatro átomos de carbono. Estas moléculas pueden ser productos químicos finales, compuestos intermedios para la producción de fibras sintéticas o combustibles alternativos que, a pesar de tener menor impacto que el bioetanol, se están estudiando como alternativas o aditivos de la gasolina convencional.^[43] Entre los compuestos químicos que se pueden obtener mediante condensación, destacan las olefinas lineales o aromáticas, y los alcoholes superiores.

La obtención de olefinas a partir del etanol, ya sea por condensación o por otras vías, ha experimentado un empuje debido a la creciente demanda de productos derivados de esta familia de hidrocarburos, como el ácido acrílico y el polipropileno, con una demanda anual superior a los 50 mil millones de toneladas.^[44] Sin embargo, la vía clásica de obtención de estos monómeros es la purificación de corrientes laterales generadas durante el craqueo de las naftas del petróleo. Aunque este tipo de procesos que parten del etanol se comenzaron a desarrollar a finales de 1940, actualmente hay una gran cantidad de estudios relacionados, referentes a la optimización de este tipo de procesos para poder ser implantados a nivel industrial.

La producción de etileno, propeno y buteno (mediante condensaciones sucesivas de etileno) ocurre conjuntamente cuando se utiliza etanol como compuesto de partida. Uno de los problemas más relevantes de este proceso es la heterogeneidad de los productos formados, necesitando altas temperaturas y tiempos elevados para alcanzar selectividades considerables hacia los compuestos de mayor peso molecular. Por lo general, los resultados experimentales más satisfactorios se obtuvieron utilizando diferentes zeolitas mesoporosas, mientras que con materiales microporosos, la formación de coque limita notablemente la actividad y estabilidad catalítica. El etileno se produce de forma efectiva a temperaturas ligeramente inferiores a 250 °C, necesitando incrementar la temperatura de operación hasta los 300 °C para obtener

mezclas de propeno y buteno, y alcanzar los 500 °C para sobrepasar el 75 % de selectividad hacia buteno.^[45]

El 1,3-butadieno es extensamente utilizado dentro de la industria de los polímeros en la síntesis de plásticos y gomas (como el caucho sintético) y como precursor químico para la producción de otros compuestos de interés, como el cloropreno o aromáticos mediante dimerización/aromatización.^[46] Esta olefina se puede obtener mediante condensación de dos moléculas de etanol, concretamente, a través de un compuesto químico intermedio producido por condensación aldólica, el crotonaldehído. Esta ruta de obtención del 1,3-butadieno ha sido utilizada en el pasado en diferentes países, como, por ejemplo, EE.UU., China, India, Polonia y la antigua Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas. Para su producción a partir de etanol se han empleado dos procesos diferentes que, aunque transcurren mediante el mismo conjunto de reacciones, se llevan a cabo en diferente número de etapas. Así, el proceso Ostromislensky se lleva a cabo mediante dos etapas diferenciadas. La primera etapa se traduce en la conversión parcial de etanol a acetaldehído, y la segunda etapa se corresponde con la condensación aldólica y desoxigenación del intermedio formado tras la reacción de condensación. Por el contrario, el proceso Lebedev, se lleva a cabo en una única etapa empleando un catalizador ácido-básico.^[47] Entre los numerosos catalizadores que se han empleado en este proceso, destacan los formados por diferentes proporciones de óxido de magnesio, silicio y aluminio, siendo el componente principal el óxido de magnesio.^[48,49]

La condensación de etanol orientada hacia alcoholes es de gran interés, ya que permite producir compuestos que, aparte de disponer de mercado propio, presentan grupos funcionales, manteniendo la reactividad y, por tanto, siendo potenciales precursores químicos para la producción de moléculas más complejas. El 1-butanol es el alcohol más simple que se puede obtener mediante la condensación de etanol. Este proceso, denominado Reacción de Guerbet, se dio a conocer por primera vez a finales de la década de 1890, empleando hidróxido de sodio como catalizador en fase líquida a 220 °C.^[47] Sin embargo, a pesar de ser un proceso conocido desde hace bastante tiempo, todavía no se ha alcanzado un acuerdo, por parte de la comunidad científica, en cuanto al mecanismo de la reacción. De este modo, se consideran dos mecanismos distintos; uno se basa en la condensación directa de dos moléculas de etanol para dar 1-butanol; y, el otro, considera que el mecanismo está formado por cuatro etapas: (i) deshidrogenación del etanol para dar lugar a acetaldehído, (ii) condensación aldólica de dos moléculas de acetaldehído, (iii) y (iv) doble hidrogenación del intermedio generado en la etapa de condensación. Este último mecanismo se muestra en la Figura 1.6, junto con otras reacciones laterales. Según algunos estudios, el 1-butanol se produce a través de ambos mecanismos, siendo más relevante el de cuatro etapas para la mayoría de las condiciones de

operación que se han empleado hasta el momento. Por ello, generalmente, se tiene en cuenta este mecanismo como el principal, llegándose a considerar el único que tiene lugar en la mayoría de trabajos recientes.^[50-53]

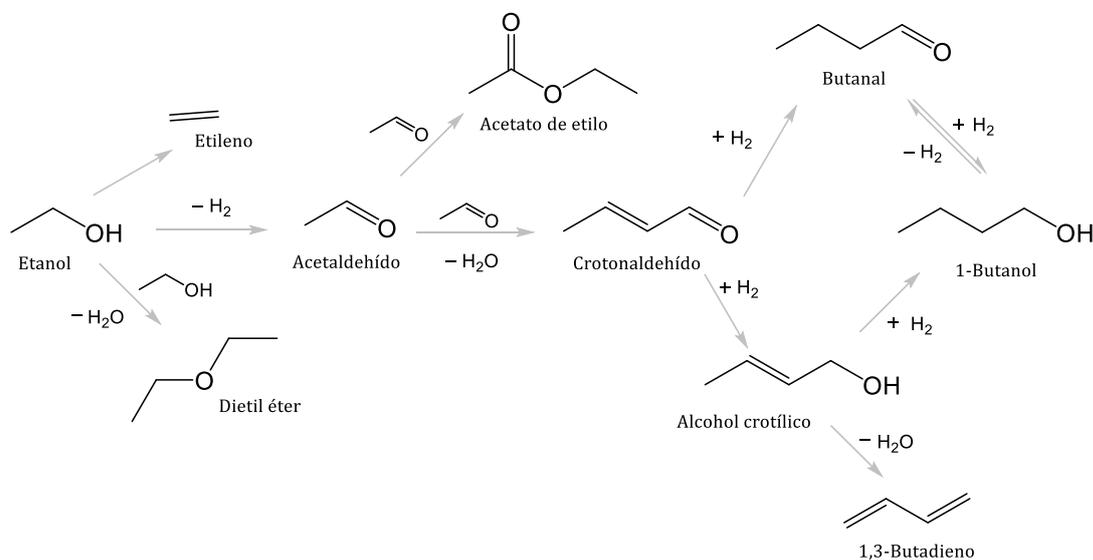


Figura 1.6 Esquema de reacción de condensación de etanol en fase gaseosa

El 1-butanol presenta varias ventajas, referentes a su uso como combustible líquido o aditivo de gasolina, con respecto al etanol de partida. Entre ellas, se encuentra el mayor carácter hidrofóbico del 1-butanol, densidad energética más alta, menor energía de vaporización y menores problemas de corrosión en los motores de combustión.^[54] Por tanto, se considera como uno de los biocombustibles más prometedores del futuro. Además, tiene numerosas aplicaciones en el ámbito industrial, ya sea de forma directa o como precursor químico. Así, el 1-butanol es ampliamente utilizado en la síntesis de acrilato de butilo y metacrilato en EE.UU., que posteriormente se usan en la industria de polímeros, pinturas y textil. Sin embargo, en la UE, el uso principal del 1-butanol es como disolvente en la fabricación de pinturas, recubrimientos, resinas, ceras, y en la industria farmacéutica. También se utiliza en la producción de acetato de butilo, glicol butil éter, ácido acrílico y ésteres acrílicos, etc.^[55] Debido a todas las aplicaciones que presenta el 1-butanol en el sector industrial y energético, su obtención a partir del etanol se presenta como una vía muy interesante (desde el punto de vista de rentabilidad económica, medioambiental y de valorización de las elevadas cantidades de bioetanol generadas) para la producción de numerosos bioproductos y combustibles alternativos.

Como consecuencia del auge del petróleo, fundamentalmente a principios del pasado siglo XX, la obtención de 1-butanol y otros alcoholes partiendo de etanol se dejó de lado, para pasar a

ser producidos mediante procesos petroquímicos. De este modo, actualmente, la ruta principal de producción de 1-butanol es a partir de butanal que, a su vez, se produce mediante hidroformilación de propileno o proceso Oxo. Aparte de la obtención de 1-butanol mediante etanol, también existen otras alternativas al proceso Oxo. Así, una pequeña parte del 1-butanol producido en EE.UU. se obtiene a partir de etileno mediante la reacción de aumento de cadena de Ziegler-Natta. Otro proceso comercial, descubierto en 1861 por Pasteur, es la fermentación ABE (acetona, butanol, etanol) de biomasa del maíz utilizando *Clostridium acetobutylicum*. La Figura 1.7 muestra un esquema resumido de este proceso. Otra ruta fermentativa, basada en monóxido de carbono, que se encuentra actualmente en fase de estudio emplea *Butyribacterium metholotropicum*. Sin embargo, estos procesos fermentativos, especialmente el último, se caracterizan por los bajos rendimientos obtenidos hacia 1-butanol. Por este motivo, la vía catalítica se presenta como la mejor opción para producir 1-butanol a partir de etanol.

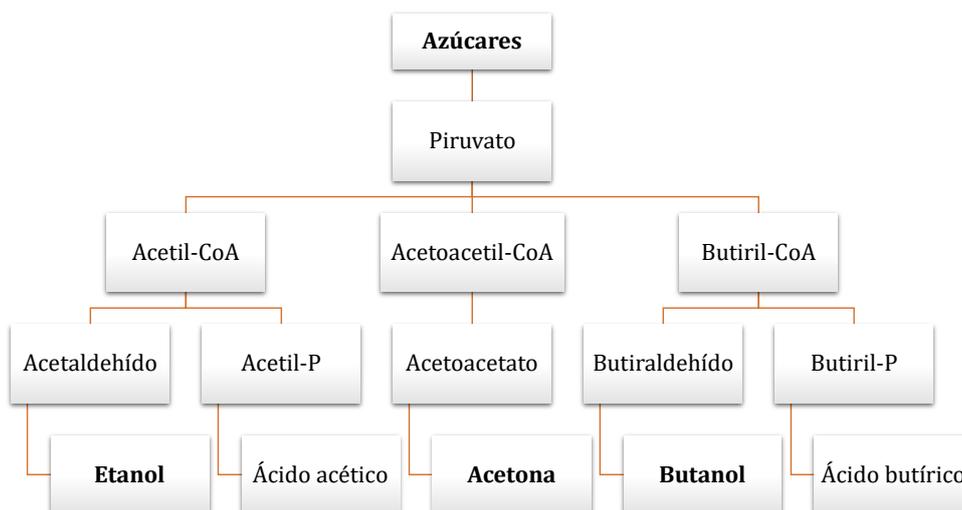


Figura 1.7 Esquema de reacción de la fermentación de azúcares para producir diferentes moléculas plataforma

Aunque, a lo largo de los años, se han utilizado diferentes tipos de procesos basados en catálisis homogénea utilizando, por ejemplo, sales alcalinas metálicas o complejos metálicos, los procesos catalíticos heterogéneos se consideran como la mejor solución. Esto se debe a las desventajas que implica el uso de catálisis homogénea como, por ejemplo, la discontinuidad de la producción y los problemas medioambientales que puede generar el uso de bases fuertes solubles y disolventes orgánicos. Dentro de los procesos catalíticos heterogéneos, destacan los llevados a cabo en fase gaseosa a presiones próximas a la atmosférica, debido a que permiten trabajar en un intervalo de temperatura más amplio, y un mejor análisis cinético cuando se

pretende estudiar cómo afectan a la actividad catalítica las modificaciones realizadas a los materiales. Se ha investigado el uso de diferentes catalizadores con propiedades ácido-básicas, pudiendo diferenciar los siguientes grupos: (i) óxido de magnesio, y óxido de magnesio introduciendo diferentes metales básicos (calcio, bario) o metales de transición (zinc, cerio, circonio, plomo, estaño) en su estructura; (ii) zeolitas mono- y bimetálicas; (iii) óxido de circonio, y óxido de circonio dopado con sodio; (iv) óxidos mixtos de magnesio y aluminio obtenidos a partir de hidrotalcitas sin dopar, y dopados con hierro; (v) hidroxiapatitas, hidroxiapatitas modificadas con estroncio, calcio y vanadio; (vi) metales preciosos (rutenio, rodio, paladio, platino, oro, plata) y de transición (níquel, cobalto, cobre) soportados sobre diferentes tipos de óxidos.^[54]

A pesar de que se han realizado numerosos trabajos utilizando una gran variedad de catalizadores, la temática sigue en auge. Así, en los últimos diez años, el número de publicaciones que tratan sobre el tema aumentó en más de un 72 %, desde 432 en 2007 a casi 750 en 2017, según datos recogidos de las bases de datos oficiales (Web of Science). Esto es debido al elevado interés que tiene el desarrollo de los procesos de valorización de etanol, como consecuencia del continuo aumento de los niveles de producción de bioetanol, unido a factores que influyen sobre el rendimiento a 1-butanol que precisan ser estudiados en más detalle. Entre los nichos de estudio, se encuentran: (i) la mejora de los catalizadores, en relación a las propiedades ácido-básicas sobre la etapa de condensación aldólica y estabilidad catalítica, y al efecto de la adición de fases metálicas que favorezcan las etapas de hidrogenación/deshidrogenación; (ii) la influencia de la alimentación de hidrógeno sobre las etapas de hidrogenación y estabilidad catalítica; (iii) el efecto de la presencia de agua en el medio de reacción. En el apartado 1.4, relativo a la catálisis en los procesos de valorización de etanol y acetona, se trata en detalle el rol de cada uno de los componentes (fase ácido-básica o metálica) en las diferentes reacciones que se dan lugar en el proceso de valorización de etanol hacia 1-butanol.

1.3.3.2. ACETONA

La acetona se conoce desde hace siglos, habiendo sido observada por primera vez alrededor de 1595, a partir de la destilación del acetato de plomo (II). Durante el siglo XIX y hasta la I Guerra Mundial, la acetona se obtuvo, principalmente, mediante destilación de acetatos metálicos y madera, pirolisis de ácido cítrico, destilación seca de acetato de calcio y del ácido piroleñoso. Sin embargo, posteriormente, todos estos métodos de producción fueron reemplazados por métodos basados en fermentación de carbohidratos, como la fermentación ABE. No obstante,

estos procesos fermentativos se volvieron no competitivos a partir de la década de 1960, debido a la irrupción de otras alternativas más favorables desde el punto de vista económico, basadas en el petróleo, que se han mantenido hasta la actualidad.^[56] Así, alrededor del 85 % de la acetona producida a nivel mundial (más de 7 mil millones de toneladas anuales) se obtiene a partir del hidroperóxido de cumeno, como subproducto en la síntesis del fenol, conociéndose este método como proceso de oxidación del cumeno o proceso Hock. Otros métodos de obtención de acetona, que también se consideran actualmente importantes, son la deshidrogenación de isopropanol, especialmente en la UE y EE.UU., y la oxidación catalítica de propeno, en Japón.^[57] Sin embargo, debido a la necesidad actual de sustituir el empleo del petróleo como materia prima, la producción de acetona a partir de la fermentación de biomasa (aunque actualmente sea una opción minoritaria) se considera como una alternativa de futuro. Es por ello que este proceso sigue siendo objeto de estudio, con el fin de optimizar las levaduras y condiciones de operación para mejorar su productividad.^[58]

La acetona se considera como un producto de alto interés industrial por su elevado valor como disolvente o precursor de plásticos (bisfenol A, metacrilato) y fibras, medicamentos, etc. Debido a la gran variedad de sus usos en distintos sectores industriales, como la construcción, la fabricación de automóviles o la microtecnología, el consumo de acetona es uno de los indicadores del grado de desarrollo e industrialización de un país. La acetona tiene un uso industrial directo, como consecuencia de su alta volatilidad y escasa toxicidad, que lo sitúan como uno de los disolventes en la industria química y de fabricación de pinturas. No obstante, su empleo directo supone menos del 20 % del consumo global, siendo la mayor parte de la acetona utilizada como precursor químico. Entre las posibles reacciones de valorización de la acetona destaca la condensación.

Las reacciones de condensación de acetona, ya sea consigo misma o con otras especies químicas, genera moléculas de mayor tamaño. La acetona presenta una alta capacidad de condensación, debido a la elevada acidez de los dos hidrógenos enlazados al carbono alfa (contiguo al grupo carbonilo), proporcionando a la molécula una reactividad destacada. Esta elevada actividad permite que la reacción de condensación se produzca en presencia de una gran variedad de reactivos, utilizando distintos catalizadores y dentro de un amplio intervalo de temperaturas, que incluye procesos en fase líquida y gaseosa. La etapa de desarrollo en la que se encuentran cada uno de estos procesos difiere de unos a otros. Así, algunos de ellos están actualmente implantados a nivel industrial, mientras que otros aún se encuentran en fase de investigación. No obstante, el interés de estos nuevos procesos es muy elevado debido a que se presentan como alternativas a los procesos tradicionales, principalmente, petroquímicos.

La condensación de acetona con furfural o 5-hidroximetilfurfural, se posiciona como una de las alternativas de mayor proyección para la producción de diésel renovable, utilizando residuos de biomasa lignocelulósica como fuente de materia prima. Una parte de este proceso, correspondiente a la condensación de acetona con furfural, se muestra en la Figura 1.8. El proceso completo consiste en una fase de hidrólisis y deshidratación que permite obtener los aldehídos, seguida de la condensación de estos con acetona, y posterior hidrogenación completa de los aductos de condensación formados, obteniendo, en última instancia, alcanos lineales (ocho a quince átomos de carbono) que se encuentran en el intervalo óptimo del diésel de origen fósil.^[59] El grado de extensión en el que se lleva a cabo la condensación influye de manera directa sobre la calidad del conjunto de productos finales, siendo de mayor calidad cuanta mayor longitud de cadena de átomos de carbono tengan los alcanos finales, y más estrecho sea el intervalo de átomos de carbono. Este proceso se lleva a cabo en fase líquida, por lo general en disolvente acuoso y bajo condiciones de presión y temperatura suaves, no suponiendo un alto coste energético. En la actualidad, se encuentra en fase investigación y optimización, siendo un tema de especial interés durante los últimos años. El principal problema que se encuentra es la falta de un catalizador que aúne actividad y estabilidad como para poder implementar el proceso a escala industrial. Aunque los catalizadores homogéneos como el hidróxido de sodio y de potasio (bases fuertes) permiten obtener buenos resultados, su empleo ha sido descartado debido a los problemas de operación y medioambientales que conlleva el uso de la catálisis homogénea. Así, actualmente, se están utilizando distintos catalizadores heterogéneos de naturaleza básica como, por ejemplo, los óxidos mixtos de magnesio y circonio, que parecen lograr resultados prometedores.^[60]

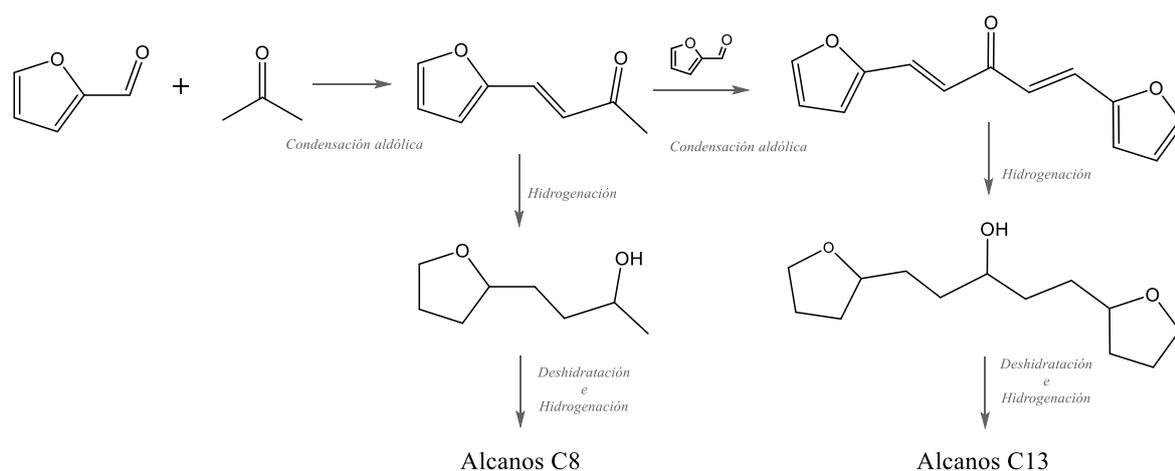


Figura 1.8 Esquema de la reacción de condensación de furfural y acetona, y su posterior hidrogenación para obtener alcanos lineales de entre 8 y 13 carbonos

Otra reacción de condensación importante, llevada a cabo en fase líquida, que involucra a la acetona es la condensación de acetona y citral. El esquema de reacción se muestra en la Figura 1.9.

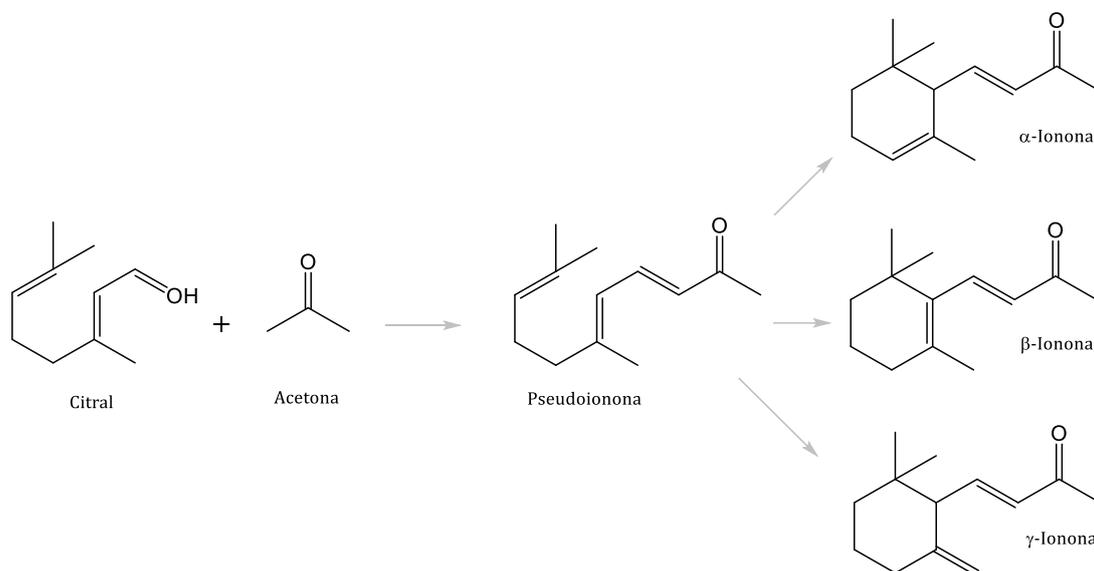


Figura 1.9 Esquema de condensación aldólica de citral y acetona

Mediante este proceso, se obtiene una especie química intermedia (pseudoionona) que experimenta una rápida ciclación, produciendo las iononas, compuestos que presentan un elevado interés como principios activos en la industria farmacéutica y cosmética, así como precursor de la vitamina A.^[61] A escala industrial, las iononas se obtienen mediante extracción a partir del aceite de algunas plantas, o por condensación de acetona y citral utilizando catálisis homogénea, principalmente hidróxido de sodio y/o potasio. Hoy en día, se está investigando en el desarrollo de procesos catalíticos heterogéneos, optimizando el proceso desde los puntos de vista económico y de sostenibilidad medioambiental. De este modo, se han utilizado diferentes catalizadores ácido-básicos, mostrando buena actividad en el proceso. No obstante, lograr selectividades satisfactorias hacia pseudoiononas es difícil, como consecuencia de la relevancia que presenta la reacción lateral de autocondensación de acetona.^[62] Por consiguiente, las selectividades logradas con zeolitas y aluminofosfatos son muy bajas. Sin embargo, el uso de óxidos mixtos de magnesio y aluminio, e hidrotalcitas rehidratadas han permitido alcanzar selectividades mucho mayores.^[63]

La autocondensación de acetona se corresponde con la opción de condensación de acetona que mayor variedad de compuestos produce. Este proceso tiene como ventaja el amplio intervalo de condiciones de reacción, así como la cantidad de reacciones individuales presentes que aumentan la versatilidad de este proceso, debido a la capacidad de obtención de uno u otro

producto. El esquema general de autocondensación de acetona, incorporando también etapas adicionales de hidrogenación, se muestra en la Figura 1.10.

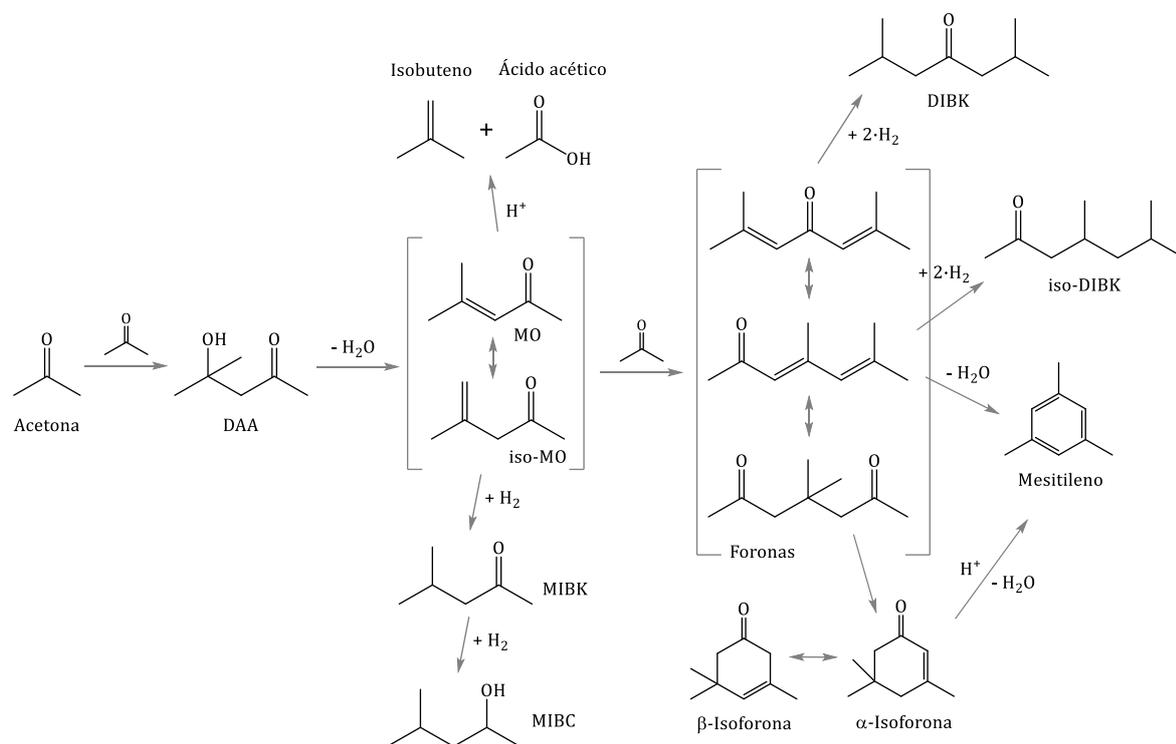


Figura 1.10 Esquema de autocondensación e hidrogenación de acetona. DAA: alcohol de diacetona; MO: óxido de mesitilo; MIBK: metil isobutil cetona; MIBC: metil isobutil carbinol; DIBK: diisobutil cetona

Los tres principales puntos de interés de esta reacción, cuando se lleva a cabo en fase líquida, son la producción de: (i) alcohol de diacetona; (ii) óxido de mesitilo; (iii) metil isobutil cetona, MIBK. Entre las aplicaciones que tiene el alcohol de diacetona, destaca su uso como disolvente en pinturas acrílicas y vinílicas. El óxido de mesitilo se utiliza como agente de extracción y en la producción de plásticos, pinturas y fármacos. La hidrogenación del óxido de mesitilo, permite obtener el MIBK que, probablemente, es el producto más interesante de estos tres, debido a sus diferentes aplicaciones, como, por ejemplo, agente extractante para metales preciosos, en la producción de antiozonizantes para vehículos y disolventes en numerosas lacas y polímeros, y en la industria farmacéutica. Si, además, se hidrogena el grupo cetona del MIBK, se obtiene el metil isobutil carbinol, MIBC, con aplicaciones como disolvente en la industria. Existen procesos catalíticos homogéneos completamente desarrollados e implantados a escala industrial para la obtención de estos productos mediante autocondensación de acetona, empleando bases fuertes, produciéndose conjuntamente isopropanol, ácido acético y buteno como subproductos.^[64]

A alta temperatura de reacción, en fase gaseosa, la condensación no se detiene en la formación de dímeros, sino que continúa dando lugar a la obtención de trímeros lineales y cíclicos, como las foronas, isoforonas y mesitileno. Entre estos productos, las isoforonas son los compuestos más interesantes en el ámbito industrial, como consecuencia de sus excelentes propiedades como disolvente en pinturas y lacas; y debido también a su alta reactividad, tiene importantes aplicaciones como precursor químico en la síntesis de numerosos compuestos, como, por ejemplo, aromatizantes alimenticios. El mesitileno se utiliza como antioxidante y estabilizador térmico de polímeros, y en la producción de reguladores del crecimiento vegetal.^[65] Una aplicación potencial del mesitileno sería como aditivo de gasolina, puesto que presenta un número de octano elevado, 154, lo que permitiría mejorar las propiedades antidetonantes de la gasolina. Más aún, no presenta en su estructura átomos de oxígeno, por lo que no generaría los problemas de corrosión que causan otros aditivos de carácter renovable que se emplean en la actualidad, como, por ejemplo, el etanol.

Cuando la autocondensación de acetona se combina con etapas de hidrogenación operando bajo condiciones de alta temperatura, se forman compuestos saturados a partir de las foronas; entre los que destaca la diisobutil cetona, DIBK, y su isómero. Ambos compuestos, son similares en propiedades y, por ello, suelen utilizarse conjuntamente como disolventes en recubrimientos. Debido a las normativas (cada vez más restrictivas) en cuanto al uso de compuestos orgánicos volátiles, COVs, el uso del DIBK se está imponiendo en el campo de los disolventes, con respecto a otras moléculas de cetonas más pequeñas, como consecuencia de su menor volatilidad. También se utiliza como precursor químico para la obtención del diisobutil carbinol, DIBC, mediante hidrogenación del grupo carbonilo, siendo empleado como disolvente en recubrimientos y en la fabricación de peróxidos.^[66]

El principal inconveniente de llevar a cabo la condensación en fase gaseosa es la dificultad a la hora de dirigir la selectividad hacia uno u otro compuesto, debido a las numerosas reacciones en serie y paralelo que se pueden dar lugar, algo que complica el análisis de los factores que influyen sobre las variaciones en la actividad catalítica. A lo largo de los últimos años, se ha tratado de mejorar el conocimiento acerca del mecanismo de reacción, con la finalidad de optimizar los catalizadores y condiciones de operación para dificultar la aparición de reacciones laterales que generen subproductos. De la misma manera que en el resto de condensaciones, los óxidos básicos presentan una actividad adecuada. Sin embargo, el problema más relevante es que no son lo suficientemente selectivos hacia los productos de interés, dando lugar a la formación, principalmente, de óxido de mesitilo. Por esto, se han llevado a cabo diferentes estudios basados en la modificación de la superficie de óxidos mixtos

de magnesio y circonio, y de soportarlos sobre diferentes materiales carbonosos, que muestran la mejora de la selectividad hacia isoforonas y mesitileno.^[67,68]

No obstante, a pesar de los estudios realizados hasta día de hoy en el campo de la autocondensación de acetona, aún se precisa de más investigación para poder desarrollar estos procesos e implantarlos a escala industrial. Así, entre otras cosas, se necesita ampliar el conocimiento sobre los factores que influyen en la estabilidad de los catalizadores, y las causas de su desactivación. También se precisa profundizar en el empleo de nuevos materiales y optimización de condiciones de operación que permitan mejorar la selectividad hacia determinadas especies químicas, como, por ejemplo, mesitileno o, mediante combinación de condensación e hidrogenación en una sola etapa, MIBK y DIBK.

El gran interés por este tipo de reacciones se ve reflejado en una tasa de publicación prácticamente constante en los últimos 15 años, con un número de entre 120 y 180 artículos anuales en el periodo 2004 - 2017.

1.4. CATÁLISIS EN LOS PROCESOS DE VALORIZACIÓN DE ETANOL Y ACETONA

En el anterior apartado se presentó el elevado interés que suscita la valorización de etanol y acetona. Sin embargo, aunque se hayan expuesto diferentes procesos (posibles tipos de reacciones, haciendo hincapié en las condensaciones; condiciones de operación; catalizadores empleados; etc.) a través de los que se pueden obtener productos de valor añadido partiendo de ambas moléculas como reactivos, no se ha profundizado en las etapas de los mecanismos de reacción, ni en los requisitos de química superficial que deben cumplir los catalizadores para favorecer cada una las reacciones individuales. Esta última idea, es el propósito del presente apartado, en el que se trata de exponer los diferentes tipos de reacciones individuales que se pueden dar lugar en los procesos de valorización de etanol y acetona, haciendo especial énfasis al empleo de la catálisis heterogénea ácido-básica y bifuncional, que es la que se ha utilizado en la presente tesis doctoral.

Cabe aclarar que se enfoca la valorización de etanol y acetona como procesos basados en la condensación aldólica, en los que cada una de las moléculas es el único reactivo en sus correspondientes reacciones. Es decir, no se considera la valorización de estas moléculas combinada con ninguna otra. Aunque algunas de las siguientes reacciones individuales no

ocurren en el caso de la valorización de acetona, se exponen de manera genérica como pasos comunes en procesos similares, pero introduciendo, cuando es necesario, matices particulares para el caso del etanol y/o acetona.

1.4.1. CONDENSACIÓN ALDÓLICA

La condensación aldólica es una reacción de la química orgánica en la que dos moléculas que poseen un grupo carbonilo (aldehídos o cetonas) reaccionan para formar una especie química (β -hidroxialdehído o β -hidroxicetona, respectivamente) denominada "aldol", seguida de una deshidratación para dar lugar a un compuesto α,β -insaturado (aldehído o cetona). Por tanto, la reacción de condensación aldólica consta de dos partes diferenciadas: (i) formación del aldol, generalmente llamada aldolización; y (ii) deshidratación del aldol formado para generar el correspondiente producto α,β -insaturado. En la Figura 1.11 se muestra de manera simplificada, y a modo de ejemplo, la reacción de condensación aldólica, considerando como reactivo la acetona.

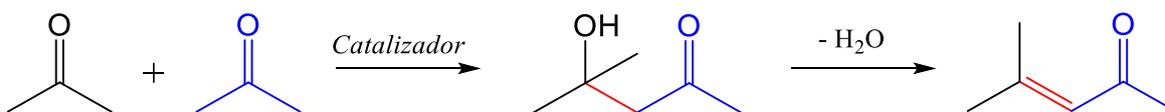


Figura 1.11 Esquema general de la reacción de condensación aldólica

La reacción de condensación aldólica se puede llevar a cabo mediante catálisis básica o ácida, a través de intermedios enolato o enol, respectivamente. La etapa de aldolización consta a su vez de tres sub-etapas: (i) formación del enolato o enol, dependiendo del tipo de catálisis aplicada; (ii) ataque nucleofílico del enolato o enol sobre el grupo carbonilo de la segunda molécula. En esta sub-etapa es en la que se produce la formación del enlace carbono-carbono entre el carbono α del enolato o enol y el carbonilo de la segunda molécula; y (iii) protonación del intermedio formado en la sub-etapa previa. Cada una de estas sub-etapas de la aldolización se esquematiza en la Figura 1.12, utilizando catálisis básica.

El problema de trabajar con catalizadores heterogéneos muy básicos radica en la dificultad para llevar a cabo la última etapa de protonación, debido a que el catalizador no es capaz de devolver el protón (que sustrajo en la etapa de formación del enolato) a la molécula. Sin embargo, este problema no ocurre con la catálisis básica homogénea, porque la fuente de protones es el agua presente en el medio de reacción; de ahí que se hayan podido utilizar bases

muy fuertes (como hidróxido de sodio y de potasio) con resultados satisfactorios. Más aún, se ha comprobado que los catalizadores heterogéneos básicos que presentan un mejor comportamiento son aquéllos que disponen de una cierta acidez. En concreto, los centros activos formados por pares ácido-base. Esta mejora es debida a la presencia de los centros ácidos que facilitan la formación del enolato y su estabilización, considerada como la sub-etapa cinética determinante de la condensación aldólica.^[69] Sin embargo, la presencia de centros ácidos tiene inconvenientes, ya que, al estabilizar las moléculas sobre la superficie catalítica, promueve la formación de oligómeros y productos de elevado peso molecular (conocidos como “coque”) que provocan la desactivación del catalizador, como consecuencia del bloqueo parcial o total de los centros activos.^[70]

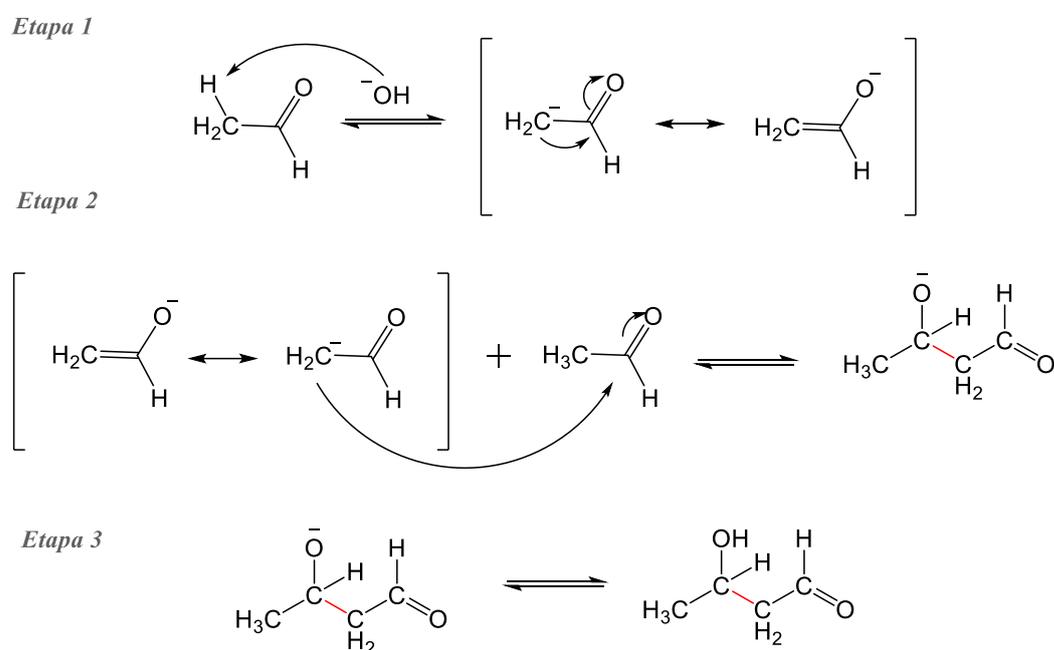


Figura 1.12 Etapas del mecanismo de condensación aldólica. Etapa 1: formación del enolato; Etapa 2: ataque nucleofílico del enolato sobre el carbonilo; Etapa 3: protonación

Una vez que se ha formado el aldol, se produce la deshidratación del mismo, que se lleva a cabo mediante un mecanismo de eliminación E_1 en medio básico, eliminándose el hidrógeno del carbono α y dando lugar al enolato correspondiente que expulsa el grupo saliente hidroxilo. En medio ácido dicha eliminación ocurre a través del mecanismo E_1 o E_2 , protonándose el grupo alcohol que se expulsa como molécula de agua. La etapa de deshidratación se presenta en la Figura 1.13.

Cabe mencionar que durante la autocondensación de acetona (Figura 1.10), en el caso particular del paso de óxido de mesitilo a foronas, una de las foronas formadas (en concreto la que presenta dos grupos carbonilo) no se obtiene por aumento de la longitud de la cadena de carbonos mediante una reacción de condensación aldólica, sino a través de una adición de Michael de acetona y óxido de mesitilo. Posteriormente, se produce una ciclación de esta forona, mediante una adición intramolecular 1,6 de Michael, dando lugar a la α -isoforona.

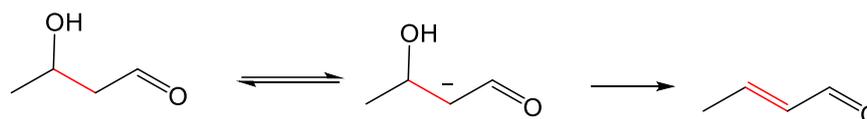


Figura 1.13 Etapa final del mecanismo de condensación aldólica: deshidratación del aldol

1.4.2. DESHIDROGENACIÓN DE ALCOHOLES

Como se ha presentado previamente, la condensación aldólica ocurre entre dos moléculas de acetaldehído o cetonas. Por tanto, en el caso específico del proceso de condensación de etanol, previo a la condensación aldólica, se precisa la deshidrogenación de este alcohol a su aldehído correspondiente. Es decir, el etanol necesita deshidrogenarse a acetaldehído para proseguir con la reacción de condensación aldólica.

En catálisis ácido-básica heterogénea, la deshidrogenación del alcohol se produce sobre los centros activos de tipo par ácido-base de la superficie catalítica. Así, en el caso de los óxidos básicos, el centro ácido (correspondiente al metal alcalino) enlaza con el oxígeno del grupo hidroxilo del alcohol, estabilizando la molécula. Mientras, el grupo básico contiguo (correspondiente al oxígeno del óxido básico) enlaza con el hidrógeno del grupo hidroxilo del alcohol, y abstrae el protón, generando una especie alcóxido unida al centro ácido. Por último, otro centro básico contiguo abstrae el hidrógeno ácido del carbono α del alcohol inicial, dando lugar al aldehído que, posteriormente, puede continuar con la reacción de condensación aldólica, o desorberse hacia la fase gaseosa.^[69]

El principal inconveniente que tiene la deshidrogenación mediante catálisis ácido-básica se debe a que la energía de activación del proceso de deshidrogenación es superior a la del de condensación aldólica, que se lleva a cabo, incluso, a temperatura ambiente. Esto hace que, en el caso concreto de la condensación de etanol, para el proceso completo se requieran temperaturas de trabajo más altas (a partir de 200-250 °C) con el fin de favorecer la primera etapa de deshidrogenación de etanol a acetaldehído.^[47] Sin embargo, la incorporación de una fase metálica (metal precioso o de transición en su forma reducida, generalmente en forma de

nanopartículas) sobre el material ácido-básico permitiría obtener un catalizador bifuncional que, promoviese esta primera etapa del proceso completo. La deshidrogenación de alcoholes catalizada por centros metálicos presenta una energía de activación mucho menor permitiría operar el proceso completo a temperaturas más suaves, con el correspondiente menor coste energético, satisfaciendo en mayor grado los principios de la “química sostenible” o “química verde”. No obstante, posiblemente, el mayor inconveniente de esta estrategia es que, de la misma manera que se favorecería la deshidrogenación de etanol, también lo haría la de otros alcoholes intermedios (alcohol crofílico) y el producto deseado, 1-butanol. Entre los metales que promueven la deshidrogenación, destacan el cobre y la plata.^[71]

1.4.3. HIDROGENACIÓN

En el proceso de condensación de etanol, una vez que se forma la especie química α,β -insaturada (crotonaldehído) son necesarias dos etapas adicionales de hidrogenación hasta dar lugar al 1-butanol. Sin embargo, aunque ambas etapas sean de hidrogenación, se corresponden con hidrogenaciones de insaturaciones de distinta naturaleza, siendo una de ellas correspondiente a la hidrogenación de un grupo carbonilo, $C=O$, y la otra de un doble enlace, $C=C$. Por tanto, los mecanismos por los que se llevan a cabo las etapas de hidrogenación, pueden variar en función de la insaturación. Así, la hidrogenación del $C=O$ se puede producir mediante dos mecanismos diferentes: (i) transferencia de hidrógeno en superficie, y (ii) reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV). Sin embargo, la hidrogenación del $C=C$ sólo se puede llevar a cabo mediante transferencia de hidrógeno en superficie.

Las etapas de hidrogenación son muy importantes en el proceso, no sólo para alcanzar rendimientos altos hacia el producto deseado, sino también, en términos de estabilidad catalítica. Esto es debido a que, si las hidrogenaciones no son favorecidas, y/o su cinética es lenta, se facilita que ocurran reacciones laterales, disminuyendo la selectividad hacia el producto deseado. Además, en concreto, la hidrogenación del grupo $C=O$, impide que las moléculas sigan condensando, dando lugar a oligómeros que, en última instancia, desactivan el catalizador por bloqueo de los centros activos.

1.4.3.1. REDUCCIÓN DE MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY

La reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley permite llevar a cabo la reducción del $C=O$ de un aldehído o cetona, actuando como fuente de hidrógeno un alcohol. En catálisis homogénea se emplea como catalizador un alcóxido de aluminio. Sin embargo, en catálisis heterogénea

ácido-básica la reacción es catalizada por un centro ácido débil de Lewis (por ejemplo, el catión Mg^{2+} cuando se utiliza óxido de magnesio como catalizador) al que se enlaza la especie insaturada mediante el oxígeno del grupo C=O. Al mismo tiempo, la molécula alcohol, se adsorbe no disociativamente sobre un par ácido-base contiguo ($Mg^{2+}-O^{2-}$, siguiendo con el ejemplo del óxido de magnesio como catalizador) que lo estabiliza. Posteriormente, se produce la interacción del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo del alcohol con el oxígeno del grupo carbonilo del aldehído o cetona, y se da lugar la transferencia de ese átomo de hidrógeno de una a otra molécula, produciéndose la reducción del C=O. Mientras, el alcohol se transforma en su aldehído correspondiente.^[72]

En el caso concreto de la condensación de etanol, la hidrogenación del C=O del crotonaldehído (o butanal) se puede llevar a cabo mediante la reducción de MPV, en la que la fuente de hidrógeno es, principalmente, etanol. Como subproducto, se obtendría acetaldehído, que serviría como reactivo en la etapa de condensación aldólica. Sin embargo, en la autocondensación de acetona, este mecanismo de hidrogenación no se puede producir porque no se alimenta conjuntamente ningún alcohol que pueda actuar como fuente de hidrógeno.

1.4.3.2. REDUCCIÓN MEDIANTE TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO EN SUPERFICIE

En el proceso de condensación de etanol utilizando catálisis heterogénea ácido-básica, el hidrógeno liberado en la primera etapa (deshidrogenación de etanol a acetaldehído) se queda adsorbido sobre los oxígenos básicos del material pudiendo moverse a través de la superficie.^[73] Esta movilidad sería similar a la que pueden experimentar los protones a través de una red de moléculas con puentes de hidrógeno, conocido como mecanismo Grotthuss. Estos hidrógenos pueden recombinarse y desorberse del material hacia la fase gaseosa como hidrógeno molecular, o pueden interactuar con moléculas insaturadas dando lugar a la hidrogenación de las insaturaciones C=C y/o C=O.

Sin embargo, este mecanismo de hidrogenación de las insaturaciones no es todo lo eficaz que se quisiera. Por ello, una de las estrategias que permitiría mejorar la hidrogenación de ambas insaturaciones sería la de utilizar un catalizador bifuncional (como en el caso de la mejora de la etapa de deshidrogenación) y aporte de hidrógeno molecular al medio de reacción. La presencia de la fase metálica daría lugar a la activación de las moléculas de hidrógeno alimentadas, generando átomos de hidrógeno que, se propagarían al soporte ácido-básico de la fase metálica (componente ácido-básica del catalizador) mediante *spillover* que, junto con la movilidad tipo Grotthuss, permitiría a los átomos de hidrógeno llegar hasta los centros activos ácido-básicos en los que se encuentran estabilizadas las moléculas insaturadas y, producir, en

última instancia, la hidrogenación de las insaturaciones C=C y/o C=O. También se podría dar el caso en el que las moléculas insaturadas se desorbiesen de la fase ácido-básica hacia la fase gaseosa y, volviesen a adsorberse sobre la fase metálica, produciéndose la hidrogenación de C=C y/o C=O sobre esta fase. Para ello, el metal soportado sobre la componente ácido-básica del catalizador debe presentar un buen comportamiento favoreciendo las hidrogenaciones, principalmente de C=C que es la insaturación más difícil de llevarse a cabo, ya que la hidrogenación de C=O se puede producir por la reducción de MPV. Entre los metales que promueven las hidrogenaciones de tipo C=C y C=O destacan los metales nobles, como platino, paladio y rutenio; y el níquel.^[74]

En el proceso de valorización de acetona combinando autocondensación e hidrogenación, el único modo de producir la hidrogenación de las moléculas insaturadas es utilizando catalizadores bifuncionales junto con alimentación de hidrógeno molecular.

1.4.4. REACCIONES LATERALES NO DESEADAS

En el caso de la condensación de etanol utilizando catálisis heterogénea ácido-básica, existen otras reacciones competitivas con respecto a la primera etapa de deshidrogenación de etanol. Una de estas reacciones laterales no deseadas es la deshidratación de etanol a etileno (en general, deshidratación de alcoholes a olefinas) que se puede llevar a cabo mediante los dos mecanismos de eliminación, E₁ y E₂. Mientras que el mecanismo E₁ se produce a través de una especie intermedia alcóxido (en el caso particular del etanol, etóxido), la deshidratación mediante E₂ se lleva a cabo en una única etapa. Así, el mecanismo E₁ es catalizado por pares ácido-base, en los que el centro ácido es un ácido débil de Lewis y el centro básico es una base fuerte de Brønsted como, por ejemplo, los pares Mg²⁺-O²⁻ en el óxido de magnesio. Este mecanismo de eliminación también puede ser catalizado por centros básicos fuertes formados por aniones, O²⁻, aislados. Por otro lado, el mecanismo de deshidratación E₂, es catalizado por pares ácido-base, en los que los centros ácido de Lewis y básico de Brønsted presentan fuerza similar, como, por ejemplo, los pares Al³⁺-O²⁻ en el óxido de aluminio.^[69] La deshidratación de alcohol a olefina es también el último paso en el mecanismo de formación de 1,3-butadieno mediante condensación de etanol. En esta etapa se produce la deshidratación del alcohol crofílico, dando lugar al 1,3-butadieno, perjudicando el rendimiento hacia 1-butanol, producido por hidrogenación del alcohol crofílico.

La formación de éteres a partir de alcoholes (dietiléter en el caso concreto de etanol) es un mecanismo bimolecular entre dos moléculas de alcoholes, que se da lugar mediante deshidratación y acoplamiento. La reacción se lleva a cabo entre una molécula de alcohol

adsorbida a través del grupo hidroxilo sobre un centro ácido fuerte de Lewis, o grupo ácido OH, y una especie alcóxido generada sobre un centro básico de Brønsted adyacente. La energía de activación de la deshidratación de alcoholes hacia éteres es menor que la de deshidratación hacia olefinas. Sin embargo, en muchos casos, la selectividad hacia olefinas es superior debido a que el mecanismo es unimolecular, a diferencia del de formación de éteres. Es decir, en el caso de la eterificación se requiere que se den las condiciones propicias de dos moléculas adsorbidas sobre centros activos contiguos que, también, catalizan reacciones competitivas, como la condensación aldólica. Además, las reacciones de deshidratación presentan energías de activación altas, haciendo que se dificulte aún más la formación de éteres y olefinas.^[69] Por este motivo, es interesante tratar de operar a temperaturas suaves para minimizar la selectividad hacia olefinas y éteres, aparte de las razones adicionales referentes a la optimización energética y mayor sostenibilidad del proceso de valorización, expuestas previamente en el sub-apartado de deshidrogenación.

Otras reacciones laterales que se pueden producir en el proceso de condensación de etanol parten del acetaldehído. Así, en presencia de un catalizador ácido-básico, se puede dar lugar la dismutación (reacción redox de una misma especie química) del acetaldehído mediante un mecanismo tipo Tishchenko.^[75] A través de esta reacción del acetaldehído se forma el acetato de etilo. Esta reacción de esterificación se lleva a cabo mediante una especie química intermedia de tipo acilo. El acetato de etilo, se produce a través de un ataque nucleofílico del oxígeno básico del intermedio acilo sobre el carbono electrofílico del grupo carbonilo de una de molécula de acetaldehído adsorbida en un centro activo contiguo.

Cuando se utilizan catalizadores bifuncionales en la condensación de etanol, la presencia de la fase metálica tiene por objetivo mejorar la etapa de deshidrogenación y activar la molécula de hidrógeno con el fin de mejorar, también, las etapas de hidrogenación. Sin embargo, las partículas metálicas también pueden favorecer las reacciones de condensación aldólica y esterificación, aunque a niveles poco importantes en el conjunto del proceso.^[75] Por otro lado, algunos metales pueden promover la reacción de decarbonilación del acetaldehído, generando metano y monóxido de carbono.^[76] El principal problema de esta reacción lateral es que, en el caso de algunos metales (por ejemplo, platino) el monóxido de carbono presenta una quimisorción con una elevada barrera energética de desorción, lo que conlleva al envenenamiento y desactivación de las partículas metálicas. Más aún, es posible que parte del monóxido de carbono quimisorbido sobre la fase metálica reaccione con el agua presente en el medio de reacción (formada en la etapa de condensación aldólica o en las deshidrataciones laterales) dando lugar a dióxido de carbono e hidrógeno molecular, según la reacción de desplazamiento de gas de agua, más comúnmente conocida por su nombre en inglés: *water-gas*

shift reaction (WGS). No obstante, la alimentación de hidrógeno molecular al medio de reacción dificultaría la formación de esta reacción.

Cabe destacar también que, en el proceso de condensación de etanol, la presencia de agua en el medio de reacción formada en la etapa de condensación aldólica (o en deshidrataciones laterales) tiene un efecto negativo sobre el proceso, debido a que el agua favorece la ruptura de los enlaces carbono-carbono.^[77] Esto es debido a que aldehídos se pueden transformar en carboxilatos en presencia de agua. Sin embargo, estos carboxilatos son inestables y se rompen generando dióxido de carbono y la molécula correspondiente al aldehído inicial a partir del que se formó el carboxilato.

En el proceso de autocondensación de acetona se produce una reacción lateral que, partiendo del óxido de mesitilo, da lugar a la formación de ácido acético e isobuteno. Esta reacción se lleva a cabo mediante una escisión β y, recientemente, se ha comprobado, utilizando aluminosilicatos como catalizadores, que se produce a través de dos mecanismos diferentes.^[78] En el primero de ellos, el menos probable, interfiere la presencia de agua en la escisión β , mientras que el segundo ocurre mediante un mecanismo radicalario catalizado en medio ácido.

1.5. DESAFÍOS EN EL DESARROLLO DE PROCESOS CATALÍCOS

Tal y como se ha expuesto en los apartados anteriores, existen numerosas razones, tanto socioeconómicas como de carácter medioambiental, que impulsan el desarrollo de procesos alternativos, utilizando materias primas renovables. En paralelo, el desarrollo sostenible implica mejorar los procesos actuales, avanzando hacia procesos más eficientes, desde el punto de vista energético y material. En ambos casos, los procesos catalíticos juegan un papel principal, cuya optimización es aún, en muchos casos, un gran reto. Este desafío implica una serie de retos comunes, independientes del proceso a implementar, relacionados con la actividad (conversión y selectividad) y estabilidad catalíticas.

1.5.1. ACTIVIDAD CATALÍCA

Una de los mayores requerimientos de los procesos catalíticos es que presenten una actividad óptima, implicando simultáneamente una elevada conversión y la máxima selectividad posible hacia el producto deseado. Si bien existen materiales de preparación sencilla que pueden presentar una cierta actividad para muchos procesos, en la mayor parte de los casos estos

materiales han de ser modificados para optimizar sus propiedades. Ello requiere un estudio profundo de sus propiedades morfológicas y su impacto en el rendimiento de reacción en función de diferentes condiciones de operación (temperatura, presión, posibles disolventes, etc.). Abre, por tanto, un extenso campo de estudio que debe estar basado en los principios de la química verde, buscando trabajar a bajas temperaturas, evitando elevadas presiones y utilizando disolventes no nocivos para el medio ambiente. A todo ello hay que añadir una variable no menos importante: el diseño del reactor, parámetro que condiciona el tipo de catalizador, su conformación y, finalmente, su actividad.

Sin olvidar que la finalidad es poder implantar estos sistemas a escala industrial, es innegable que, en muchos casos, aún es necesario un desarrollo de investigación básica, a nivel de laboratorio, que proporcione el conocimiento necesario acerca de los parámetros relacionados con cada proceso y la influencia de los mismos en la actividad catalítica. El correcto conocimiento de estos parámetros condiciona el éxito en su escalado a niveles superiores.

1.5.2. ESTABILIDAD CATALÍTICA

La elección de un catalizador óptimo, no sólo viene determinada por su actividad catalítica, sino que, está también condicionada por su estabilidad. Es decir, los catalizadores han de mostrar rendimientos satisfactorios, pero al mismo tiempo tienen que ser estables con el tiempo para que sean viables desde el punto de vista operativo. Así, si un catalizador presenta una excelente estabilidad en reacción, aunque esté formado por materiales poco abundantes en la naturaleza o metales preciosos que encarezcan el material, su uso puede ser factible desde el punto de vista económico. Una elevada estabilidad releva a un segundo plano la premisa de utilizar materiales abundantes en el medio natural, abriendo el mercado a la utilización de metales preciosos, por ejemplo.

Al igual que en los estudios referentes a la actividad, la estabilidad de los catalizadores ha de ser correctamente estudiada en pequeña escala, antes de que el proceso sea escalado a niveles superiores. Ello requiere someter a los materiales a elevados tiempos de reacción, analizando si las condiciones óptimas de actividad coinciden con las de estabilidad o si hay que identificar un punto de equilibrio o compromiso. Además, estos estudios son importantes a la hora de determinar las causas de desactivación, que pueden promover modificaciones en las condiciones de reacción iniciales. Así, por ejemplo, si se determina que un exceso de condensados puede condicionar la estabilidad del material por adsorción permanente, se puede valorar la opción de llevar a cabo la reacción bajo atmósfera reductora, modificando el proceso inicial por razones de estabilidad.

1.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] International Energy Agency, *World energy balances: Overview 2017*.
- [2] U.S. Energy Information Administration, *International Energy Outlook 2017*.
- [3] BP plc, *Statistical Review of World Energy*, June 2017.
- [4] Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital, *La Energía en España 2016*, Gobierno de España.
- [5] International Energy Agency, *Renewables information: Overview 2017*.
- [6] R.L. Hirsch, R. Bezdek, R. Wendling, *Peaking of world oil production: impacts, mitigation & risk management*, National Energy Technology Laboratory, U.S. Department of Energy, 2005.
- [7] International Energy Agency, *CO₂ emissions from fuel combustion: Overview 2017*.
- [8] International Energy Agency, *CO₂ emissions from fuel combustion: Highlights 2017*.
- [9] T. Herzog, *World Greenhouse Gas Emissions in 2005*, World Resources Institute, 2009.
- [10] Comisión Europea, *Preparación de la aplicación del Protocolo de Kioto*, Comunicación de la Comisión al Consejo y al Parlamento Europeo, 19 de mayo de 1999.
- [11] Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), *Enmienda de Doha al Protocolo de Kyoto*, <https://unfccc.int/process/the-kyoto-protocol/the-doha-amendment> (Fecha acceso: mayo 2018).
- [12] Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), *Acuerdo de París*, <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement> (Fecha acceso: mayo 2018).
- [13] Eurostat, *Smarter, greener, more inclusive? Indicators to Support the Europe 2020 Strategy*, 2016.
- [14] European Commission, *2030 climate & energy framework*, https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_en (Fecha acceso: mayo 2018).
- [15] Diario Oficial de la Unión Europea, *Directiva (UE) 2015/1513 del Parlamento Europeo y del Consejo*, 9 de septiembre de 2015.

- [16] (a) Boletín Oficial del Estado, *Real Decreto 1085/2015*, Ministerio de Industria, Energía y Turismo, 5 de diciembre de 2015; (b) Boletín Oficial del Estado, *Real Decreto 235/2018*, Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital, 1 de mayo de 2018.
- [17] Eurostat, *Energy production and imports*, June 2017, http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Energy_production_and_imports (Fecha acceso: mayo 2018).
- [18] P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, *Shale gas revolution: an opportunity for the production of biobased chemicals?*, *Angewandte Chemistry International Edition* 52 (2013) 11980-11987.
- [19] World Energy Council, *World Energy Resources, Bioenergy*, 2016.
- [20] H. Zoebelin, *Dictionary of renewable resources*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [21] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering*, *Chemical Reviews* 106 (2006) 4044-4098.
- [22] World Bioenergy Association, *WBA Global Bioenergy Statistics 2017*.
- [23] G. Centi, P. Lanzafame, S. Perathnoer, *Analysis of the alternative routes in the catalytic transformation of lignocellulosic materials*, *Catalysis Today* 167 (2011) 14-30.
- [24] B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm. *Biorefineries – Industrial process and products: Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH-Wiley, Nueva Jersey, 2006.
- [25] U. Corato, I. Bari, E. Viola, M. Pugliese, *Assessing the main opportunities of integrated biorefining from agrobioenergy co/by-products and agroindustrial residues into high-value added products associated to some emerging markets: A review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 88 (2018) 326-346.
- [26] Comisión Europea, *Plan de acción sobre la biomasa*, Comunicado de la Comisión Europea, 7 de diciembre de 2005, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex:52005DC0628> (Fecha acceso: mayo 2018).
- [27] 109th Congress Public Law, *Public Utility Regulatory Policies Act (PURPA)*, U.S. Government Printing Office, 1978.
- [28] 106th Congress Public Law, *Sustainable Fuels and Chemicals Act (SFCA)*, U.S. Government Printing Office, 1999.
- [29] Agricultural Risk Protection Act, *Biomass Research and Development Act (BRDA)*, U.S. Department of the Agriculture, 2000.

- [30] 109th Congress Public Law, *Energy Policy Act (EPA)*, U.S. Government Printing Office, 2005.
- [31] A. Corma, S. Iborra, A. Velti, *Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals*, *Chemical Reviews* 107 (2008) 143-151.
- [32] S. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, N. Murali, *Biorefineries: current status, challenges and future direction*, *Energy & Fuels* 20 (2006) 1727-1737.
- [33] P.M. Visakh, S. Thomas, L.A. Pothan., *Fully green bionanocomposites*, In: *A handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis, Degradation and Applications*, Editors: S.K. Sharma, A. Mudhoo, RSC Publishing, 2011.
- [34] U. Biermann, S. Fürmeier, J.O. Metzger, *New chemistry of oils and fats*, In: *Oleochemical Manufacture and Applications*, Editors: F. Gunstone, R.J. Hamilton, CRC Press, 2001.
- [35] S.H. Mood, A.H. Golfeshan, M. Tabatabaei, G.S. Jouzani, G.H. Najafi, M. Gholami, *Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 (2013) 77-93.
- [36] A. Pandey. *Handbook of Plant-Based Biofuels*, CRC Press, 2008.
- [37] T. Werpy, G. Pedersen. *Top value added chemicals from biomass Volume I*, U.S. Department of Energy, 2005.
- [38] Renewable Fuels Association <http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/> (Fecha Acceso: mayo 2018)
- [39] I.I. Moiseev, *Green chemistry in the bulk chemical industries*, *Kinetics and Catalysis* 52 (2011) 337-347.
- [40] C.P. Rodrigues, P.C. Zonetti, C.G. Silva, A.B. Gaspar, L.G. Appel, *Chemicals from ethanol – the acetone one-pot synthesis*, *Applied Catalysis A, General* 458 (2013) 111-118.
- [41] M. Benito, J.L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, L. Daza, *Bio-ethanol steam reforming: insights on the mechanism for hydrogen production*, *Journal of Power Sources* 151 (2005) 11-17.
- [42] A. Nieto-Márquez, D. Sánchez, A. Miranda-Dahl, F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, J.L. Valverde, *Autothermal reforming and water-gas shift double bed reactor for H₂ production from ethanol*, *Chemical Engineering and Processing* 74 (2013) 14-18.
- [43] M. León, E. Díaz, S. Ordóñez, *Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites*, *Catalysis Today* 164 (2011) 436-442.

- [44] W.R. True, *Global ethylene production continues in advance in 2009*, Oil Gas Journal 108 (2010) 34-44.
- [45] A.G. Gayubo, A. Alonso, B. Valle, A.T. Aguayo, J. Bilbao, *Selective production of olefins from bioethanol on HZSM-5 zeolyte catalysts treated with NaOH*, Applied Catalysis B, Environmental 97 (2010) 299-306.
- [46] C. Angelici, B.M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijninx, *Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals*, ChemSusChem 6 (2013) 1595-1614.
- [47] J.T. Kozłowski, R.J. Davis, *Heterogeneous catalysts for the Guerbet coupling of alcohols*, ACS Catalysis 3 (2013) 1588-1600
- [48] C. Angelici, E.Z.V. Marjolein, B.M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijninx, *Effect of preparation method and CuO promotion in the conversion of ethanol into 1,3-butadiene over SiO₂-MgO catalysts*, ChemSusChem 7 (2014) 2505-2515.
- [49] C. Angelici, F. Meirer, M.J. Eerden, H.L. Schaik, A. Goryachev, J.P. Hofmann, E.J.M. Hensen, B.M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijninx, *Ex situ and operando studies on the role of copper in Cu-promoted SiO₂-MgO catalysts for the Lebedev ethanol-to-butadiene process*, ACS Catalysis 5 (2015) 6005-6015.
- [50] C.R. Ho, S. Shylesh, A.T. Bell, *Mechanism and kinetics of ethanol coupling to butanol over hydroxyapatite*, ACS Catalysis 6 (2016) 939-948.
- [51] S. Hanspal, Z.D. Young, H. Shou, R.J. Davis, *Multiproduct steady-state isotopic transient kinetic analysis of the ethanol coupling reaction over hydroxyapatite and magnesia*, ACS Catalysis 5 (2015) 1737-1746.
- [52] S. Hanspal, Z.D. Young, J.T. Prillaman, R.J. Davis, *Influence of surface acid and base sites on the Guerbet coupling of ethanol to butanol over metal phosphate catalysts*, Journal of Catalysis 352 (2017) 182-190.
- [53] T. Moteki, D.W. Flaherty, *Mechanistic insight to C-C bond formation and predictive models for cascade reactions among alcohols on Ca and Sr hydroxyapatites*, ACS Catalysis 6 (2016) 4170-4183.
- [54] X. Wu, G. Fang, Y. Tong, D. Jiang, Z. Liang, W. Leng, L. Liu, P. Tu, H. Wang, J. Ni, X. Li, *Catalytic upgrading of ethanol to n-butanol: progress in catalyst development*, ChemSusChem 11 (2018) 71-85.

- [55] E. Billig, *Butyl Alcohols*, In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-VCH, 2001.
- [56] W. L. Howard, *Acetone*, In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-VCH, 2011.
- [57] S. Sifniades, A.B. Levy, H. Bahl, *Acetone*, In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2011.
- [58] F. Moradi, H. Amiri, S. Soleimanian-Zad, M.R. Ehsani, K. Karimi, *Improvement of acetone, butanol and ethanol production from rice Straw by acid and alkaline pretreatment*, *Fuel* 112 (2013) 8-13.
- [59] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Liquid-phase catalytic processing of biomass derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals*, *Angewandte Chemical International Edition* 46 (2007) 7164-7183.
- [60] 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.
- [61] J.C.A.A. Roelofs, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Condensation of citral and ketones using activated hydrotalcite catalysts*, *Catalysis Letters* 71 (2001) 91-94.
- [62] J.C.A.A. Roelofs, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Base-catalyzed condensation of citral and acetone at low temperature using modified hydrotalcite catalysts*, *Catalysis Today* 60 (2000) 297-303.
- [63] V.K. Díez, J.I. Di Cosimo, C.R. Apesteguía, *Study of the citral/acetone reaction on Mg_yAlO_x oxides: effect of the chemical composition on catalysts activity, selectivity and stability*, *Applied Catalysis A, General* 345 (2008) 143-151.
- [64] A.A. Nikolopoulos, B.W. Jang, J.J. Spivey, *Acetone condensation and selective hydrogenation to MIBK on Pd and Pt hydrotalcite-derived Mg-Al mixed oxide catalysts*, *Applied Catalysis A, General* 296 (2005) 128-136.
- [65] H.W. Earhart, A.P. Komin, *Polymethylbenzenes*, In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-VCH, 2000.
- [66] Y.-L. Hwang, T.C. Bedard, *Ketones*, In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-VCH, 2001.

- [67] M. León, L. Faba, E. Díaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, *Consequences of MgO activation procedures on its catalytic performance for acetone self-condensation*, Applied Catalysis B, Environmental 147 (2014) 796-804.
- [68] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides*, Applied Catalysis B: Environmental 113-114 (2013) 387-395.
- [69] J.I. Di Cosimo, C.R. Apesteguía, M.J.L. Ginés, E. Iglesia, *Structural requirements and reaction pathways in condensation reactions of alcohols on Mg_yAlO_x catalysts*, Journal of Catalysis 190 (2000) 261-275.
- [70] M. Guisnet, P. Magnoux, *Coking and deactivation of zeolites: Influence of the Pore Structure*, Applied Catalysis 54 (1989) 1-27.
- [71] W. Dai, L. Ren, In: *Handbook of heterogeneous catalysis*, Editors: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weikamp, Wiley-VCH, 2008, Volume 7, 3259-3262.
- [72] J.J. Ramos, V.K. Diez, C.A. Ferretti, P.A. Torresi, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *Gas-phase reduction of cyclic and acyclic α,β -unsaturated ketones by hydrogen transfer on MgO. Effect of the ketone structure*, Catalysis Today 172 (2011) 41-47.
- [73] G.C. Bond, *Metal-catalysed reactions of hydrocarbons*, In: *Fundamental and Applied Catalysis Series*, Editors: M. V. Twigg, M. S. Spencer, Springer, 2005, p. 135.
- [74] H.U. Blaser, A. Schnyder, H. Steiner, F. Rössler, P. Baumeister, In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Editors: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weikamp, Wiley-VCH, 2008, Volume 7, p. 3286.
- [75] M.E. Sad, M. Neurock, E. Iglesia, *Formation of C-C and C-O bonds and oxygen removal in reactions of alkanediols, alkanols and alkanals on copper catalysts*, Journal of the American Chemical Society 133 (2011) 20384-20398.
- [76] E.I. Gürbüz, D. D. Hibbitts, E. Iglesia, *Kinetic and mechanistic assessment of alkanol/alkanal decarbonylation and deoxygenation pathways on metal catalysts*, Journal of the American Science Society 137 (2015) 11984-11995.
- [77] M. Dömök, M. Tóth, J. Raskó, A. Erdőhelyi, *Adsorption and reactions of ethanol and ethanol-water mixture on alumina-supported Pt catalysts*, Applied Catalysis B, Environmental 69 (2007) 262-272

- [78] S. Herrmann, E. Iglesia, *Selective conversion of acetone to isobutene and acetic acid on aluminosilicates: kinetic coupling between acid-catalyzed and radical mediated pathway*, Journal of Catalysis 360 (2018) 66-80.

2. Objetivos

Esta Tesis se contextualiza en el desarrollo de procesos de revalorización de biomasa para la obtención de productos químicos y biocombustibles que puedan reducir la dependencia de los combustibles fósiles. En este marco, el trabajo se ha centrado en el estudio de dos moléculas plataforma: el etanol y la acetona. Con ello, el objetivo principal se define como el estudio de actividad y estabilidad de diferentes catalizadores heterogéneos para dos procesos de valorización de derivados de biomasa: por un lado, la condensación de etanol en fase gaseosa; y, por otro lado, la autocondensación de acetona en fase gaseosa. Este objetivo general se desglosa en los siguientes objetivos concretos, diferenciados para el etanol y acetona:

ETANOL

- *Estudio de la desactivación catalítica en la condensación de etanol*

Este objetivo inicial pretende analizar la estabilidad de óxidos mixtos en la reacción de condensación de etanol en fase gaseosa. Se define el 1-butanol como el producto de mayor interés en esta reacción, analizando la evolución de su productividad en función de diferentes condiciones de operación. El estudio simultáneo de la fase gaseosa y la superficie sólida tendrán como finalidad la determinación de los parámetros que más influyen en la estabilidad de los materiales y el análisis de las causas de la desactivación, con el fin de proponer mejoras que serán abordadas en los objetivos posteriores. Este objetivo se desarrolla en el capítulo 4.

- *Optimización del rendimiento a 1-butanol en la condensación de etanol*

El objetivo de este segundo bloque se centra en la mejora del rendimiento a 1-butanol mediante la optimización de cada una de las etapas involucradas en el proceso. Para ello, los óxidos mixtos servirán de soporte a diferentes nanopartículas metálicas, cuya actividad en las etapas de deshidrogenación e hidrogenación se evaluará en función de diferentes parámetros de operación. Se pretende mantener la actividad en la condensación propia del óxido mixto original, minimizando la carga metálica y maximizando su dispersión. Para completar este objetivo, se analizará el efecto del aporte de H₂ al medio de reacción sobre las etapas de

hidrogenación (dos últimas del proceso) y sobre el control de la reacción, previniendo condensaciones sucesivas. Este objetivo es desarrollado en los capítulos 5 y 6.

ACETONA

- *Estudio de la estabilidad catalítica en la condensación de acetona*

En paralelo con lo abordado en el estudio de la valorización de etanol, el primer objetivo de la segunda parte se refiere al estudio de desactivación catalítica de los óxidos mixtos en la autocondensación de acetona. Partiendo de un material de actividad conocida, se pretende determinar las causas que provocan la pérdida de actividad con el tiempo en función de las condiciones de reacción. Los datos obtenidos en este estudio (abordado en el capítulo 7) servirán de punto de partida para el desarrollo de los objetivos posteriores.

- *Optimización del rendimiento a MIBK y DIBK mediante condensación-hidrogenación*

Para llevar a cabo este objetivo, se combinarán condiciones de condensación e hidrogenación, lo que requiere el desarrollo de materiales que incorporen una fase metálica reducida y la alimentación de H₂ al medio. De acuerdo a las conclusiones del objetivo anterior, estas modificaciones en el procedimiento tendrán también un efecto positivo en la estabilidad catalítica, minimizando la adsorción de compuestos condensados. Los resultados del desarrollo de este punto se abordan en el capítulo 8.

- *Estudio de la obtención de mesitileno*

Con el objetivo de mejorar la selectividad de la autocondensación de acetona, la reacción se aborda desde un nuevo punto de vista: incorporación de la catálisis ácida utilizando diferentes aluminosilicatos. La finalidad es aumentar la selectividad hacia las etapas de deshidrociclación y deshidratación de foronas e isoforonas, respectivamente. Se considera también la alimentación de H₂ al medio de reacción para evaluar su influencia sobre la desactivación. Este objetivo, desarrollado en el capítulo 9, se completa con un estudio de dos lechos, combinando catálisis básica y ácida, con la finalidad de maximizar, tanto la condensación (favorecida mediante catálisis básica), como las ciclaciones (ácidas).

3. Metodología experimental

En este capítulo se especifican los procedimientos experimentales utilizados a lo largo del trabajo. Los datos particulares que pudieran diferir del procedimiento estándar, se detallan en cada capítulo experimental.

- **Materiales.** Gran parte de la experimentación se llevó a cabo utilizando óxidos mixtos preparados en el laboratorio. Además de estos materiales, también se han utilizado óxidos metálicos y aluminosilicatos. En estos casos se parte del material comercial, sometiénolos únicamente a un procedimiento de activación. Todos estos procedimientos, así como los correspondientes para sintetizar los materiales bifuncionales (fases metálicas soportadas sobre los materiales anteriormente mencionados) se detallan en esta parte del capítulo.
- **Caracterización de materiales.** Se han utilizado diferentes técnicas para la identificación de las propiedades morfológicas y físico-químicas de los diferentes catalizadores, obteniendo información muy útil para la determinación de mecanismos de reacción y análisis del comportamiento catalítico, tanto en términos de actividad (conversión y selectividad) como de estabilidad. En esta parte del capítulo se detallan los fundamentos de las técnicas y los procedimientos utilizados para obtener los resultados que se presentan en cada uno de los capítulos de resultados experimentales.
- **Reacciones experimentales.** Se ha trabajado en todo momento en un reactor continuo de lecho fijo, utilizando diferentes condiciones en función de la reacción a estudiar. En este apartado, se indican también los procedimientos de análisis de la evolución de las reacciones, tanto en fase gaseosa (cromatografía de gases) como en la superficie sólida (espectroscopía DRIFT).

3.1. MATERIALES

3.1.1. ÓXIDOS MIXTOS: Mg-Zr y Mg-Al

El estudio de las reacciones de condensación de acetona y etanol en fase gaseosa se ha llevado a cabo principalmente utilizando óxidos mixtos de diferentes metales de transición, en

concreto, MgO-ZrO₂ y MgO-Al₂O₃. Estos materiales han sido elegidos dada la bibliografía preexistente en la que se demuestra una elevada actividad para reacciones de condensación de derivados de biomasa.^[1-3] Si bien es cierto que la práctica totalidad de estas referencias aluden a reacciones en fase líquida, los mecanismos de condensación y los centros activos necesarios son análogos en ambas fases, por lo que se puede presuponer que también serán materiales óptimos para las reacciones propuestas en esta Tesis. En ambos casos, la preparación de los catalizadores se llevó a cabo en el laboratorio, siguiendo el procedimiento detallado a continuación.

Síntesis del MgO-ZrO₂

El procedimiento de síntesis de este material se basó en la técnica sólido-gel propuesta inicialmente por Aramendía *et al.*,^[4] y optimizada en trabajos anteriores de este grupo de investigación.^[3] Los reactivos empleados para la preparación fueron:

- Nitrato de magnesio, Mg(NO₃)₂ · 6 H₂O
- Oxinitrato de circonio, ZrO(NO₃)₂
- NaOH

A continuación, se detalla el procedimiento utilizado indicando las cantidades necesarias para la preparación de un litro de suspensión. Cabe indicar que, para evitar posibles alteraciones en la preparación que pudieran afectar a los estudios experimentales, este volumen de preparación se fue adaptando según las necesidades de material, de cara a plantear todos los estudios involucrados en cada capítulo referidos a un único *batch* de preparación, garantizando así la máxima homogeneidad en el material.

En un litro de agua desionizada se disuelven 50.9 g del nitrato de magnesio y 4.04 de oxinitrato de circonio, obteniendo así un material con una relación Mg/Zr = 4. 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 24 h a 80 °C para ser posteriormente filtrado y lavado sucesivas veces con agua desionizada para eliminar los iones Na⁺ que puedan haber quedado sobre la superficie del gel. El gel se seca a 110 °C durante 24 h para, finalmente, ser tratado en flujo de helio con una rampa de temperatura de 5 °C·min⁻¹ hasta alcanzar los 600 °C, que se mantienen durante otras 3 h.

El óxido obtenido, tamizado en un tamaño de partícula homogéneo entre 250 y 355 μm, fue utilizado en los ensayos de reacción bajo la denominación de Mg-Zr.

Síntesis del 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.^[5] Los reactivos empleados para la preparación de las muestras fueron los siguientes:

- Nitrato de magnesio, Mg(NO₃)₂ · 6 H₂O
- Nitrato de aluminio Al(NO₃)₃ · 9 H₂O
- K₂CO₃
- NaOH

Al igual que en el caso anterior, el volumen de preparación se adaptó al necesario para garantizar disponer de suficiente material para completar un ciclo de experimentos con el mismo *batch* de catalizador y así evitar posibles variaciones asociadas al material. Sobre un litro de disolución acuosa 0.2 M de K₂CO₃ (sal necesaria para introducir el anión interlamilar que favorecerá la estructura) se fueron añadiendo gota a gota 150 mL de la disolución 1 M 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 1.6 M. 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 dejó envejecer a 80 °C durante 24 h, en un baño con una leve agitación. El sólido se recuperó por centrifugación y se lavó con agua desionizada hasta recuperar el pH neutro, con la finalidad de eliminar posibles restos de sales, y la humedad se eliminó manteniendo el sólido en estufa, a 110 °C, durante 24 h. La hidrotalcita así obtenida se sometió a un proceso de calcinación en flujo de aire, con una rampa de 5 °C·min hasta llegar 700 °C, temperatura que se mantuvo constante durante 5 h, para garantizar la calcinación completa y homogénea de la muestra.

El óxido obtenido, tamizado igualmente entre 250 y 355 µm se utilizó en los ensayos de reacción, cuyos resultados serán identificados como Mg-Al.

3.1.2. CATALIZADORES BIFUNCIONALES SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS MIXTOS

Tal y como se explicará pormenorizadamente en cada uno de los capítulos experimentales, uno de los principales pilares de este trabajo es el estudio de las reacciones de deshidrogenación e hidrogenación, presuponiendo que una elevada actividad en estas etapas estará directamente ligada a una mejora sustancial en los procesos estudiados y favorecerá la obtención de los productos deseados: 1-butanol para el caso de la valorización de etanol; y MIBK y DIBK en la

valorización de acetona. Estas reacciones se ven facilitadas por la presencia de fases metálicas reducidas, en forma de nanopartículas. Por ello, se estudiará el comportamiento de diferentes metales nobles y de transición (paladio, rutenio, cobalto, níquel y cobre), todos ellos escogidos en función de sus propiedades deshidrogenantes y/o hidrogenantes, tal y como se especifica en cada capítulo.

En todos los casos, se ha utilizado el óxido mixto Mg-Al como soporte, material escogido tras los estudios comparativos de óxidos mixtos. La preparación se ha llevado a cabo mediante impregnación incipiente o impregnación seca, utilizando en todos los casos el precursor metálico en forma de nitrato. En concreto, estos precursores fueron:

- Nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- Nitrato de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- Nitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- Nitrosil nitrato de rutenio, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y$, $x+y = 3$, 1.5 % peso Ru
- Tetraaminodinitrato de paladio (II), $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$

El método de impregnación seca permite tener la certeza de que todo el material que se pone en contacto con la superficie del sólido queda impregnado sobre la misma (volumen de disolución precursora igual al volumen de poro disponible), de forma que se pueda afirmar que la concentración de metal que se quiere introducir (1 % peso) es realmente introducida y dispersa lo más homogéneamente posible sobre la superficie del soporte. Por lo tanto, la viabilidad de esta técnica está condicionada por las propiedades morfológicas del material soporte.

Para comenzar la impregnación se ha de calcular el volumen de poros disponible en la masa de soporte que se va a impregnar (resultado obtenido tras la caracterización por fisisorción de nitrógeno). Ese será el volumen de disolución que hay que preparar, en el que se disolverá la cantidad de sal precursora necesaria para garantizar que contiene la concentración de metal deseada. Debe recalarse en este punto que no se han observado problemas de saturación de la disolución precursora, principal limitación a la hora de aplicar esta técnica cuando el volumen disponible es muy bajo y se necesita una elevada concentración de la sal. La disolución precursora se impregna gota a gota sobre el óxido, manteniendo una continua mezcla para favorecer una impregnación lo más homogénea posible.

Una vez impregnado el soporte con la sal, el material se somete a un tratamiento térmico en flujo de aire, con una temperatura creciente entre 20 y 700 °C, aplicando una rampa de temperatura de 5 °C·min⁻¹ y manteniendo la temperatura superior durante 5 h. Tras la calcinación, el material se reduce, haciendo pasar una corriente de H₂ en Ar (10 % volumen)

con un flujo total de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Se fija una rampa de temperatura análoga a la del tratamiento térmico, acondicionando la temperatura máxima a la temperatura de reducción de cada metal. Es decir, se ha de realizar un estudio previo de reducción de los materiales (TPR), siguiendo el procedimiento detallado en el apartado de caracterización de materiales. De acuerdo a los resultados experimentales, la temperatura de reducción se fijó en $350 \text{ }^\circ\text{C}$ para Pd/Mg-Al, $450 \text{ }^\circ\text{C}$ para Ru/Mg-Al, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ para Ni/Mg-Al y Co/Mg-Al y $400 \text{ }^\circ\text{C}$ para Cu/Mg-Al. Los materiales reducidos se tamizaron en el mismo intervalo que los óxidos mixtos originales ($250 - 355 \mu\text{m}$) para evitar influencia del tamaño del catalizador sobre los resultados experimentales.

3.1.3. CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS

En el estudio de la valorización de etanol se han utilizado, con diferentes finalidades, dos óxidos metálicos: titania y sílica. El primero de los óxidos se propone como alternativa al uso de óxidos mixtos, de acuerdo con su buen comportamiento mostrado en la reacción de condensación,^[6] evaluando también su viabilidad como soporte para fases metálicas. En el caso de la sílica, la ausencia de centros ácidos y básicos de este material justifica su utilización como soporte inerte a la hora de discernir el papel del soporte y los metales en las reacciones de condensación. La información más detallada, así como los resultados de reacción se muestran en los capítulos 5 y 6, respectivamente.

En el caso del TiO_2 , se utilizó como material de base el catalizador comercial denominado "P25", con una composición teórica de, aproximadamente, 25 % de fase rutilo y un 75 % de anatasa (la actividad de la fase anatasa es sensiblemente mayor que la del rutilo). Además de estudiar su actividad catalítica en su forma comercial, se propone una modificación estructural, con la intención de aumentar tanto su superficie específica como la proporción de centros ácidos y básicos, presuponiendo un aumento en su actividad catalítica. Esta modificación se ha propuesto previamente en la literatura, observándose un aumento en la actividad del material.^[7,8]

La modificación del catalizador (identificado como "mTiO₂") se llevó a cabo por un procedimiento de impregnación húmeda. Así, 3 g de TiO_2 (P25) se suspendieron en 20 mL de agua desionizada, suspensión a la que se añadió, gota a gota, 6 mL de isopropóxido de titanio (IV). La suspensión se mantuvo en continua agitación durante 8 h a una temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo tras el cual se produce el envejecimiento, manteniendo la misma temperatura durante 48 h, en ausencia de agitación. Posteriormente, el material se secó a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h, para finalizar un tratamiento térmico en flujo de aire con un incremento de temperatura de

5 °C·min⁻¹ hasta alcanzar los 500 °C, temperatura que se mantuvo durante 2 h. Finalmente, el sólido se tamizó (250 – 355 µm) para tener una distribución de partícula homogénea.

El catalizador bifuncional de nanopartículas de oro soportadas sobre titania modificada (identificada como “Au/mTiO₂”) se preparó mediante el método de deposición-precipitación con urea (DPU) método optimizado en la literatura.^[9] Con la finalidad de obtener un 1.5 % peso en oro, 0.3 g de soporte se suspendieron en 5.5 mL de una disolución 4.2·10⁻³ M del precursor de oro, HAuCl₄ · 3 H₂O. La suspensión se mantuvo en agitación y protegida de la luz durante 24 h, con una temperatura de 85 °C. El material se centrifugó y se lavó hasta alcanzar pH neutro, momento tras el cual se secó y trató a 500 °C en flujo de aire durante 2 h. Finalmente, la reducción de las nanopartículas de oro se obtuvo con un proceso de reducción a 300 °C, temperatura mantenida durante 2 h.

En el caso del SiO₂, se utilizó el material comercial como soporte para preparar los catalizadores bifuncionales 1 % peso Cu/SiO₂ y 1.5 % peso Au/SiO₂. En el caso del material de cobre se preparó siguiendo la misma metodología expuesta anteriormente para la preparación del Cu/Mg-Al. De igual forma, la metodología previamente explicada para el Au/mTiO₂ se aplicó en la preparación del Au/SiO₂.

El TiO₂ se ha utilizado también para evaluar su actividad en la condensación-hidrogenación de acetona. En este caso, la actividad del material comercial correspondiente a la fase de anatasa pura se ha comparado con los correspondientes materiales bifuncionales de Pt y Ni preparados en el laboratorio según el procedimiento que se indica a continuación y que se detalla en el capítulo 8 de este documento.

Ambos materiales se obtuvieron mediante impregnación seca (gota a gota) a partir de los correspondientes precursores nitratos, con la finalidad de sintetizar materiales con un 1.5 % peso de metal. De acuerdo con este procedimiento, una masa de 2 g de anatasa se impregnó gota a gota (40 µL) con 1.15 mL de una disolución al 5 % peso en tetraaminodinitrato de platino (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂) o al 11.6 % peso de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O), para obtener los correspondientes catalizadores de Pt/TiO₂ o Ni/TiO₂, respectivamente. El material resultante se secó durante 24 h a 110 °C. Posteriormente, se aplicó un tratamiento térmico en flujo de aire, desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 450 °C, con una rampa de 5 °C·min⁻¹. Dicha temperatura se mantuvo durante 3 h. Para garantizar la reducción completa de ambos metales, se realizó una reducción en una corriente con un 10 % volumen de H₂/Ar, alcanzando una temperatura de 400 °C, condiciones mantenidas durante 1 h. Como en casos anteriores, la preparación finalizó con el tamizado del sólido obtenido, garantizando una distribución de tamaño de partícula controlada entre los 250 y 355 µm.

3.1.4. ALUMINOSILICATOS

En el capítulo 9 se aborda el estudio de la condensación de acetona dirigida hacia la obtención de aromáticos. Para llevar a cabo esta reacción, se plantea el uso de diferentes aluminosilicatos, de forma que se combine su acidez con una ventaja añadida dada su estructura ordenada. Esta estructura confiere una selectividad no sólo reactiva, sino también en términos de tamiz molecular, pretendiendo identificarse la morfología necesaria para favorecer la selectividad hacia el mesitileno.

De acuerdo con estas premisas, se han seleccionado tres materiales comerciales, dos microporosos (zeolitas BEA y MFI) y uno mesoporoso (H-Al-MCM-41). En todos los casos, sólo ha sido necesario llevar a cabo un proceso de activación, con la finalidad de eliminar cationes que puedan estar soportados sobre sus centros ácidos, pasivando su actividad. Esta activación consiste en un proceso en flujo de aire, con una rampa de temperatura de $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, desde temperatura ambiente hasta alcanzar $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dicha temperatura se mantiene durante 5 h.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Para la caracterización morfológica, superficial y físico-química de los diferentes materiales utilizados como catalizadores en esta Tesis, se han utilizado diferentes técnicas instrumentales, cuyo procedimiento experimental se detalla en los siguientes subapartados.

Gracias a la información obtenida mediante estas técnicas, se han podido determinar los parámetros más influyentes en cada una de las etapas de las reacciones estudiadas (valorización de etanol y acetona). Dado que la finalidad es justamente utilizar estos datos para complementar el estudio catalítico, y no caracterizar en profundidad los materiales utilizados, la caracterización se centra principalmente en la cuantificación de la acidez/basicidad de los materiales (principal parámetro para las reacciones de condensación), y la determinación de la disposición de la fase metálica en los catalizadores bifuncionales (dispersión metálica, tamaño de cristalita, estado de oxidación del metal, etc.).

A lo largo de la Tesis, los catalizadores y soportes catalíticos son óxidos mixtos Mg-Al y Mg-Zr, y óxidos de titanio (TiO_2), previamente utilizados en este grupo de investigación para otros trabajos. La caracterización en profundidad de dichos materiales ha sido objeto de otras tesis doctorales previas y publicados en los correspondientes artículos científicos.^[4,6]

3.2.1. TÉCNICAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN

Los procesos de adsorción y desorción de gases son ampliamente utilizados para la determinación de propiedades de superficies catalíticas. La adsorción puede llevarse a cabo mediante fuerzas físicas, generalmente inespecíficas, reversibles y débiles; o involucrando una interacción molécula-soporte de tipo químico, caracterizada por responder a una interacción mucho más específica, generalmente irreversible y más fuerte. La adsorción física o fisisorción permite obtener parámetros como la superficie específica y la distribución de poros, obteniendo tanto el volumen como el diámetro de los mismos. Mediante quimisorción, por el contrario, se obtienen datos referidos al tamaño de cristalita y la dispersión de partículas metálicas, parámetros determinantes de la actividad de catalizadores bifuncionales o soportados, donde una fase metálica se encuentre dispersa y adsorbida sobre un soporte inerte o catalítico. En esta Tesis se ha hecho uso de ambas técnicas, cuyos detalles y procedimientos experimentales se detallan a continuación:

3.2.1.1. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

La fisisorción de gases es la técnica más utilizada en la determinación de áreas superficiales y distribución de poros en una superficie sólida. Esta metodología está basada en la adsorción no específica de N₂ (adsorbato) sobre el sólido (adsorbente). La elección de este adsorbente es debida a su carácter no polar (necesario para prevenir posibles interacciones tipo químicas), su fácil disponibilidad (por lo que se pueden llevar a cabo análisis de forma sencilla y asequible) y, más importante, porque cumple todos los criterios requeridos para las moléculas sonda en este tipo de análisis:

- Presentar una única adsorción física de fuerza moderada
- Tener un tamaño molecular pequeño, que pueda acceder a los poros más pequeños de la superficie sólida. La superficie molecular del nitrógeno es de 0.164 nm²
- Permitir que las condiciones de operación (presión y temperatura) sean asimilables por el instrumental y reproducibles. En este caso, la adsorción se llevará a cabo a 77 K (-196 °C), barriendo la presión entre condiciones de vacío y la presión atmosférica (760 mm Hg)

La accesibilidad del adsorbato a los poros del adsorbente dependerá del tamaño de éstos. Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los poros se clasifican en tres grandes grupos: macroporos (diámetro mayor a 50 nm); mesoporos (diámetro comprendido entre 2 y 50 nm) y microporos (diámetro menor a 2 nm). El requerimiento de

pequeño tamaño para el adsorbato es debido a estos últimos, cuya cuantificación puede ser errónea si la molécula sonda tiene un tamaño mayor. Esta clasificación es genérica e ideal, estando condicionada a los mecanismos de llenado de poros, la forma de los mismos, y las interacciones que ocurran entre el adsorbato y adsorbente.

Para un sistema adsorbente-adsorbato concreto, la cantidad adsorbida del adsorbato en condiciones de equilibrio es función de la presión y la temperatura. Manteniendo esta última constante a lo largo del experimento ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), las variables se reducen a una (la presión), lo cual permite la representación gráfica (isoterma de adsorción) de la evolución del volumen de nitrógeno fisisorbido una vez alcanzado el equilibrio, en función de la presión relativa de trabajo (P/P_0). La determinación del equilibrio en cada punto se realiza mediante un procedimiento volumétrico. En un primer momento, la superficie del sólido a estudiar está libre (para lo cual se realiza un pretratamiento de desgasificación), por lo que la velocidad de adsorción es rápida. A medida que se recubre la superficie, la velocidad de adsorción se va equilibrando con la de desorción, llegando al punto de saturación de la superficie, momento en el que ambas velocidades se igualan. El equipo determina el volumen de N_2 consumido hasta alcanzar ese punto, haciéndose una representación del volumen acumulado a lo largo del análisis. Este estudio se realiza a presiones crecientes y, una vez alcanzada la presión atmosférica ($P/P_0 = 1$), se repite de forma descendente, estudiando simultáneamente la adsorción y la desorción.

La representación gráfica de estos resultados, denominada “isoterma de adsorción-desorción” responderá, en función del material, a uno de los seis tipos genéricos mostrados en la Figura 3.1; tipos propuestos por Brunauer, Deming, Deming y Teller,^[10] y actualmente reconocidos por la IUPAC para la clasificación morfológica de los sólidos.

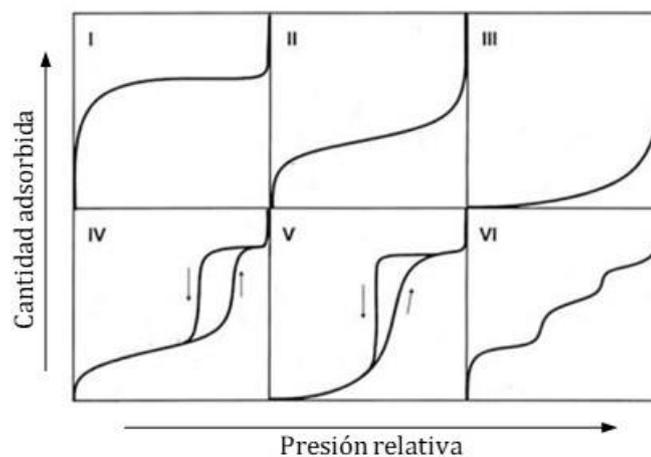


Figura 3.1 Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC^[10]

- La isoterma *Tipo I o de Langmuir* es característica de sólidos microporosos, como carbones activos. El escalón inicial representa el llenado en monocapa, mientras que la zona asintótica se refiere al llenado en multicapa sobre la superficie del sólido. Debido a la existencia de microporos, tamaño comparable al tamaño molecular del adsorbato, las interacciones entre las paredes del sólido y la molécula adsorbida son más intensas, de mayor energía, provocando que esos poros se llenen a las presiones más bajas de trabajo.
- La isoterma *Tipo II* es típica de sólidos no porosos o macroporosos con una fuerte interacción con el adsorbato. En este caso, la adsorción en monocapa se corresponde con la primera parte del ensayo, hasta alcanzar el punto “B”. A partir de ese punto comienza una adsorción ilimitada en multicapa. Ejemplos típicos de este tipo de sólidos son los grafitos.
- La isoterma *Tipo III* responde al mismo tipo de sólidos que la *Tipo II*, pero cuando la interacción adsorbato-adsorbente es muy débil. En este caso, no se forma el codo del caso anterior. Por el contrario, tiene una característica forma convexa, justificada por una interacción inicial muy débil que va potenciándose a medida que las primeras moléculas adsorbidas atraen y promueven la adsorción de moléculas vecinas. Es la situación típica de muchos óxidos metálicos.
- La isoterma *Tipo IV* se corresponde con sólidos mesoporosos. Esta isoterma se caracteriza por un bucle o ciclo de histéresis a presiones medias-altas. Este bucle está asociado a la condensación capilar en materiales mesoporosos, que distorsiona la etapa de desorción. Ejemplos típicos de este tipo de sólidos son la alúmina o la sílice.
- La isoterma *Tipo V* es poco común, siendo el resultado de una interacción débil en materiales mesoporosos que, por tanto, sufren el proceso de capilaridad que justifica la histéresis. Es el comportamiento típico de la adsorción de vapor de agua en carbones a baja temperatura.
- La isoterma *Tipo VI*, también poco común, sólo se observa en la adsorción de gases nobles sobre superficies altamente uniformes y no porosas, marcándose tantos escalones como capas de adsorción.

Los análisis de fisisorción de nitrógeno se han realizado en un equipo volumétrico, modelo ASAP 2020 de Micromeritics. En este equipo, el proceso de adquisición de datos está automatizado, obteniéndose directamente la interpretación de cada isoterma para el cálculo de la superficie específica, y del volumen y diámetro de poros. Para las superficies específicas, se utilizará principalmente el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET), ya que los óxidos mixtos utilizados durante la mayor parte de la tesis son mesoporosos. Únicamente se utilizan

materiales microporosos (zeolitas) en la última parte de la valorización de acetena. Para la caracterización de estos materiales se utiliza el modelo de Langmuir de adsorción en monocapa. El volumen de poros 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 (BJH).

Para asegurar la máxima sensibilidad del equipo, es necesario garantizar una disponibilidad de, aproximadamente, un mínimo de 200 m². Ello condiciona la masa de sólido a introducir en cada análisis. El sólido, una vez ubicado en el tubo de análisis, se somete a un pretratamiento por desgasificación a vacío (< 10⁻³ kPa) a 105 °C durante 4 h, con la finalidad de eliminar las posibles impurezas depositadas sobre la superficie que pudieran alterar el resultado. Tras esta desgasificación, la muestra ha de ser pesada para introducir en el equipo la masa exacta de sólido a analizar (diferencia de pesada entre tubo con muestra desgasificada y tubo vacío) y así obtener los datos correctos.

3.2.1.2. QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO

El proceso de quimisorción es análogo al de fisorción, pero introduciendo una molécula sonda que establece interacción química con el sólido. Es, por tanto, una interacción irreversible que produce una modificación también irreversible de la superficie del catalizador. Dado que no se puede evitar que, junto con la quimisorción, ocurra una fisorción parcial de la molécula sonda, los resultados deben ser obtenidos tras la comparación del comportamiento en un ciclo de adsorción y desorción (sólo se desorbe lo fisorbido, no lo quimisorbido). Esta técnica es útil para la determinación de la dispersión metálica y el tamaño de cristalita cuando se tienen catalizadores bifuncionales compuestos por nanopartículas soportadas sobre una fase activa o inerte. Por lo tanto, en esta Tesis se aplicará únicamente para los catalizadores utilizados en los estudios de optimización de las reacciones de deshidrogenación e hidrogenación. El equipo utilizado para los análisis de quimisorción es el mismo que el utilizado para fisorción (ASAP 2020, Micromeritics), con hidrógeno como molécula sonda.

Dispersión metálica

Se denomina dispersión metálica (γ) a la fracción del total de metal activo que está realmente accesible para las moléculas reactivas. Es decir, es el concepto que tiene en cuenta que, durante el proceso de preparación y activación del material, parte del metal activo con el que inicialmente se impregna el soporte puede volverse inaccesible o inactivo, debido a

migraciones hacia el interior del soporte catalítico, la formación de nuevos productos con el sustrato, recristalizaciones, agregación de cristalitas de metal, etc. La dispersión metálica se expresa en porcentaje y se puede relacionar directamente con los volúmenes de adsorbente quimisorbido mediante la ecuación 3.1.

$$\gamma(\%) = \left[\frac{\left(\frac{V_m}{V_{mol}} \right)}{\left(\frac{M_{0\%}}{W_a} \right)} \right] \cdot F_s \cdot 100 \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde “V_m” es el volumen de gas quimisorbido en cm³/g; “V_{mol}” el volumen molar de dicho gas (en las mismas unidades); “F_s” el factor estequiométrico de la reacción de quimisorción (H:M); “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.^[11]

En la Tabla 3.1 se indican los valores del coeficiente “F_s” según el metal presente en el catalizador y su interacción con la molécula de hidrógeno.

Tabla 3.1 Factores estequiométricos utilizados para determinar la dispersión metálica mediante quimisorción^[12-17]

Metal	Coficiente F _s	Metal	Coficiente F _s
Pd	1	Co	1
Pt	1	Ni	1
Ru	1 – 2	Au	0.2 – 0.9

Tamaño de cristalita

El tamaño de la partícula activa se calcula a partir del resultado de dispersión metálica. Para ello, generalmente se considera una morfología esférica o semiesférica de dichas partículas. 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, dando lugar a la siguiente ecuación:

$$d = \frac{6}{(A_{Sm}) \cdot \rho \cdot (\gamma\%)} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.2}$$

En el caso particular del cobre, la quimisorción de hidrógeno no se suele utilizar, debido a que el cobre, presenta una interacción débil con el hidrógeno que, resulta en diversos problemas a

la hora de obtener resultados veraces.^[14] No obstante, por lo general, la medida de la cantidad de cobre metálico soportado en una muestra, y su dispersión metálica, se analiza mediante la reacción redox de oxidación con óxido nitroso (N_2O), relacionando la cantidad generada de N_2 con el cobre metálico inicial.^[18] Comúnmente, estos experimentos se realizan para determinar la cantidad de cobre que está soportada sobre la muestra, siendo útil cuando, la adición del cobre se realiza mediante técnicas del tipo deposición-precipitación. Sin embargo, el método que se utilizó para añadir el cobre sobre los materiales utilizados, en la presente Tesis Doctoral, impregnación incipiente, garantiza la presencia completa del cobre añadido sobre la muestra. Es por ello, que esta técnica no fue utilizada a la hora de caracterizar los catalizadores con cobre soportado, basándose únicamente en la identificación del cobre mediante técnicas microscópicas.

No obstante, en términos generales, la quimisorción de hidrógeno utilizada con el objetivo de determinar la dispersión metálica y el tamaño de partícula, presenta distintos problemas. Así, en función del tamaño de partícula, material de soporte, presión de hidrógeno y temperatura, la estequiometría hidrógeno:metal ($H:M$ o F_s) puede cambiar, algo bastante común con metales como rutenio y oro. También, se puede dar lugar al fenómeno de *spillover*, si la temperatura es relativamente elevada y el soporte favorece este fenómeno. En el caso particular del paladio, si se trabaja a presiones de H_2 superiores a la de saturación, se puede dar lugar a la formación de hidruros de paladio. Todos estos fenómenos no deseados, pueden hacer que los resultados proporcionados por quimisorción de hidrógeno no se ajusten a los reales. Por tanto, siempre es aconsejable comprobar los resultados con otras técnicas físicas que no dependan de factores químicos, como, por ejemplo, TEM (*Transmission Electron Microscopy*) o EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*).

3.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X 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 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, produciendo 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.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad \text{Ec. 3.3}$$

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. Según esta fórmula (ecuación 3.4) “d” 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, con un valor típico de 0.9.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{Ec. 3.4}$$

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 Kα del cobre (λ = 1.5418 Å), en un intervalo de 2θ entre 5.01 y 84.99 °, con una velocidad de barrido de 2 °·s⁻¹ para los análisis generales y de 0.02 °·s⁻¹ para los análisis concretos de áreas más específicas. El voltaje del tubo y la corriente se ajustaron a 45 kV y 40 mA, respectivamente.

3.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM)

La microscopía electrónica de transmisión da información acerca de la microestructura del material y parámetros propios de estructuras cristalinas. En el caso de materiales amorfos, la información más útil está relacionada con la determinación de tamaños de partículas y dispersiones metálicas cuando estos materiales son el soporte para catalizadores bifuncionales metálicos. El fundamento de la técnica se basa en la transformación de un haz de electrones divergente en una señal convergente, por medio de lentes condensadoras. Con ello, se obtienen radiaciones muy intensas, generando imágenes planas. Con esta técnica, partículas de diámetro mayor a 10 Å pueden ser identificadas con buena definición, de forma que sus tamaños pueden ser cuantificados, obteniendo histogramas de probabilidad de tamaño de cristalitas.^[19]

El equipo utilizado para estos análisis es un JEOL JEM-2100F (Servicios Científico-Técnicos, Universidad de Oviedo). Las muestras fueron finamente molidas en un mortero de ágata y suspendidas en etanol. Para estabilizar una suspensión homogénea se aplicaron ultrasonidos. Unas gotas de esta suspensión se dispusieron sobre una rejilla de cobre recubierta por una membrana polimérica. La muestra se seca antes de introducirla en el microscopio, donde se trabaja en condiciones de alto vacío (10^{-6} mbar) y alta tensión (200 kV). Este equipo tiene una resolución máxima que permite identificar hasta 0.5 nm, con una magnificación máxima de entre $5 \cdot 10^5$ y 10^6 .

El carácter no cristalino de gran parte de los soportes catalíticos junto con el esperable pequeño tamaño de las partículas metálicas dificulta su identificación, pudiendo confundir partículas con zonas de mayor densidad de los óxidos mixtos. Para asegurar la presencia de metales, la composición analítica se ha analizado semicuantitativamente por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).

Debido al pequeño tamaño esperable de las nanopartículas (menores de 5 nm), una buena identificación para la cuantificación requiere aumentar al máximo la resolución del equipo. En un análisis HRTEM estándar, este aumento va en claro detrimento del contraste en las micrografías, dificultando la identificación de las partículas en función de la orientación, principalmente las situadas en aristas y esquinas del soporte. Este efecto es más acusado cuando el material de soporte es cristalino y el metal cristaliza en un sistema parecido como, por ejemplo, en el caso del oro soportado sobre TiO_2 anatasa.^[20] Esta situación se puede resolver realizando los análisis mediante la utilización de la variante de “campo oscuro”. Esta técnica implica utilizar únicamente la luz difractada como fuente de información para crear las imágenes, de forma que las partículas metálicas aparecen brillantes contra un fondo oscuro. El

microscopio de campo oscuro está equipado con un condensador especial que ilumina la muestra con luz fuerte indirecta (300 keV). Como consecuencia de esta irradiación, el campo visual se observa como un fondo oscuro sobre el cual aparecen pequeñas partículas brillantes de la muestra que reflejan parte de la luz hacia el objetivo (imagen en negativo). Aunque mediante este tipo de microscopía (TEM en campo oscuro) se pueda mejorar el contraste, permitiendo diferenciar las partículas metálicas en valores de resolución que, el “campo claro” no permitiría, existe otra modalidad de microscopía que mejora esto. Esta técnica microscópica combina la técnica de transmisión (TEM) con la de barrido (SEM), dando lugar a la variable STEM, tal y como se esquematiza en la Figura 3.2.

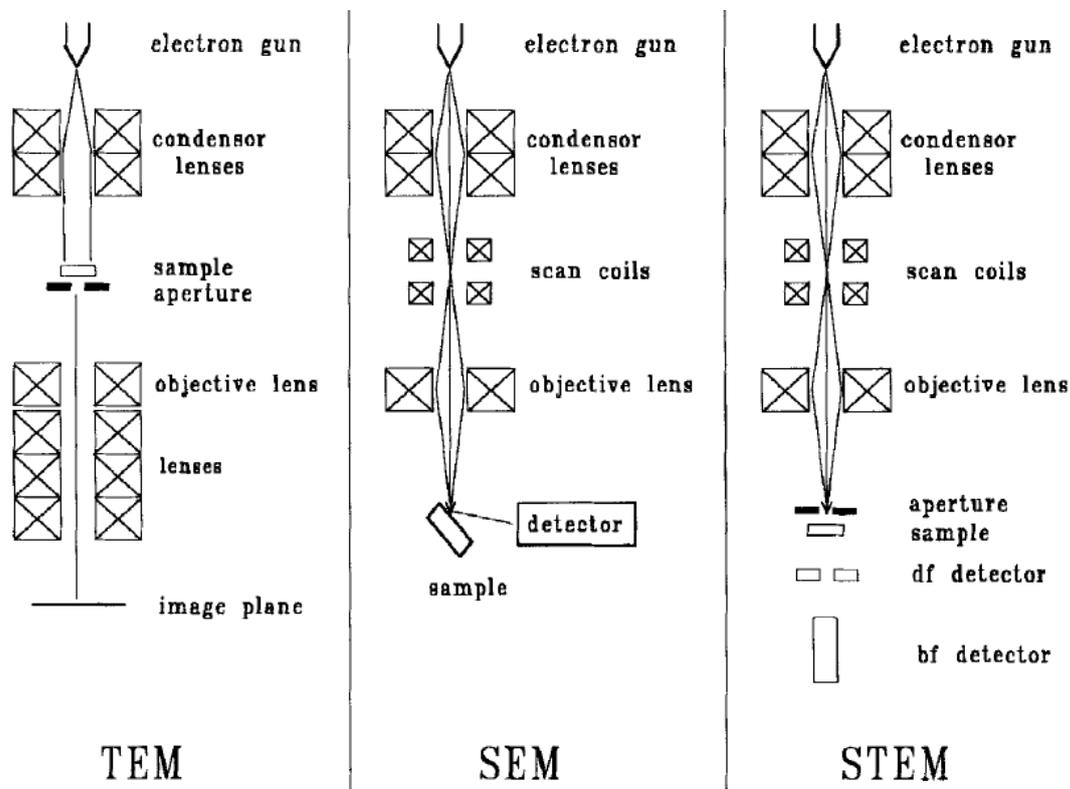


Figura 3.2 Esquema del dispositivo instrumental de un microscopio electrónico configurado en modo transmisión (TEM), barrido (SEM) y combinación de ambos (STEM)^[21]

Mediante esta técnica (STEM), al mismo tiempo que se registra la imagen de campo oscuro con la componente del TEM, la parte correspondiente al SEM mide la pérdida de energía de la señal debida a los electrones secundarios y retrodispersados (*backscattered*). Los electrones retrodispersados provienen de regiones de la muestra más profundas que los secundarios, proporcionando información acerca de la composición de la muestra. Esto se debe a que los elementos más pesados son más eficientes retrodispersando electrones y, por lo tanto, la pérdida de energía de la señal medida por SEM es menor. Al dividir la intensidad de la señal

medida mediante campo oscuro con el TEM, por la pérdida de intensidad energética registrada por el SEM, se aumenta aún más el contraste de la imagen, magnificando en gran medida la visibilidad de partículas metálicas soportadas, incluso cuando son de muy pequeño tamaño.^[22] Esta modalidad de STEM es también conocida como técnica "HAADF" (*High-Angle Annular Dark Field*) o "contraste Z", en alusión a que está relacionada con el número atómico (Z) del metal a identificar; siendo sólo aplicable cuando existe una diferencia notable entre la masa del átomo del metal y la de los átomos del soporte. En condiciones óptimas, se pueden alcanzar resoluciones del orden de 0.3 nm sin perder contraste.

3.2.4. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

La técnica XPS analiza la interacción de fotones de luz con una superficie del sólido, resultando en la emisión de los fotones emitidos por el efecto fotoeléctrico. Es una técnica semicuantitativa de alta resolución en las primeras capas, utilizada para la determinación del estado de oxidación y la estructura electrónica de los elementos existentes en la superficie de un material.

La energía incidente sobre una muestra (conocida) produce una absorción por los electrones de la superficie, debida al efecto fotoeléctrico, que será propia de cada elemento y cada estado de oxidación del mismo. La medida de la energía cinética de los electrones emitidos permite calcular, por diferencia, la energía de ligadura de estos electrones, permitiendo una identificación inequívoca de la estructura superficial del material.

Además de la identificación semicuantitativa de la composición superficial (análisis general de baja resolución), la mayor aplicación de la técnica XPS en el contexto de esta Tesis Doctoral es la determinación de la basicidad de los materiales, marcada por un análisis de elevada resolución (menor velocidad de barrido) centrado en las energías de ligadura propias del electrón O1s (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.

Los análisis de XPS se han realizado en un equipo SPECS equipado con un detector Hemispherical Phoibos, utilizando la energía de radiación Mg-K α ($h\cdot\nu= 1253.6$ eV), perteneciente a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

3.2.5. MÉTODOS A TEMPERATURA PROGRAMADA

Las técnicas de temperatura programada monitorizan un proceso entre un sólido y un entorno gaseoso determinado, mediante el análisis en continuo de la composición del gas mientras la

temperatura se incrementa de forma controlada.^[23] Mediante estos análisis se obtiene información acerca de la naturaleza y cantidad de centros activos de tipo ácido/básico. En todos los casos, los experimentos se han llevado a cabo en un Micromeritics 2900 TPD/TPR o Micromeritics AutoChem II 2920, siguiendo la composición de los gases de salida mediante un espectrofotómetro de masas modelo Pfeiffer Vacuum Omnistar Prisma. Existen tres variantes principales de este tipo de técnicas, cuyos fundamentos y procedimientos se detallan a continuación:

3.2.5.1. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

Esta técnica consiste en evaluar la desorción controlada de una molécula sonda (adsorbato) con la que previamente se ha saturado una superficie sólida. La primera etapa del análisis, por lo tanto, consiste en un pretratamiento de limpieza con una corriente de gas inerte a una temperatura moderada (200 °C) durante aproximadamente 3 h. Tras este tiempo, se recupera la temperatura ambiente y se inicia el proceso de saturación con una corriente de flujo y composición bien definida. Tras eliminar el exceso de adsorbato en la corriente, se monitoriza la desorción de dicha molécula durante un programa de incremento de temperatura. Existe una correlación directa entre la temperatura de desorción y la fuerza de los centros evaluados del soporte. Cuantitativamente, a mayor área de los picos registrados en el espectrómetro de masa, mayor cantidad de centros.

Para analizar la basicidad, se utiliza el dióxido de carbono como molécula sonda (99.5 % volumen de pureza); por el contrario, el amoníaco (2.5 % volumen NH₃/He) es el compuesto modelo para el análisis de la acidez. Se utilizan aproximadamente 100 mg de muestra de cada catalizador (masa que ha de ser perfectamente determinada), dispuestos en un tubo en forma de "U" con ensanchamiento para favorecer un comportamiento de mezcla perfecta, tipo CSTR. La saturación se lleva a cabo a temperatura ambiente, durante 30 min. Para asegurar la eliminación por arrastre de las moléculas débilmente adsorbidas, se mantiene una corriente inerte (He) durante el tiempo necesario hasta observar un descenso total de la señal. A continuación, se incrementa la temperatura a razón de 5 °C·min⁻¹ hasta la temperatura máxima del análisis. Esta temperatura está condicionada por la preparación de los materiales, por lo que es indicada en cada capítulo experimental.

3.2.5.2. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Esta técnica ha sido aplicada para determinar la temperatura de reducción de cada material, así como para comprobar el grado de reducción de los materiales ya preparados. El procedimiento habitual consiste en la introducción de una masa conocida de catalizador en un tubo de lecho fijo en forma de "U", bajo un flujo de mezcla de gas reductor (H_2/Ar) mientras se aplica una rampa lineal de temperatura. Con estas condiciones se monitoriza la velocidad de reducción, mediante el seguimiento de la composición de los gases de salida con un espectrómetro de masas. El experimento permite determinar la cantidad de hidrógeno consumido, a partir del cual se puede calcular el grado de reducción de un sólido con contenido metálico.

3.2.5.3. OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

Esta variable de las técnicas a temperatura programada no ha sido aplicada para la caracterización de materiales frescos, sino para caracterizar los depósitos carbonosos sobre materiales utilizados en reacción, con la finalidad de determinar la naturaleza de los depósitos carbonosos que se hayan adsorbido de forma permanente sobre la superficie del sólido, afectando a la estabilidad del catalizador.

El catalizador (20 mg), ubicado en un reactor de lecho fijo, se mantiene bajo una corriente con 5 % volumen O_2/He mientras se incrementa la temperatura de forma controlada hasta alcanzar un máximo condicionado por la naturaleza del sólido. No se debe superar la temperatura de estabilidad del material (temperatura de preparación) para evitar posibles daños en la estructura que den lugar a señales erróneas. Sin embargo, ha de ser suficientemente elevada como para garantizar la oxidación de las especies adsorbidas sobre el material. La cantidad de oxígeno consumido durante esta oxidación se relaciona con la cantidad de especies reducidas en la superficie, mientras que la temperatura de oxidación indica la fortaleza relativa de la interacción de dichos depósitos.

3.3. ESTUDIOS DE REACCIÓN

3.3.1. EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las reacciones de condensación se han llevado a cabo en un reactor continuo tubular en forma de "U" de cuarzo. El reactor, de 4 mm de diámetro interno, se ubica dentro de un horno eléctrico

que permite acondicionar la temperatura de reacción. En uno de los lados del reactor se ubica una frita de fibra de cuarzo, con suficiente porosidad como para permitir el paso de gases, pero mantener el sólido (catalizador) en una posición fija, o se sostiene el catalizador sobre un tapón de lana de cuarzo. La entrada al reactor se encuentra conectada a la entrada de gases, mientras que la salida está conectada directamente al sistema de análisis. Todo el sistema de tuberías, tanto de entrada como de salida, se encuentra calorifugado, 250 °C, para garantizar que no se producen condensaciones de ninguno de los compuestos a lo largo del sistema. En la Figura 3.3 se muestra el equipo experimental.



Figura 3.3 Dispositivo experimental completo empleado en los experimentos de reacción

En cuanto al sistema de entrada, el reactivo se inyecta de forma controlada utilizando una bomba de jeringa. Debido a la temperatura de la línea y la presión del gas (que pasa de forma continua), se produce la vaporización *in situ* del reactivo (acetona o etanol) y el arrastre hacia el reactor. Las condiciones de temperatura de gas y concentración de reactivo se detallan en cada capítulo experimental. En líneas generales, se han llevado a cabo dos tipos de reacciones: en atmósfera inerte (helio) y en atmósfera reductora (mezcla al 10 o 20 % volumen de H₂ en He, para los análisis de etanol y acetona, respectivamente). En todos los casos, el flujo total es 20 mL·min⁻¹.

3.3.2. METODOLOGÍA ANALÍTICA DE LA FASE GASEOSA

Los gases de salida son analizados *on-line* en un cromatógrafo de gases equipado con detector de ionización de llama (GC-FID). El equipo experimental utilizado es un HP6890 Plus, con

bloque de válvulas que permite el análisis periódico de los gases de reacción. La cromatografía de gases se basa en la interacción específica de los componentes de una muestra disuelta en una fase móvil (en este caso helio) con una fase estacionaria, localizada en una columna 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) es 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, pudiendo ser identificados, en función de sus propiedades físico-químicas, empleando diferentes detectores.

En este trabajo se ha utilizado un detector FID, consistente en un quemador de hidrógeno/oxígeno, al que se alimenta la mezcla de salida de la columna. Al llegar a la llama, se produce la combustión de la muestra, generándose una gran cantidad de iones y electrones, conductores eléctricos. Gracias a la instalación de un electrodo en la parte superior de la llama, se establece una diferencia de potencial constante en la zona del detector, señal que se ve distorsionada cuando se produce la emisión de esos iones y electrones. La señal producida se amplifica y da lugar a espectros. Por lo tanto, los tiempos de retención serán propios de cada especie contenida en la muestra, mientras que el área de los picos será proporcional a la concentración de dicha especie en la muestra.

Cada vez que se lleva a cabo un análisis (metodología *on-line*, basada en análisis periódicos de la composición de salida del reactor), los gases de reacción que, en condiciones normales, están pasando a través de un *loop* de 1 mL del juego del bloque de válvulas, son barridos por una corriente de He de 100 mL·min⁻¹ (gas portador) que, introduce el volumen de muestra de gases del *loop* al GC, mediante un inyector que se encuentra a una temperatura de 250 °C. La muestra vaporizada (con *split*; 125 kPa entrada columna) pasa a través de 30 m de una columna modelo Teknokroma TRB-5MS (0.25 mm, 0.25 μm). Tras atravesar la columna, la muestra llega al detector, a una temperatura de 250 °C. Las señales se recogen y analizan mediante el software Agilent ChemStation.

Para favorecer una buena resolución de los picos, obteniendo picos separados por tiempos lógicos, se utilizan los programas de temperatura en el horno que se muestran en la Tabla 3.2 y Tabla 3.3 (para condensación de etanol y acetona, respectivamente), dando lugar a los espectros. En la Figura 3.4 se muestra, a modo de ejemplo, un espectro obtenido en uno de los experimentos de autocondensación-hidrogenación de acetona.

Tabla 3.2 Programa de temperaturas utilizado en los análisis mediante GC en la condensación de etanol

Rampa (°C·min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
	30	3
3	48	0
20	220	1
Tiempo total (min)		21.60

Tabla 3.3 Programa de temperaturas utilizado en los análisis mediante GC en la autocondensación de acetona

Rampa (°C·min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
	30	3
3	72	0
20	220	2
Tiempo total (min)		26.40

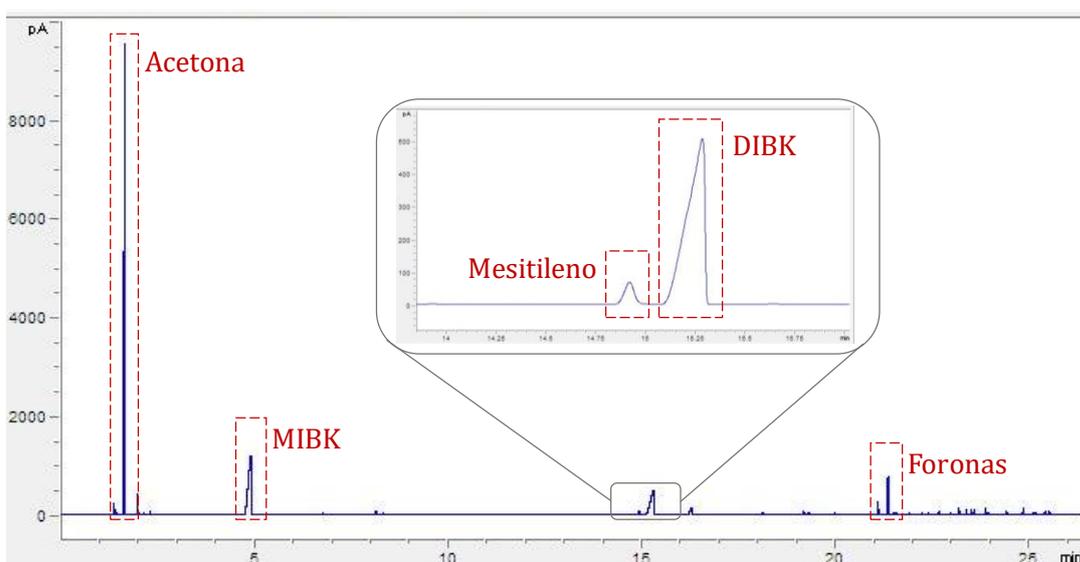


Figura 3.4 Cromatograma típico obtenido en el análisis (GC-FID) de las muestras. Ejemplo concreto: autocondensación-hidrogenación de acetona

La identificación y el calibrado de los compuestos se ha llevado a cabo utilizando compuestos comerciales (cuando ha sido posible) y utilizando la metodología de factores de respuesta propuesta por Scanlon y Willis,^[24] y Dietz.^[25] Más aún, tanto los patrones comerciales como muestras de gases de salida del reactor, se analizaron en un cromatógrafo de gases con detección por espectrometría de masas (Shimadzu QP-2010 GC-MS), equipado con la misma columna que el GC-FID y utilizando los mismos programas de temperatura. Esto permitió, por analogía entre cromatogramas, identificar los productos de reacción de los que no se disponía de patrones comerciales.

3.3.3. METODOLOGÍA ANALÍTICA DE LA FASE SÓLIDA

La evolución de las reacciones se ha estudiado de forma simultánea analizando la fase gaseosa (por el procedimiento detallado en el apartado anterior) y la fase sólida. El análisis de la fase sólida permite identificar los grupos funcionales adsorbidos sobre los centros activos de la superficie catalítica. El estudio de estos grupos funcionales puede ser extrapolado a las moléculas o grupo de moléculas que puedan sufrir esa interacción más o menos permanente. Este tipo de información es útil a la hora de proponer mecanismos de reacción y estudiar la estabilidad de los catalizadores, evaluando la desactivación por deposición permanente y posible oligomerización.

Para realizar estos estudios se ha utilizado la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa de infrarrojos por transformada de Fourier (DRIFT), llevada a cabo en un Thermo Nicolet Nexus FT-IR genérico, equipado con el accesorio Smart Collector, que permite hacer los experimentos de espectroscopía DRIFT. Se utilizó un detector de tipo telururo de mercurio y cadmio (MCT), que se caracteriza por su rápida velocidad de adquisición y sensibilidad, en comparación con otros detectores usados en FT-IR. EL equipo experimental completo se muestra en la Figura 3.5. Las señales se recogen y analizan mediante el software OMNIC 6.2.

Cuando un haz de infrarrojos se dirige a un material compuesto por partículas finas, el haz incidente puede ser reflejado por la superficie superior de la partícula; puede sufrir reflexiones entre superficies adyacentes; o puede penetrar en una partícula, dispersándose a lo largo de la matriz, dando lugar a la espectroscopía DRIFT. Este fundamento se muestra de forma esquematizada en la Figura 3.6. En este caso, la muestra se mezcla con una matriz transparente para la luz infrarroja (KBr), haciendo que la luz se difunda o disperse según el tipo de muestra, sin verse afectada por la matriz. La señal obtenida llega al detector donde, según el método del interferograma, se pueden obtener señales cualitativas o semicuantitativas. En este trabajo, se

ha utilizado el método Kubelka-Munk, obteniendo espectros comparables y señales semicuantitativas.^[26]



Figura 3.5 Equipo experimental completo de utilizado en los ensayos de espectroscopía DRIFT

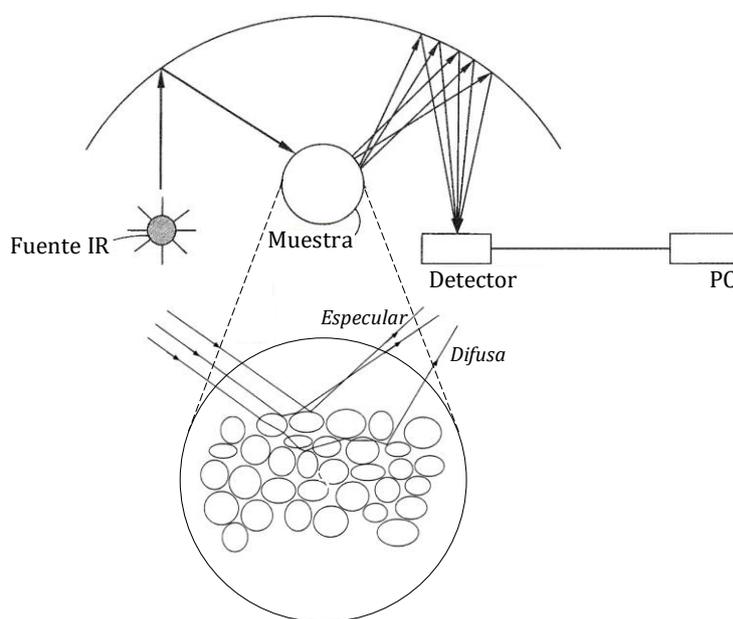


Figura 3.6 Esquema básico del fundamento de la espectroscopía DRIFT. Adaptado de ^[27]

En un análisis tipo, el catalizador fresco se mezcla con KBr, ubicándose en la cámara catalítica, en la que se puede controlar la temperatura de la muestra introducida. Debido a las altas

temperaturas a las que se puede llegar a operar, la cámara catalítica se mantiene refrigerada, en su parte externa, mediante un serpentín por el que circula agua, para evitar que se estropeen los materiales que la construyen y, también, por cuestión de seguridad (superficies calientes). Se establece una corriente continua de gases, controlada por un regulador de flujo másico, en la que se reproducen las condiciones de reacción mediante un borboteador donde se ubica el reactivo. Así, los resultados obtenidos son perfectamente asimilables al comportamiento del catalizador en las condiciones de reacción. Las condiciones más específicas de cada análisis se detallan en cada capítulo experimental.

3.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] I. Sádaba, M. Ojeda, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, M.L. Granados, *Catalytic and structural properties of co-precipitated Mg-Zr mixed oxides for furfural varolization via aqueous aldol condensation with acetone*, Applied Catalysis B: Environmental 101 (2011) 638-648.
- [2] P. Kuśtrowski, D. Sulkowska, L. Chmielarz, R. Dziembaj, *Aldol condensation of citral and acetone over mesoporous catalysts obtained by thermal and chemical activation of magnesium-aluminum hydrotalcite-like precursors*, Applied Catalysis A: General 302 (2006) 317-324.
- [3] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides*, Applied Catalysis B: Environmental 113-114 (2011) 201-211.
- [4] M.A. Aramendía, V. Voráu, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.A. Navío, J.R. Ruíz, F.J. Urbano, *Synthesis and textural-structural characterization of magnesia, magnesia-titania and magnesia-zirconia catalysts*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 234 (2004) 17-25.
- [5] 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*, Industrial & Engineering Chemical Research 49 (2010) 3663-3671.
- [6] Z.D. Young, S. Hanspal, R.J. Davis, *Aldol condensation of acetaldehyde over titania, hydroxyapatite, and magnesia*, ACS Catalysis 6 (2016) 3193-3202.
- [7] C. Wang, H. Whang, Q. Yao, H. Yan, J. Li, J. Lu, *Precisely applying TiO₂ overcoat on supported Au catalysts using atomic layer deposition for understanding the reaction mechanism and improved activity in CO oxidation*, The Journal of Physical Chemistry C 120 (2016) 478-486.
- [8] R. Meyer, C. Lemire, S.K. Shaikhutdinov, H. Freund, *Surface chemistry of catalysis by gold*, Gold Bulletin 37 (2004) 72-114.
- [9] R. Zanella, C. Louis, *Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples*, Catalysis Today 107-108 (2005) 768-777.
- [10] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, Journal of the American Chemical Society 60 (1938) 309-319.

- [11] O. Webb, *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- [12] Z. Karpinski, *Catalysis by supported, unsupported, and electron-deficient palladium*, *Advances in Catalysis*, 37 (1990) 45-100.
- [13] A. Le Valant, C. Comminges, F. Can, K. Thomas, M. Houalla, F. Epron, *Platinum supported catalysts: predictive CO and H₂ chemisorption by statistical cuboctahedron cluster model*, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 26374-26385.
- [14] G.C. Bond, *Metal-catalysed reactions of hydrocarbons*, In: *Fundamental and Applied Catalysis Series*, Editors: M. V. Twigg, M. S. Spencer, Springer, 2005, pp. 118-119.
- [15] R. Berhoud, P. Délichère, D. Gajan, W. Lukens, K. Pelzer, J.-M. Basset, J.-P. Candy, C. Copéret, *Hydrogen and oxygen adsorption stoichiometries on silica supported ruthenium nanoparticles*, *Journal of Catalysis* 260 (2008) 387-391.
- [16] C.H. Bartholomew, *Hydrogen adsorption on supported cobalt, iron, and nickel*, *Catalysis Letters* 7 (1990) 27-52.
- [17] E. Bus, J.A. van Bokhoven, *Hydrogen chemisorption on supported platinum, gold, and platinum-gold-alloy catalysts*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 2894-2902.
- [18] J.J.F. Scholten, J.A. Konvalinka, *Reaction of nitrous oxide with copper surfaces. Application to the determination of free-copper surface areas*, *Transactions of the Faraday Society* 65 (1969) 2465-2473.
- [19] A.K. Datye, P.L. Hansen, S. Helveg, In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Editors: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Wiley-VCH, 2008, Volume 7, pp. 895-912.
- [20] M. Haruta, *When gold is not noble: catalysis by nanoparticles*, *The Chemical Record* 3 (2003) 75-87.
- [21] J.V. Sanders, In: *Catalysis, Science and Technology*, Editors: J.R. Anderson, M. Boudart, Springer, 1985, Volume 7, p. 51.
- [22] M.M.J. Treacy, A. Howie, C.J. Wilson, *Z contrast of platinum and palladium catalysts*, *Philosophical Magazine A* 38 (1987) 569-585.
- [23] J.R. Anderson, K.C. Pratt, *Introduction to characterization and testing of catalysts*, Academic Press, 1985.

- [24] J.T. Scanlon, D.E. Willis, *Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept*, Journal of Chromatographic Science, 23 (1985) 333-340.
- [25] W.A. Dietz, *Response factors for gas chromatographic analyses*, Journal of Gas Chromatography 5 (1967) 68-71.
- [26] B.C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, 2011.
- [27] M.B. Mitchel, *Fundamentals and applications of Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transforms (DRIFT) spectroscopy*, In: *Structure-property relations in Polymers*, Editors: M.W. Urban, C.D. Craver, Advances in Chemistry, American Chemical Society, 1993.

4. Estabilidad catalítica de óxidos mixtos de Mg-Al y Mg-Zr en la condensación de etanol

En este capítulo se estudia el comportamiento catalítico (actividad y estabilidad) de dos óxidos mixtos, Mg-Al y Mg-Zr, en la condensación de etanol en fase gaseosa. La reacción se ha estudiado partiendo de que el producto deseado es el 1-butanol, y haciendo especial énfasis en la estabilidad. Los materiales fueron caracterizados utilizando diferentes técnicas para determinar, tanto sus propiedades morfológicas como la química superficial. Estos datos han sido utilizados para justificar las diferencias observadas entre ambos catalizadores y determinar los parámetros superficiales más relevantes para el estudio de este proceso. Los resultados detallados en este capítulo se obtuvieron mediante análisis del efluente gaseoso de reacción, por cromatografía de gases *on-line*, y de la superficie del catalizador *in situ* durante reacción, a través de espectroscopía DRIFT.

Inicialmente, se estudió la influencia de la velocidad espacial de operación, considerando como parámetro a optimizar el rendimiento a 1-butanol. Este análisis se realizó sobre el Mg-Al, y haciendo un barrido de temperaturas entre 200 y 450 °C. Una vez seleccionado el tiempo espacial de trabajo considerado más adecuado, se pasó a llevar a cabo el estudio comparativo de actividad y estabilidad catalítica entre los dos óxidos mixtos.

Se observaron diferencias significativas entre el comportamiento de los dos catalizadores, referidas tanto a la evolución de la conversión, como a la distribución de las selectividades hacia los productos de reacción. Así, el Mg-Zr mostró selectividades más bajas hacia 1-butanol, en favor de compuestos formados a través de reacciones laterales de deshidratación. Se consideró que la proliferación de las etapas de deshidratación, en comparación con el Mg-Al, es debida a la concentración de centros ácidos (Mg-Zr > Mg-Al). Este tipo de centros activos catalizan las reacciones de deshidratación, pero también intervienen en la estabilización de las especies químicas e intermedios de reacción adsorbidos sobre la superficie catalítica (la función de los centros ácidos en las reacciones laterales de deshidratación se explica en profundidad en la sección 1.4.4 del capítulo 1). Esta idea fue afianzada tras analizar los resultados obtenidos mediante el análisis de la superficie del catalizador por espectroscopía DRIFT. Los espectros recogidos mostraron mayor intensidad de las bandas de absorción presentes en las medidas realizadas utilizando Mg-Zr.

La estabilidad catalítica de los óxidos mixtos se estudió a dos temperaturas (400 y 450 °C) durante 8 h de reacción. No se observó pérdida de actividad en los estudios realizados a 400 °C, con ninguno de los materiales, no detectándose cambios significativos ni en la fase gaseosa, ni en los compuestos adsorbidos sobre la superficie (DRIFT). Por el contrario, sí se produjo desactivación a la temperatura superior (450 °C), marcada por un descenso en la conversión de etanol. Este comportamiento no fue homogéneo con ambos materiales: mientras que, en el caso del Mg-Al, el descenso en la conversión no afecta a la distribución de productos, se observa un notable cambio en la distribución de selectividades cuando se trabaja con el Mg-Zr. La explicación a este comportamiento se obtuvo del análisis de la fase sólida. Durante las 8 h de reacción, las intensidades de las bandas de absorción con este material fueron en continuo aumento. En concreto, los incrementos más significativos se corresponden a compuestos formados por oligomerización. Estas especies son fuertemente adsorbidas sobre los centros ácidos, produciendo su desactivación. Los centros ácidos son necesarios para catalizar las deshidrogenaciones y, principalmente, las deshidrataciones. Este último tipo de reacciones están relacionadas con la aparición del etileno (subproducto no deseado). En concordancia con lo expuesto anteriormente, la selectividad a este producto disminuye a medida que el catalizador se desactiva, repercutiendo en un aumento del 1-butanol (debido al carácter relativo de la selectividad). A pesar de este aumento de la selectividad, debido al descenso en la conversión, la productividad global de 1-butanol decrece con el tiempo cuando se trabaja en estas condiciones.

Los catalizadores usados, que sufrieron desactivación en reacción (450 °C), se recuperaron al finalizar los experimentos para analizarlos por diferentes técnicas analíticas (difracción de rayos X, termogravimetría y extracción con disolvente). Esto permitió confirmar la formación y posterior adsorción permanente de oligómeros como causa de la pérdida de estabilidad.

Los resultados obtenidos, así como la discusión de los mismos, se presentan en la publicación que se incluye seguidamente:

- Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez. *Role of the surface intermediates in the stability of basic mixed oxides as catalyst for ethanol condensation*, Applied Catalysis A, General 542 (2017) 271-281.

El material complementario de la publicación se adjunta en el apartado de Anexos.

p. 83-93 se corresponden con el artículo:

Quesada Sánchez, Jorge; Faba Peón, Laura; Díaz Fernández, Eva; y Ordóñez García, Salvador. *Role of the surface intermediates in the stability of basic mixed oxides as catalyst for ethanol condensation*. En **Applied Catalysis A: General**, 542, p. 271-281 (2017); doi: 10.1016/j.apcata.2017.06.001

La versión de la editorial está disponible, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.001>

5. Catalizadores bifuncionales para la condensación del etanol

En este capítulo se estudia la condensación en fase gaseosa del etanol hacia 1-butanol sobre catalizadores bifuncionales de nanopartículas de distintos metales (nobles y de transición) soportadas sobre el óxido mixto de Mg-Al empleado en el capítulo anterior.

La adición de la fase metálica al catalizador de Mg-Al permite añadirle la funcionalidad hidrogenante/deshidrogenante, característica de los metales. Trabajando con estos materiales se favorecería la etapa de deshidrogenación del etanol a acetaldehído (primera etapa de la reacción de Guerbet de etanol a 1-butanol). Esta etapa es considerada en ocasiones como la determinante desde el punto de vista cinético (dependiendo de las condiciones de operación). Debido a esto, se necesita trabajar a temperaturas superiores a 200 – 250 °C para promover esta etapa, aunque la condensación aldólica ya se vea favorecida a temperaturas inferiores. La capacidad deshidrogenante de los metales hace que se reduzca la energía de activación de la abstracción del hidrógeno (α C-H), catalizando la deshidrogenación del etanol.

La alimentación de H₂ al medio de reacción favorecería las etapas de hidrogenación de la reacción de Guerbet (especialmente la hidrogenación del C=C de los intermedios hasta llegar al 1-butanol), debido a la presencia de la fase metálica con capacidad de activar la molécula de hidrógeno. En atmósfera inerte, la hidrogenación del C=C sólo se puede llevar a cabo mediante el mecanismo de transferencia de hidrógeno en superficie, siendo la fuente de hidrógeno aquel liberado en la etapa de deshidrogenación. Sin embargo, este mecanismo de hidrogenación no es eficiente, porque los átomos de hidrógeno liberados en la primera etapa pueden recombinarse y desorberse hacia la fase gaseosa como hidrógeno molecular. Simultáneamente, la hidrogenación del C=O se puede realizar también a través de la reducción MPV, siendo la fuente de hidrógeno el propio etanol (estos mecanismos de hidrogenación son explicados en detalle en las secciones 1.4.3.1 y 1.4.3.2 del capítulo 1). Consecuentemente, el aporte de H₂ al medio de reacción trabajando con un catalizador bifuncional permite aumentar la cantidad de átomos de hidrógeno sobre la superficie del catalizador (operar en exceso de hidrógeno en la superficie). Esto favorecería la reducción de los intermedios insaturados mediante el mecanismo de transferencia de hidrógeno en superficie, mejorando el rendimiento a 1-butanol. Además, si la hidrogenación se produce de manera rápida, se impide que intermedios insaturados continúen condensando, dando lugar a otros productos no deseados

y/o a procesos de oligomerización que, en última instancia, producen la desactivación del catalizador. Por tanto, el incremento de la estabilidad catalítica es otra ventaja que tiene operar de esta forma (aporte de H₂ y catalizador bifuncional).

Debido a la complejidad del mecanismo de la reacción de Guerbet, la elección del metal a añadir sobre el óxido mixto de Mg-Al no es tarea fácil. Esto es consecuencia de la necesidad de catalizar dos etapas opuestas, deshidrogenación e hidrogenación. Para ello, se han seleccionado cinco metales: Ni, Co, Pd, Ru y Cu. Se consideró la incorporación de Ni y Co en base a su buena actividad mostrada en deshidrogenación de alcoholes. Además, la elección del Ni está justificada también por ser uno de los metales más ampliamente utilizados en reacciones de hidrogenación de C=C y C=O. El Pd se consideró como una opción interesante debido a su gran capacidad hidrogenante, siendo otro de los metales más empleados para catalizar multitud de reacciones de hidrogenación de diferentes grupos funcionales. La selección del Ru se hizo en base a la buena actividad que muestra en reacciones reversibles de hidrogenación, de modo que se consideró que podría ser interesante catalizando tanto las etapas de hidrogenación como la de deshidrogenación. El Cu se utilizó como fase metálica del catalizador bifuncional debido a que es el metal más comúnmente empleado para catalizar reacciones de deshidrogenación.

Aunque actualmente se está llevando a cabo bastante investigación sobre la valorización de etanol, la mayoría de los trabajos se centran en el estudio de la influencia de las propiedades ácido-básicas de los catalizadores sobre la etapa de aldolización. Esta etapa es considerada como la más importante del proceso de condensación de etanol a 1-butanol porque es en la que se produce la formación del enlace C-C. Sin embargo, el rendimiento a 1-butanol sigue sin ser satisfactorio, lo que indica que es necesario mejorar el resto de etapas del proceso mediante otro tipo de modificaciones sobre los catalizadores (deshidrogenaciones e hidrogenaciones). Así, existen algunas publicaciones en las que se emplean catalizadores ácido-básicos modificados, incluyendo metales en su estructura. Si bien se observan mejoras en la actividad catalítica, estas mejoras no pueden ligarse a actividades en las etapas de hidrogenación o deshidrogenación, etapas que requerirían metales reducidos, y no como cationes incorporados a la estructura principal. Recientemente se han publicado algunos trabajos en los que se incorporan los metales en forma de nanopartículas metálicas sobre la superficie de los catalizadores, utilizando en algunos casos los mismos metales que en este trabajo. No obstante, las nanopartículas se adicionan a materiales (generalmente CeO₂) que no son tan activos en esta reacción como el óxido mixto de Mg-Al. Además, se adicionan con elevada carga metálica (~5 - 20 % peso), cambiando en buena medida la química superficial del material ácido-básico que sirve de soporte. Sin embargo, en este trabajo los metales se incorporan en baja cantidad

(1 % peso) con el fin de modificar lo menos posible la concentración y distribución de los centros activos presentes en la superficie del Mg-Al, así como evitar que la fase metálica gane mucha importancia (enmascarando la influencia de la componente ácido-básica).

Los diferentes catalizadores se caracterizaron para determinar cómo influye la adición de las nanopartículas metálicas a las propiedades morfológicas y la química superficial del Mg-Al original. También se determinó la dispersión de las partículas metálicas y su tamaño promedio. De este modo, los resultados obtenidos en los experimentos de actividad catalítica se pudieron relacionar con las variaciones observadas entre los distintos catalizadores.

Los experimentos de actividad se llevaron a cabo a temperaturas comprendidas entre 250 – 450 °C. Se realizaron dos conjuntos de experimentos, uno en ausencia de H₂, que permitió analizar el efecto de la incorporación del metal sobre la etapa de deshidrogenación y el proceso global. Y otro en presencia de H₂, que permitió determinar la influencia de la fase metálica junto con el H₂ en las etapas de hidrogenación y el proceso global. Del mismo modo, y de forma similar al capítulo anterior, se llevaron a cabo experimentos de espectroscopía DRIFT, que aportaron información acerca de las especies químicas formadas sobre los diferentes catalizadores con la temperatura, y sobre cómo afecta la presencia de H₂ a la formación de estas especies.

El comportamiento del Mg-Al original prácticamente no sufre variaciones debido a la presencia de H₂. Únicamente se observaron pequeñas diferencias debidas a la adsorción de H₂ sobre los centros activos ácidos fuertes. Lo más destacado de este proceso es el descenso de la selectividad hacia reacciones laterales de deshidratación.

Todos los materiales bifuncionales mejoran el rendimiento a 1-butanol en comparación con el Mg-Al original, especialmente a temperaturas bajas y medias (con la excepción del Pd que presentó un comportamiento particular). En concreto, todos los materiales mejoran la etapa de deshidrogenación, permitiendo considerarla como la etapa cinética relevante, sobre todo a bajas temperaturas. Sin embargo, cuando se alimenta H₂ al medio de reacción, los rendimientos a 1-butanol aumentan, con la excepción del material con Ru que muestra prácticamente los mismos resultados (su mejora sólo se debe a la capacidad deshidrogenante).

Cabe destacar que la mejora máxima del rendimiento a 1-butanol se observa con el catalizador que presenta Cu, a temperaturas bajas. Esto es debido a un aumento muy destacado de la capacidad deshidrogenante del material. Además, se produce una mejora inesperada en presencia de H₂. Un comportamiento análogo es observado en el caso de la reacción catalizada por Co, relacionando el incremento en el rendimiento a 1-butanol con la mejora de la etapa de

deshidrogenación, tanto en ausencia como en presencia de H_2 , a pesar de que en presencia de H_2 se favorece la formación de acetato de etilo.

Al comparar Co y Ni, se observa que el Co favorece la deshidrogenación en mayor medida que el Ni, pero el Ni promueve las etapas de hidrogenación en mayor extensión. En conjunto, el incremento en el rendimiento a 1-butanol alcanzado con el Ni es menor, permitiendo confirmar que predomina la etapa de deshidrogenación frente a las de hidrogenación en las condiciones de operación estudiadas. Los espectros obtenidos con DRIFT muestran que todos los materiales modificados presentan menores intensidades de las bandas de adsorción que el Mg-Al original (especialmente con el catalizador con Ni). Esto es debido a que, favoreciendo las etapas de deshidrogenación y, sobre todo, de hidrogenación, es posible controlar en mayor medida la reacción, impidiendo las condensaciones progresivas que generan oligomerización y, finalmente, pérdida de estabilidad. Así, aunque no se haya realizado un estudio de estabilidad catalítica, se puede considerar que operar utilizando esta estrategia (catalizador bifuncional y aporte de H_2) disminuiría la desactivación del catalizador.

El catalizador con Pd presenta un comportamiento totalmente diferente por debajo de los $350\text{ }^\circ\text{C}$, debido a que cataliza la reacción de decarbonilación de acetaldehído. Mediante el análisis de la fase gaseosa y espectroscopía DRIFT se observa la formación y adsorción fuerte de monóxido de carbono, que envenena las nanopartículas de Pd. Como consecuencia de esta desactivación, a altas temperaturas, el comportamiento se parece más al de la componente ácido-básica, con una pequeña mejora de las etapas de hidrogenación (en presencia de H_2).

En el caso particular del Cu, se probó la utilización de un catalizador formado por una mezcla mecánica de Mg-Al y nanopartículas de Cu soportadas sobre SiO_2 (inerte en reacción). El objetivo fue tratar de mantener la química superficial del Mg-Al original, pero, a la vez, introducir la fase metálica. Los resultados obtenidos mediante el análisis de la fase gaseosa son muy similares a los que se obtienen con el Mg-Al original, en términos de rendimiento a 1-butanol. No obstante, se favorece en gran medida la etapa de deshidrogenación debido a la presencia de las nanopartículas de Cu. A partir de este estudio, se considera que la proximidad entre los diferentes tipos de centros que catalizan las distintas etapas del proceso global (centros metálicos y ácido-básicos) es un parámetro clave para mejorar el rendimiento a 1-butanol cuando se incorporan ambas fases y se alimenta H_2 . Es decir, los distintos centros activos tienen que estar sobre la misma superficie para permitir la movilidad de los átomos de hidrógeno desde las nanopartículas, una vez que se disocia la molécula de H_2 , hasta los centros activos en los que se encuentran adsorbidos los intermedios de reacción (generalmente de tipo ácido-básico).

Los resultados obtenidos en este capítulo, así como la discusión de éstos, se muestran en las publicaciones que se incluyen seguidamente, y que se citan a continuación:

- Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez, *Tuning the selectivities of Mg-Al mixed oxides for ethanol upgrading reactions through the presence of transition metals*, Applied Catalysis A, General 559 (2018) 167-174.
- Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez, *Enhancement of the 1-butanol productivity in the ethanol condensation catalyzed by noble metal nanoparticles supported on Mg-Al mixed oxide*, Applied Catalysis A, General 563 (2018) 64-72.
- Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez, *Copper-basic sites synergic effect on the ethanol dehydrogenation and condensation reactions*, ChemCatChem 10 (2018) 3583-3592.

El material complementario de las publicaciones se adjunta en el apartado de Anexos.

p. 103-110 se corresponden con el artículo:

Quesada Sánchez, Jorge; Faba Peón, Laura; Díaz Fernández, Eva; y Ordóñez García, Salvador. *Tuning the selectivities of Mg-Al mixed oxides for ethanol upgrading reactions through the presence of transition metals*. En **Applied Catalysis A: General**, 559, p. 167-174 (2018); doi: 10.1016/j.apcata.2018.04.022

La versión de la editorial está disponible, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.022>

p. 111-119 se corresponden con el artículo:

Quesada Sánchez, Jorge; Faba Peón, Laura; Díaz Fernández, Eva; y Ordóñez García, Salvador. *Enhancement of the 1-butanol productivity in the ethanol condensation catalyzed by noble metal nanoparticles supported on Mg-Al mixed oxide*. En **Applied Catalysis A: General**, 563, p. 64-72 (2018); doi: 10.1016/j.apcata.2018.06.037

La versión de la editorial está disponible, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2018.06.037>

p. 121-130 se corresponden con el artículo:

Quesada Sánchez, Jorge; Faba Peón, Laura; Díaz Fernández, Eva; y Ordóñez García, Salvador.
Copper-basic sites synergic effect on the ethanol dehydrogenation and condensation reactions.
En **ChemCatChem**, 10, p. 3583-3592 (2018); doi: 10.1002/cctc.201800517

La versión de la editorial está disponible, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace:

<http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201800517>

6. Condensación de etanol catalizada por
nanopartículas de oro soportado sobre
óxido de titanio

Este capítulo se centra en el empleo de catalizadores basados en TiO_2 para la condensación de etanol en fase gaseosa. El uso del TiO_2 como catalizador en la condensación se valoró debido a los buenos resultados que presenta este material en otras reacciones de condensación aldólica (considerada la etapa más importante del proceso completo de condensación de etanol).

Se examina la variación de la actividad catalítica, con el 1-butanol como producto objetivo, utilizando tres catalizadores: un material comercial de TiO_2 P25, una modificación del mismo, y un tercero, bifuncional, en el que se han soportado nanopartículas de Au sobre el TiO_2 modificado (con baja carga metálica, 1.5 % peso). La utilización del catalizador bifuncional y la alimentación de H_2 fue en línea con las mismas ideas planteadas en la sección anterior (capítulo 5). Aunque el Au no sea uno de los metales comúnmente utilizados como catalizador en reacciones de hidrogenación, presenta un comportamiento característico, muy interesante, cuando se encuentra en forma de nanopartículas de pequeño tamaño, catalizando las hidrogenaciones en condiciones de temperatura suaves.

Se han hecho ensayos del TiO_2 y TiO_2 modificado alimentando H_2 al sistema de reacción, con el fin de examinar cómo puede afectar la presencia de hidrógeno al comportamiento mostrado por estos materiales en la reacción. De este modo, se podría diferenciar entre las contribuciones de los diferentes componentes de las fases que conforman el catalizador (TiO_2 y Au). Siguiendo esta línea, se emplea un material de SiO_2 (material inerte en reacción) con nanopartículas de Au soportadas sobre su superficie (similares a las del material de base TiO_2), con el objetivo de aclarar la influencia de la adición del Au sobre la condensación de etanol en ausencia y presencia de H_2 . Así, se permite también estudiar el efecto que tiene la presencia de Au sobre la deshidrogenación del etanol hacia acetaldehído (primera etapa de la reacción de Guerbet de etanol a 1-butanol), que ayudaría a mejorar el rendimiento del proceso global.

Los catalizadores se caracterizaron previamente a su uso, para conocer sus propiedades texturales, concentración y distribución de centros activos, así como la dispersión metálica y el tamaño medio de partícula (en el caso de los materiales de Au soportado). De este modo, fue posible relacionar las propiedades superficiales, con las diferencias de actividad (en términos de conversión y selectividad) que se observaron entre los diferentes catalizadores. Los resultados de este trabajo se obtuvieron mediante análisis de la corriente gaseosa

(cromatografía de gases *on-line*), y de la superficie del sólido durante reacción (espectroscopía DRIFT *in situ*).

Se siguió la evolución de la actividad catalítica en el intervalo de temperatura de 250 – 400 °C en presencia y ausencia de H₂, utilizando los diferentes materiales de TiO₂ (comercial, modificado, y modificado con Au soportado) y de SiO₂ con Au soportado. De acuerdo con los resultados experimentales, la incorporación de las nanopartículas de Au favorece, en gran medida, la deshidrogenación de etanol a acetaldehído. La combinación de H₂ y Au promueve la formación de 1-butanol, especialmente a la temperatura más baja, debido a la mejora conseguida en las etapas de hidrogenación. La presencia de H₂ no tiene ningún efecto significativo sobre los resultados alcanzados cuando se trabaja con los catalizadores que no disponen de componente metálica (TiO₂ y TiO₂ modificado).

Los resultados obtenidos a partir del análisis de la fase gaseosa presentan buena correspondencia con los experimentos de espectroscopía infrarroja. Los espectros DRIFT muestran menor intensidad de las bandas de absorción de las diferentes especies químicas cuando se utiliza, en presencia de H₂, el TiO₂ con Au soportado. Esto es consecuencia de la menor concentración de centros activos en la superficie del material, debido a la adición de las nanopartículas de Au. En ausencia de H₂, prácticamente no se aprecian variaciones en el caso del TiO₂ y TiO₂ modificado. Sin embargo, en presencia de Au se observa la aparición de bandas de absorción relacionadas con insaturaciones, como resultado de la menor capacidad de hidrogenación del sistema de reacción.

Los resultados que se obtuvieron en este trabajo y la discusión de los mismos, se presentan en la publicación que se incluye seguidamente:

- J. Quesada, R. Arreola-Sánchez, L. Faba, E. Díaz, V.M. Rentería-Tapia, S. Ordóñez. *Effect of Au nanoparticles on the activity of TiO₂ for ethanol upgrading reactions*, Applied Catalysis A, General 551 (2018) 23-33.

El material complementario de la publicación se adjunta en el apartado de Anexos.

p. 135-145 se corresponden con el artículo:

Quesada Sánchez, Jorge; Arreola Sánchez, Ricardo; Faba Peón, Laura; Díaz Fernández, Eva; Rentería Tapia; Víctor Manuel; y Ordóñez García, Salvador. *Effect of Au nanoparticles on the activity of TiO₂ for ethanol upgrading reactions*. En **Applied Catalysis A: General**, 551, p. 23-33 (2018); doi: 10.1016/j.apcata.2017.12.004

La versión de la editorial está disponible, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.12.004>

7. Estabilidad catalítica de óxidos mixtos
de Mg-Zr en la autocondensación de
acetona

El objeto de este capítulo es el estudio de la desactivación catalítica de óxidos mixtos de Mg-Zr en la autocondensación de acetona en fase gas. El análisis de la estabilidad de los catalizadores en esta reacción no se ha tratado como un único campo de estudio hasta el momento. Sin embargo, el desarrollo de procesos catalíticos no sólo precisa del diseño de catalizadores activos, sino también, estables. Por ello, se necesita profundizar en la investigación de la desactivación catalítica y sus causas, con la finalidad de desarrollar catalizadores activos, pero también estables a las condiciones de operación del proceso.

Los óxidos mixtos de Mg-Zr se eligen como catalizador para este trabajo en base a los resultados satisfactorios que se observaron en estudios previos. El estudio se centró en analizar la evolución de la conversión y distribución de familias de productos (C6 y C9) con el tiempo en función de las temperaturas de reacción (250, 350 y 450 °C). La espectroscopía DRIFT se utilizó para caracterizar la superficie del catalizador fresco y para identificar las bandas características de los productos de reacción. De este modo, se pudo realizar un seguimiento de la evolución del mecanismo de reacción con la temperatura mediante espectroscopía DRIFT, analizando las especies químicas que se formaron sobre la superficie del catalizador para las diferentes temperaturas evaluadas (50 – 450 °C).

El efluente gaseoso de reacción se analizó mediante cromatografía de gases durante un tiempo de reacción de 8 h. Se comparó la evolución de los gases de reacción con los resultados obtenidos por espectroscopía DRIFT, llegando a establecer una relación entre las especies químicas observadas en la fase gaseosa y sobre la fase sólida (catalizador). Esto permitió conocer cómo evoluciona la capacidad de adsorción-desorción de los diferentes productos de reacción con la temperatura en las condiciones de operación seleccionadas. Tras el estudio experimental, se puede determinar que la pérdida de estabilidad catalítica (disminución de la conversión y variación de las selectividades hacia C6 y C9) con el tiempo, está ligada a un aumento de la saturación de la superficie del catalizador. El aumento de la intensidad de las bandas de absorción con el tiempo de reacción es más pronunciado a mayor temperatura, sugiriendo formación y adsorción permanente de oligómeros y/o coque. Además, se recogieron muestras del catalizador usado a diferentes tiempos de reacción para cada una de las temperaturas estudiadas, y se analizaron con diferentes técnicas (fisisorción de N₂, TPO y

extracción con disolvente y análisis del extracto por GC) para evaluar el cambio de las propiedades morfológicas de la superficie del catalizador y la naturaleza de los depósitos generados sobre dicha superficie. La síntesis de todos estos experimentos permite establecer que la pérdida de estabilidad del material es debida a la adsorción de productos de reacción, de diferente naturaleza, en función de la temperatura de operación. Así, a la temperatura más baja estudiada, la desactivación es debida a la adsorción de C6 y C9 (productos de reacción deseados), mientras que, a la temperatura intermedia se forman depósitos carbonosos correspondientes a productos de oligomerización, y a la temperatura más alta, coque, dando lugar a una adsorción fuerte y permanente.

Los resultados que se obtuvieron a lo largo de este trabajo y la discusión de los mismos, se recogen en la publicación que se incluye seguidamente:

- Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Simona Bennici, Aline Auroux, Salvador Ordóñez. *Role of surface intermediates in the deactivation of Mg-Zr mixed oxides in acetone self-condensation: A combined DRIFT and ex situ characterization approach*, Journal of Catalysis 329 (2015) 1-9.

El material complementario de la publicación se adjunta en el apartado de Anexos.

p. 151-159 se corresponden con el artículo:

Quesada Sánchez, Jorge; Faba Peón, Laura; Díaz Fernández, Eva; Bennici, Simona; Auroux, Aline; y Ordóñez García, Salvador. *Role of surface intermediates in the deactivation of Mg-Zr mixed oxides in acetone self-condensation: A combined DRIFT and ex situ characterization approach*. En **Journal of Catalysis**, 329, p. 1-9 (2015); doi: 10.1016/j.jcat.2015.04.029

La versión de la editorial está disponible, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.029>

8. Reacciones de condensación-hidrogenación para la valorización de acetona

Este capítulo aborda la valorización de acetona hacia cetonas saturadas de mayor número de carbonos mediante la combinación de reacciones de condensación e hidrogenación. En concreto, los productos deseados son el MIBK y DIBK. Como catalizadores se utilizan dos materiales bifuncionales que consisten en nanopartículas metálicas (Pt y Ni, respectivamente) soportadas sobre TiO₂ anatasa. El Pt y Ni se seleccionaron como metales de los catalizadores bifuncionales debido a que son dos de los metales más utilizados para catalizar reacciones de hidrogenación; a la vez que se consideraron elementos representativos de metales nobles y de transición, respectivamente. El soporte, TiO₂ se eligió como componente ácido-básica de los catalizadores bifuncionales por el buen comportamiento mostrado en condensación aldólica, basado en estudios previos.

Al igual que en capítulos anteriores, los catalizadores fueron caracterizados previamente a su uso. La influencia de la adición de las nanopartículas metálicas en las propiedades de química superficial del TiO₂ original (modificación de la concentración y distribución de centros activos) se evaluó mediante experimentos de reacción de condensación de acetona en atmósfera inerte. Esta reacción sólo es catalizada, en gran medida, por la componente ácido-básica del material. Así, los cambios observados en el comportamiento de los catalizadores bifuncionales se relacionan directamente con la modificación de la química superficial del TiO₂, como consecuencia de la adición de la fase metálica. En todos los casos, los productos formados son los mismos: cetonas insaturadas C6 y C9, y mesitileno. Analizando los resultados experimentales, las principales diferencias que se observan son en términos de estabilidad catalítica, sufriendo mayor desactivación los catalizadores bifuncionales, especialmente el que posee Ni. Los análisis de TPO llevados a cabo sobre los catalizadores usados muestran que la desactivación es debida a la deposición de C6 y C9 para los catalizadores modificados con Pt y Ni, mientras que, también, se identifican productos de oligomerización sobre el TiO₂ original. Los oligómeros no se forman cuando se utilizan los catalizadores bifuncionales debido a su menor concentración de centros activos, como consecuencia del bloqueo parcial de los mismos por la adición del metal.

Cuando la autocondensación de acetona se lleva a cabo en presencia de H₂, el comportamiento de los catalizadores binfuncionales cambia por completo, debido a la capacidad de activación de la molécula de hidrógeno. Así, el catalizador con nanopartículas de Pt tiene como productos

de reacción MIBK y DIBK, con una selectividad en conjunto prácticamente total, sólo viéndose pequeñas cantidades de C9 insaturados y MIBC (este último sólo a tiempos iniciales). El cambio del mecanismo de reacción hacia la formación cetonas saturadas, debido a la presencia H_2 , provoca que la conversión aumente notablemente. La estabilidad del material no se ve afectada con el tiempo de reacción. Consecuentemente, los espectros DRIFT presentan intensidad constante en todas las bandas con el tiempo de reacción, y los resultados de TPO del catalizador usado demuestran que la adsorción correspondiente a C6 es prácticamente insignificante.

El catalizador con nanopartículas de Ni se muestra estable con el tiempo en presencia de H_2 , mejorando ligeramente la actividad en términos de conversión, con respecto a los resultados obtenidos en ausencia de H_2 . Sin embargo, en comparación con el catalizador con Pt, prácticamente no cataliza las reacciones de hidrogenación, obteniendo selectividades muy bajas hacia MIBK y nulas hacia DIBK. No obstante, la capacidad de activación de la molécula de hidrógeno por parte del Ni permite reducir la adsorción de productos sobre la superficie del material y controlar la reacción de condensación, como muestran los resultados de TPO realizado al catalizador usado (baja adsorción de C6). Así, las selectividades hacia C6 y C9 insaturados se mantienen prácticamente constantes durante el tiempo de reacción. Del mismo modo, los espectros DRIFT muestran que las intensidades de las bandas de adsorción de las especies químicas presentes en la superficie del catalizador permanecen constantes a lo largo del tiempo de reacción.

Se comprobó el efecto que tiene la presencia de hidrógeno sobre el TiO_2 original, sin observar modificaciones significativas, debido a que éste no es capaz de activar la molécula de hidrógeno. Sin embargo, la estabilidad catalítica mejora, asociando esta mejora a la adsorción de H_2 sobre los centros ácidos fuertes de TiO_2 . Esto disminuye la capacidad de estabilización y de adsorción fuerte del TiO_2 , haciendo que el grado de extensión de los procesos de oligomerización se vea afectado. Así, el resultado de TPO muestra adsorción de las mismas especies que en ausencia de hidrógeno, pero con menor cantidad de compuestos adsorbidos.

Los resultados obtenidos en este trabajo, así como la discusión de éstos, se muestran en la publicación que se incluye seguidamente:

- Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez, *Highly-selective Pt/TiO₂ bifunctional catalyst for the one-stage production of saturated higher-ketones from acetone*, en preparación.

El material complementario de la publicación se adjunta en el apartado de Anexos.

Highly-selective Pt/TiO₂ bifunctional catalyst for the one-stage production of saturated higher-ketones from acetone

Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez*

Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Faculty of Chemistry – 33006 Oviedo (Spain)

*corresponding author: sordonez@uniovi.es

Keywords: aldol condensation, hydrogenation, MIBK, DIBK, platinum

ABSTRACT

The transformation of acetone into methyl isobutyl ketone (MIBK) and diisobutyl ketone (DIBK) via combined aldol condensation and hydrogenation is studied in this work. Platinum and nickel were supported as nanoparticles on anatase TiO₂, allowing the resulting catalysts to own both metallic and acid-basic components needed for H₂ activation (hydrogenation) and aldol condensation reaction, respectively. Both bifunctional catalysts (Pt/TiO₂ and Ni/TiO₂) and the parent TiO₂ were previously tested in absence of hydrogen to draw differences in surface chemistry due to the metallic phase addition (activity and stability). When H₂ was supplied, the Pt/TiO₂ showed outstanding results, achieving a lumped selectivity to saturated ketones (MIBK + DIBK) higher than 95 % with 42 % of acetone conversion (63.7 and 31.5 % to MIBK and DIBK, respectively). However, the Ni/TiO₂ was not capable of accomplishing hydrogenation, therefore only MIBK was formed with low selectivity (1.2 %, at conversion of 12 %). Additionally, the three materials enhanced their stability behavior in presence of H₂, no deactivation being observed for 36 ks time on stream with the Pt/TiO₂ and Ni/TiO₂ catalysts. This fact was supported by temperature-programmed oxidation (TPO) and diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy experiments.

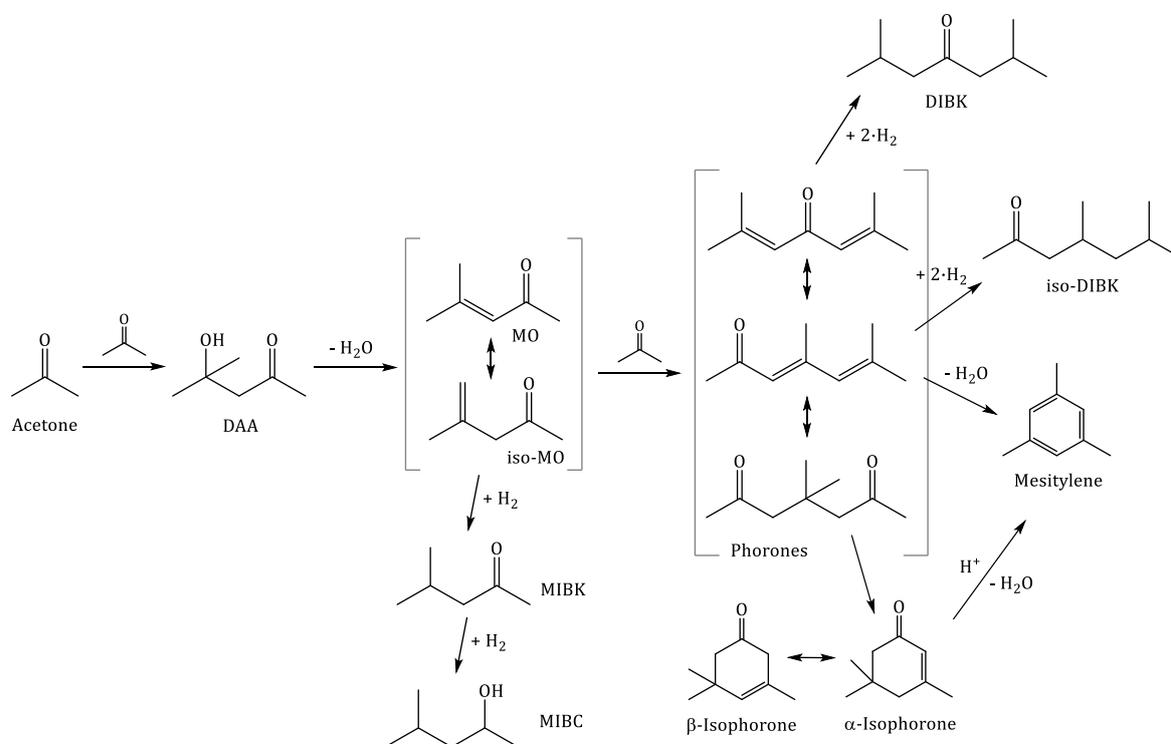
1. Introduction

The catalytic upgrading of acetone is a very promising issue, since this chemical can be obtained from renewable resources (ABE fermentation), as well as a co-product of the phenol manufacture.^[1-5] Although large quantities of acetone are used all over the world, mostly in industrial processes as solvent or cleaning agent, its application as platform molecule to produce many other chemicals is of the highest importance is now starting to be considered.^[6,7] In addition, many different chemicals could be obtained from acetone, such as mesitylene or isobutene, nowadays produced from other building blocks due to different reasons, mainly because of the low technical readiness level of these technologies.^[8] The chance of producing chemicals from acetone is extremely attractive, since it is obtained in huge amounts as byproduct in the synthesis of phenol by the cumene oxidation process.^[9] Based on this, the acetone valorization would be very economically interesting because of the low production cost of acetone regarding other potential chemical precursors. Furthermore, acetone can be also obtained from biomass, such as the ABE fermentation of lignocellulose or pyrolysis processes,^[10,11] therefore the use of this renewable acetone for the production of value-added chemicals brings an additional environmental incentive.^[12]

Value-added products can be formed from acetone by increasing the carbon chain length of the molecule. For this purpose, aldol condensation reactions are one of the most common types of reaction used.^[13] Thus, acetone self-condensation allows obtaining several chemicals of industrial interest such as mesityl oxide and isophorones (used in the manufacturing of paints, resins, adhesives, etc.).^[7] However, when aldol condensation reactions are combined with hydrogenations, different compounds can be produced. Among these chemicals, methyl isobutyl ketone (MIBK) and diisobutyl ketone (DIBK) are the most important ones, because of their relevant applications as solvents, extracting agents, lubricants precursors, etc.^[14-16] The advantage of this way of obtaining both MIBK and DIBK is that they are formed in a single stage, whereas they are currently co-produced from acetone by a three-stage process.^[17,18] The different reaction pathways and steps in the acetone catalytic upgrading, merging aldol condensation and hydrogenation reactions, are depicted in Scheme 1.

Basic oxides showed a successful behavior between the different sorts of heterogeneous catalysts that have been tested to promote the aldol condensation reaction.^[3,19] Nevertheless, a hydrogen source, generally molecular hydrogen, and metallic phase are needed to accomplish hydrogenation reactions. The presence of the metal, precious or transition one, allows to activate the hydrogen molecule, what acid-basic materials cannot perform. Consequently,

bifunctional catalysts are needed to achieve the acetone valorization by combining both aldol condensation and hydrogenation reactions.



Scheme 1 Overall proposed mechanism for acetone conversion through combined aldol self-condensation and hydrogenation reactions (DAA: diacetone alcohol; MO: mesityl oxide; MIBK: methyl isobutyl ketone; MIBC: methyl isobutyl carbinol; DIBK: diisobutyl ketone)

Therefore, two bifunctional anatase-TiO₂-based catalysts with low loading of metal, 1.5 wt.% Pt/TiO₂ and Ni/TiO₂, were used in the gas-phase acetone self-condensation in presence of H₂, with the aim of producing saturated ketones (MIBK and DIBK) with high selectivities. Both platinum and nickel were selected since they are among the most active hydrogenation metallic phases.^[20,21] Results obtained were compared with those reached when the parent TiO₂ was used, both in presence and in absence of H₂. Thus, the role of the metallic phase presence on the TiO₂ support and hydrogen on the catalytic activity and stability was studied. In addition to the analysis of the gas-phase by gas chromatography, temperature-programed oxidation (TPO) and diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy, were used to analyzed the interaction between the intermediates and other adsorbed species and the solid surface, completing a deeper study.

2. Methods

2.1. Catalyst synthesis

Parent anatase TiO₂ (Alfa Aesar, 99.6 %) was treated in flowing dry air (40 cm³ g⁻¹ min⁻¹) by heating from 293 to 723 K at 10 K min⁻¹, holding the final temperature for 3 h, and then cooled to room temperature. The Pt/TiO₂ catalyst was prepared from this pretreated TiO₂ by incipient wetness impregnation using a platinum precursor, Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (Aldrich, 99.995 %). The aqueous solution of the precursor, 1.15 ml (5 wt.% Pt(NH₃)₄(NO₃)₂), was added dropwise (40 µl) on 2 g of pretreated TiO₂ in order to achieve 1.5 wt.% of platinum loading. The resulting material was dried at 383 K for 24 h before treating it, following the same procedure as that previously explained for the TiO₂ support. After this, the material was exposed under 10 vol.% H₂/Ar flow (100 cm³ g⁻¹ min⁻¹) and heated from 298 to 673 K (5 K min⁻¹ of heating ramp) holding the temperature for 1 h to ensure that all the metal is in its reduced state. Finally, the catalyst was cooled to room temperature in flowing He (40 cm³ g⁻¹ min⁻¹). The 1.5 wt.% Ni/TiO₂ catalyst was synthesized following the same procedure as the Pt/TiO₂, using a 11.6 wt.% Ni(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich, 99.999 %) aqueous solution.

2.2. Characterization

The morphological properties of the materials were analyzed by N₂ physisorption using a Micromeritics ASAP 2020. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) theory and the Barret-Joyner-Halenda (BJH) method were used to determine the surface area, and the pore size and volume, respectively. The crystallographic structure of the catalysts was analyzed through X-ray diffraction (XRD) in the 5 – 80° range of 2θ (scanning rate of 2° min⁻¹) with CuKα line, using a Philips PW 1710 system. Temperature-programed oxidation (TPO) analyses of spent catalysts were performed in a Micromeritics AutoChem II 2920 equipment. Samples (70 mg) were exposed to a 5 vol.% O₂/He flow (285 cm³ g⁻¹ min⁻¹) heating from 293 to 723 K with an increasing temperature rate of 2.5 K min⁻¹. Signals of the resulting combustion gases were monitored by mass spectrometry using a Pfeiffer Vacuum Omnistar Prisma. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) analyses of the bifunctional materials (Pt/TiO₂ and Ni/TiO₂) were carried out to ascertain the particle size distribution by measuring a number of particles, n, higher than one hundred, with a JEOL JEM-2100 microscope. The average particle size (d_{av}) is calculated by the formula: $d_{av} = \sum_i n_i d_i^3 / \sum_i n_i d_i^2$, being d the size of a specific particle.^[22]

2.3. Reaction studies

Catalytic activity and stability experiments were carried out at 573 K in a U-shaped fixed bed reactor (4.0 mm i.d.; made of quartz). The material sample (0.1 g; 250 – 355 μm) was held by a quartz plug and kept at constant temperature using a PID-controlled furnace, measuring the temperature by a thermocouple placed inside the reactor near the sample. The catalyst was pretreated at 673 K for 1 h before the catalytic experiment in flowing 20 vol. % H_2/He ($200 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) when testing bifunctional materials (Pt/TiO_2 and Ni/TiO_2), but in He flow ($200 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) in the case of parent TiO_2 . After this, the catalytic system was cooled to the reaction temperature, keeping the gas stream. Acetone ($0.017 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, VWR, $\geq 99.9\%$) was introduced into the gas flow (resulting in 20 mol %) by a liquid syringe-pump and vaporized in a heated transfer line (523 K), being 7.8 h^{-1} the weight hourly space velocity (WHSV). The reactor effluent stream was analyzed by gas chromatography (HP 6890Plus GC; TRB-5MS capillary column, 30 m, 0.25 mm) using a flame ionization detector (FID). Both retention times and response factors of the different compounds were determined by using standards. Additionally, the use of standards and speciation by mass spectrometry after gas-chromatographic separation (Shimadzu QP-2010), using the same column as in the GC-FID analyses and a similar temperature procedure, were employed to complete the identification of the species.

2.4. Infrared analyses during reaction

Infrared spectra were measured using diffuse reflectance infrared fourier transform (DRIFT) spectroscopy in a Thermo Nicolet Nexus FT-IR equipped with the Smart Collector accessory and mercury cadmium telluride (MCT) detector. The material sample (20 mg) was placed inside the temperature-controlled catalytic chamber. The catalyst was pretreated at 673 K for 1 h in flowing 20 vol.% H_2/He ($500 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) while analyzing the bifunctional materials, or in He flow ($500 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) with the TiO_2 , before performing the experiment. The gas stream was saturated with acetone by passing through a bubbler at constant temperature (external cooling at 273 K), before entering into the catalytic chamber. Signals were acquired in the $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ wavenumber range, subtracting the KBr standard background. The Kubelka-Munk theory was used to convert the signals and to obtain the spectra, allowing semi-quantitative analyses and the comparison between different spectra.

3. Results and discussion

The modification of the pretreated TiO_2 by incorporation of platinum and nickel led to well distributed nanoparticles on the parent TiO_2 surface, as it was observed by HRTEM analyses. The particle size distribution and mean size are shown in Figure 1 (characteristic micrographs of both materials are included in the Supporting Information, Figure S1). The presence of the nanoparticles causes slight changes on the morphological properties and chemical surface of the resulting bifunctional materials (Pt/TiO_2 and Ni/TiO_2) regarding the starting bare TiO_2 . Thus, different values of specific surface area (50.7 , 46.8 , and $44.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), pore volume (0.57 , 0.49 , and $0.46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) and pore size (42.8 , 37.0 , and 37.4 nm) were determined when analyzing the three materials (bare TiO_2 , Pt/TiO_2 , and Ni/TiO_2). The variations between the results observed for the metal-modified catalysts in comparison to the parent TiO_2 were relatively small because of the low metal loading of platinum and nickel in their respective materials (only $1.5 \text{ wt.}\%$). According to this, the results obtained by XRD analyses showed anatase crystallographic structure for the Pt/TiO_2 and Ni/TiO_2 , without noticing any peak related to platinum and nickel metallic phases (diffractograms included in Figure S2).

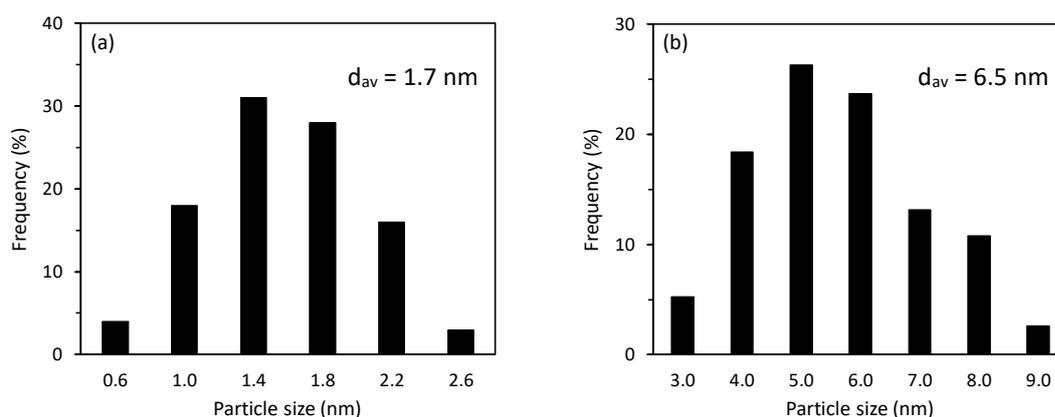


Figure 1 Particle size distribution and average size of the (a) Pt/TiO_2 and (b) Ni/TiO_2 catalysts

However, although the addition of the metal on the bare TiO_2 had a little effect on the change of the morphological properties, it is likely to affect in a greater extent the surface chemistry of the starting parent TiO_2 (concentration and distribution of the acid and basic sites).^[23]

In this light, preliminary catalytic studies were carried out in the acetone self-condensation without H_2 supplying in order to check the likely different catalytic behavior of each material in aldol condensation (main reaction). This was considered based on two reasons: (i) the probe molecule use for the characterization of the surface chemistry is the one used throughout this work (acetone); (ii) the acetone self-condensation, considered as a model reaction, is catalyzed by acid-basic materials (mainly acid-basic pairs of medium strength).^[7]

The evolution of the conversion with the time-on-stream for the three catalysts in the acetone self-condensation in absence of H_2 is shown in Figure 2.

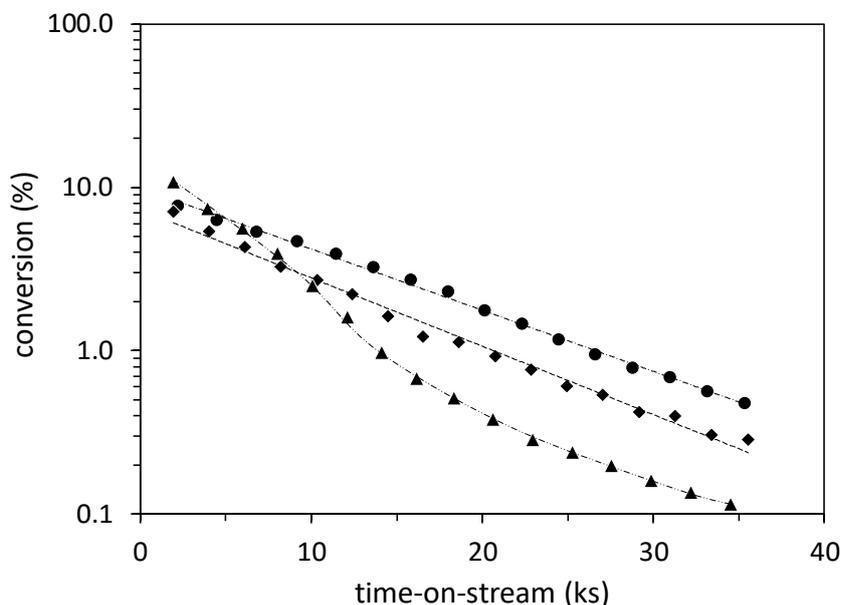


Figure 2 Conversion evolution with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K in absence of H_2 (WHSV = 7.8 h^{-1}). Symbols: ● TiO_2 , ◆ Pt/TiO_2 , and ▲ Ni/TiO_2

Conversion values obtained at zero time (calculated by extrapolation) were 8.6, 7.8, and 12.1 % with parent TiO_2 , Pt/TiO_2 , and Ni/TiO_2 , respectively. From these results, it was noticed that the catalytic activity of parent TiO_2 and the Pt-bifunctional materials is very similar, whereas the Ni-bifunctional was more active catalyzing the acetone self-condensation. However, regarding the stability of the materials, the parent TiO_2 was the most stable catalyst, but showing an activity drop of 93.5 % after 35 ks. Concerning both bifunctional materials, the activity descents reached after the same reaction time were 95.8 and 99.1 % with the Pt and Ni, respectively. Selectivities to the C6 pool (mesityl and isomesityl oxides) and C9 pool (phorones, isophorones, and mesitylene) are included in Figure 3.

No other reaction product was identified apart from those mentioned above, hence the selectivities to C6 and C9 species are complementary. In general terms, the trimer formation reaction is severely deactivated, being this reaction almost completely suppressed at $TOS > 20$ ks. Although the selectivity to C6 and C9 were similar at initial times with the three catalysts (approximately 70 and 30 % for C6 and C9, respectively), their evolution with the time-on-stream were slightly different. Thus, the selectivity to C9 decreased more slowly when using the parent TiO_2 as catalyst than the bifunctional catalysts, achieving values of zero

selectivity around 29 ks of reaction time in contrast with 23 and 16 ks with the Pt/TiO₂ and Ni/TiO₂, respectively. This different change in the evolution of the selectivities with the three materials is suggested to be directly related to a catalytic deactivation phenomenon. Based on this, the stability loss is due to subsequent aldol condensation reactions that produce oligomerization and coke formation, reducing the amount of active sites on the catalytic surface, as it was reported.^[3] However, the low strength active sites are not able to catalyze the aldol condensation of higher species, therefore this fact implies gradually deactivation with the reaction time favoring the formation of C6 compounds. In this light, in the case of the Pt/TiO₂ catalyst, it can be concluded that the presence of the platinum nanoparticles on the bare TiO₂ produced a decrease in the quantity of acid-basic active sites, being suggested as the main cause of the low catalytic activity for the acetone self-condensation. Furthermore, the progressively deactivation of these active sites led to worse catalytic stability, since its concentration is lower than that owned by the parent TiO₂.

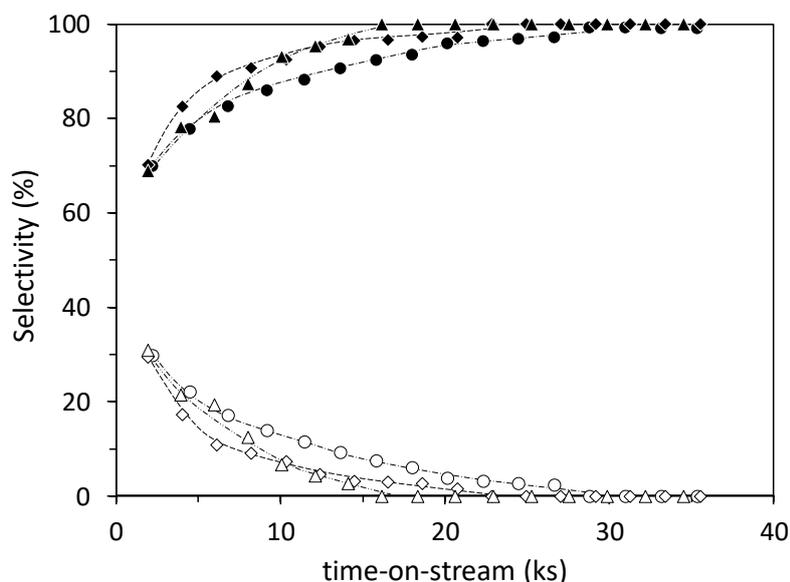


Figure 3 Selectivity evolution to C6 and C9 species with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K in absence of H₂ (WHSV = 7.8 h⁻¹). Symbols: ● TiO₂, ◆ Pt/TiO₂, and ▲ Ni/TiO₂ (Black symbols: C6; white symbols: C9)

Concerning the Ni/TiO₂ material, even though the presence of nickel nanoparticles is likely to have a similar adverse-effect as platinum on the acid-basic surface, this catalyst showed better results comparing with the parent TiO₂ presuming that nickel contributed to increase the catalytic activity. On the other hand, the stability behavior of this catalyst was the worst between all the three materials not only because of the same cause as suggested for the Pt-bifunctional (deactivation of low amount of active sites), but also due to the nickel presence.

This hypothesis is in agreement with previous works that confirms the drawback of nickel-based catalysts in terms of stability.^[24,25]

Once the catalytic behavior of each material was checked in the acetone self-condensation under inert conditions, the same set of experiments were performed in presence of H₂. The evolution of the conversion with the reaction time is shown in Figure 4. Conversion values achieved at initial times were 8.0, 42.6, and 14.2 % with the parent TiO₂, Pt/TiO₂, and Ni/TiO₂, respectively. As it was expected, the hydrogen feeding almost did not affect the activity of the parent TiO₂ (conversion descent of 6.9 % when H₂ was fed), since this material lacks metallic phase to activate the hydrogen molecule, not being able to perform other reactions different from the main one (aldol condensation). According to this, the gas-effluent analysis indicated the formation of the same chemical species as in the previous experiment under inert conditions, without identifying new ones linked to hydrogenation reactions. The slightly lower conversion achieved when H₂ is supplied might be associated with the non-dissociative adsorption of molecular hydrogen on the strong acid sites.^[23] On this basis, the blockage of part of the acid sites of the TiO₂ implies lower ability of this material to stabilize on its surface the compounds and intermediates, hence accomplishing lower acetone conversion rates.

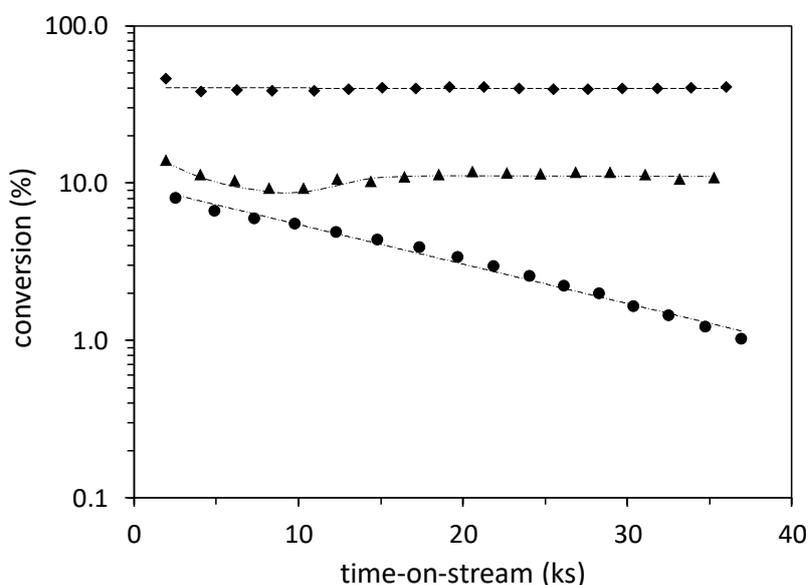


Figure 4 Conversion evolution with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K in presence of H₂ (WHSV = 7.8 h⁻¹). Symbols: ● TiO₂, ◆ Pt/TiO₂, and ▲ Ni/TiO₂

However, the presence of H₂ favored the improvement of the acetone conversion when working with both Pt and Ni bifunctional catalysts, being worth mentioning the very high

enhancement reached with the Pt/TiO₂ catalyst (improvements of 490 and 17 % with the Pt/TiO₂ and Ni/TiO₂).

Concerning the catalytic stability of the parent TiO₂, it was observed lower conversion drop in the presence of H₂ over 35 ks (87.5 %). This improvement might be related to the worse molecule-stabilization capacity of this material in presence of H₂, which hinders the oligomerization and coke formation on the catalytic surface, resulting in lower deactivation. Differences in selectivity towards C6 and C9 species working in presence of H₂ were almost negligible (Figure 5 and Figure 6, respectively), regarding those reached under inert conditions.

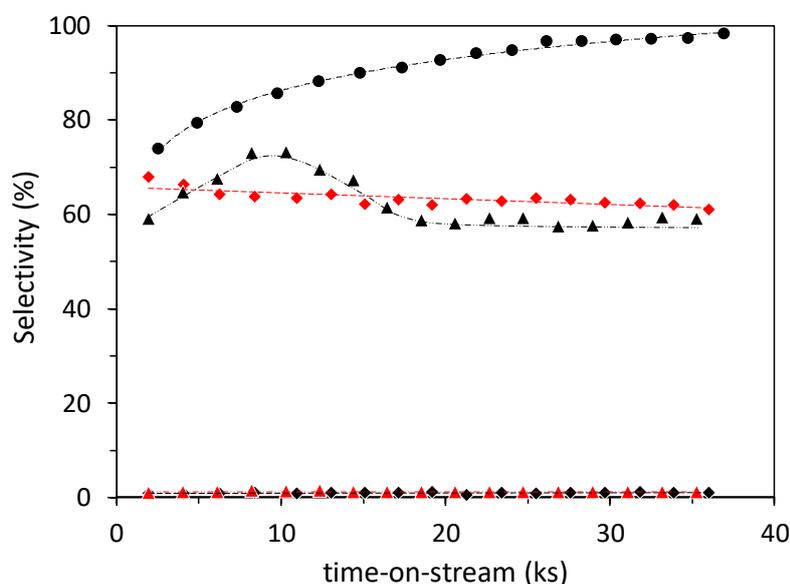


Figure 5 Selectivity evolution to C6 and MIBK species with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K in presence of H₂ (WHSV = 7.8 h⁻¹). Symbols: ● TiO₂, ◆ Pt/TiO₂, and ▲ Ni/TiO₂ (Black symbols: C6; red symbols: MIBK)

Variations were noticed at initial times, at which the selectivity to C9 was a bit higher in absence of H₂, because the acetone conversion was slightly higher comparing with the corresponding values obtained when H₂ was fed. Furthermore, the selectivity to C9 never reached zero values for the reaction time tested, unlike the results achieved in absence of hydrogen, being in agreement with the lower deactivation observed in this experiment. Thus, TPO analyses were carried out to the TiO₂ samples (Figure 7), recovered after 36 ks of time-on-stream in absence and presence of H₂, showing strong adsorption of mainly C9 species on the catalytic surface regardless of the reaction conditions. Moreover, the hypothesis suggested of selective acid-site blockage by molecular hydrogen was confirmed, since the

saturation degree of the surface was lower when H₂ was fed, despite observing the same species.

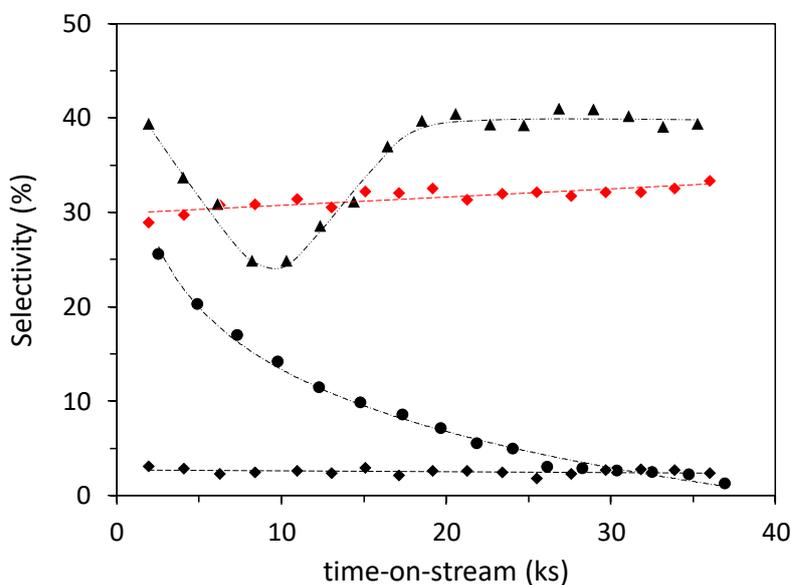


Figure 6 Selectivity evolution to C9 and DIBK species with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K in presence of H₂ (WHSV = 7.8 h⁻¹). Symbols: ● TiO₂, ◆ Pt/TiO₂, and ▲ Ni/TiO₂ (Black symbols: C9; red symbols: DIBK)

In contrast with the results obtained working under inert conditions, the acetone conversion achieved with the bifunctional catalysts in presence of H₂ were kept around the same value for the whole experiment (41 and 12 % with Pt/TiO₂ and Ni/TiO₂, respectively). The TPO analyses with both bifunctional materials showed not only much lower degree of saturation of the surface when H₂ was supplied (like working with the parent TiO₂), but also the characteristic temperature of the species adsorbed were quite different (unlike the results obtained with the parent TiO₂). Thus, the presence of C9 species on the surface of both materials disappeared when working with H₂ and, particularly, there were almost no compounds adsorbed on the Pt/TiO₂. This fact confirmed that the presence of H₂ together with metallic phase had a significant role in the reaction. Indeed, this was due to the ability of platinum and nickel nanoparticles in activating the hydrogen molecule. Thus, it was considered that the catalytic surface held the hydrogen atoms produced on the metallic nanoparticles as adatoms, which can move on the surface by spillover.^[26] These hydrogen adatoms stabilize different intermediates from those favored working under inert conditions, which may imply the formation of saturated compounds by hydrogenation reactions (ketones and alcohols, by C=C and C=O hydrogenation, respectively) and the decrease of the aldol condensation capacity by

hindering enolates formation (key step of the aldol condensation reaction). As a result, the oligomerization and coke formation were extensively reduced or even not promoted, suppressing deactivation.

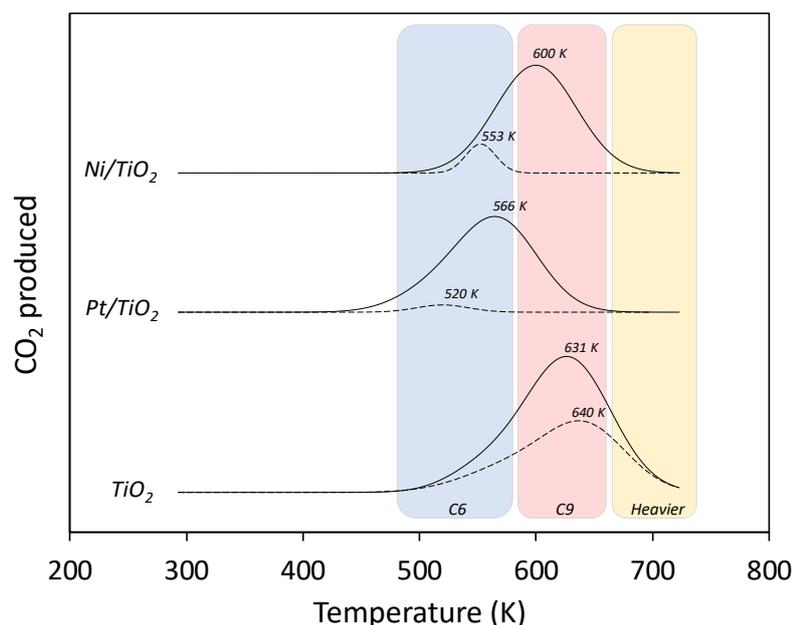


Figure 7 Results obtained by TPO analyses of spent catalysts recovered after 36 ks of time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K in absence (continuous lines) and presence of H₂ (dashed lines). *The identification of the compounds combusted within the framed temperature-regions have been taken from a previous work^[3]*

Selectivity changes were noticed when H₂ was supplied regarding inert conditions because of the variations on the species stabilized by the catalytic surface (Figure 5 and 6). Thus, a totally different behavior was observed with the Pt-bifunctional not only in terms of acetone conversion, but also selectivity. The formation of saturated higher-ketones highlighted (lumping MIBK and DIBK), reaching selectivity values higher than 95 % (at 42 % of acetone conversion), being better results than those reported in the literature.^[27-30] Furthermore, the selectivity towards MIBK was kept almost constant for all the reaction time (63.7 %), with only a little descent of 6.5 % of the initial value. This decrease was directly linked to an increase of the selectivity to DIBK, which was kept around values of 31.5 %. Further hydrogenation, C=O functional group, was almost discarded since only traces of methyl isobutyl carbinol (MIBC) were identified, confirming the selective C=C bond hydrogenation with platinum. Additionally, it is worth mentioning that traces of 2-propanol (obtained by acetone hydrogenation) were also detected, which is in agreement with the fast acetone aldolization step observed on alike acid-basic materials at similar temperatures.^[7] Low amounts of unsaturated C6 and C9

compounds (those detected under inert conditions) were determined, achieving selectivities of only 1.0 and 2.6 %, respectively. The remaining compounds produced were acetic acid, and a mix of isobutene and isobutene (obtained by isobutene hydrogenation) formed from C6 by radical-mediated pathways.^[31] These species were not detected in absence of H₂ due to the lower conversion achieved. In this light, taking into account that the acetone and subsequent aldol condensations and hydrogenations are closely interrelated, the high promotion of saturated higher-ketones entails higher reaction rates of previous steps, justifying the enhancement of the acetone conversion noticed with this catalytic system in presence of H₂. In relation to the Ni/TiO₂ catalyst, almost no saturated products were formed during reaction, with only selectivities to MIBK kept around 1.2 %.

Therefore, the formation of saturated higher-ketones was not favored with this catalyst in presence of H₂, implying almost the same acetone conversion as that reached under inert conditions, in contrast with the Pt/TiO₂. On the other hand, it is suggested that the H₂ supplying in presence of nickel nanoparticles hindered the α H abstraction of higher ketones (\geq C9) to form their respective enolates, reducing the aldol condensation ability of this catalytic system (minimizing or eliminating the oligomerization and coke formation). This fact also allowed keeping the conversion almost around the same value, and the formation of C9 during the reaction time without achieving values of zero, as it was previously observed in absence of H₂. Thus, the mean values of the selectivity to C6 and C9 were 62.6 and 35.9 %, respectively. In good agreement with the low hydrogenation capacity and low conversion, only traces of 2-propanol were detected, and no acetic acid and isobutene formation was noticed. The selectivity to C6 and C9 did not keep constant for the reaction time, showing a drop of the C9 formation from initial times to 10 ks, however similar values of C9 selectivity were reached and then maintained after 20 ks. The selectivity to C6 followed the contrary trend, since C6 and C9 selectivities were essentially complementary. This curious behavior is directly related to the conversion descent noted within the same range of time-on-stream, therefore lower acetone conversion entailed lower aldol condensation degree leading to higher selectivity to C6 at the expense of C9 species. With the aim of gaining further insights about this issue, DRIFTS experiments were carried out at different reaction time.

DRIFT spectra were obtained with the three catalysts working in presence of H₂, shown in Figure 8. Three regions of different intensity were observed, therefore spectra corresponding to each specific region were multiplied by a factor, allowing to analyze all absorption bands in the same graphic. The band at 1740 cm⁻¹, related to the C=O stretching vibration mode of ketones,^[32,33] was the most significant regardless the material used. Other important bands were observed at 1220 and 1350 cm⁻¹, associated with stretching vibration mode of C-C and

bending $\text{C}-(\text{CH}_3)_2$, respectively.^[32,34] Another common band between all materials was noticed around 3000 cm^{-1} , due to stretching vibration modes of $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}_2$, and $\text{C}-\text{H}_3$.^[35]

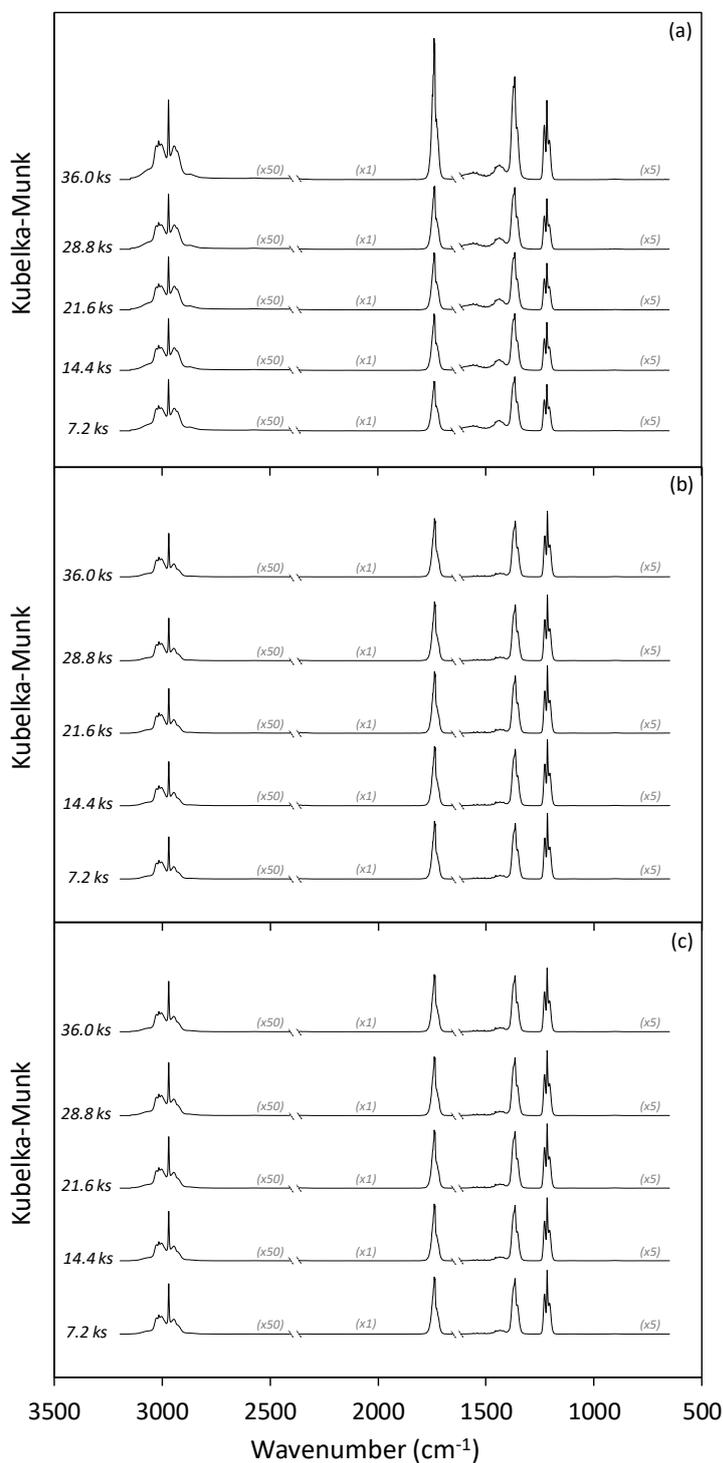


Figure 8 DRIFT spectra recorded during the gas-phase acetone self-condensation at 573 K in presence of H_2 using: (a) TiO_2 , (b) Pt/TiO_2 , and (c) Ni/TiO_2 . Spectra are divided in three differentiated regions multiplied by particular factors (included between brackets) to facilitate the analysis of the absorption bands

Two additional bands at 1440 and 1580 cm^{-1} were almost only observed with the parent TiO_2 catalyst, linked to the $\text{C}-(\text{CH}_3)_2$ stretching vibration mode of mesitylene and stretching of the $\text{C}=\text{C}$ bond.^[32,35]

In view of the results, no conclusions were able to be drawn from the analysis, since almost all the species formed on the catalytic surface share almost all the bands observed, irrespective of the material used. In addition, the analyses were performed regarding the time-on-stream but at isothermal conditions, making it difficult to relate changes in selectivity with variations of the absorption bands (changes in the species adsorbed). However, some interesting events can be pointed out concerning the evolution of the bands with the reaction time comparing the three materials. Thus, the spectra of Pt/TiO_2 and Ni/TiO_2 kept the intensities of the bands during the reaction, whereas they slightly increased with the parent TiO_2 below 28.8 ks and highly raised over this reaction time, suggesting higher strong adsorption of the compounds formed.

This fact is in agreement with the results obtained from the catalytic stability and TPO experiments, since no stability loss were observed with the bifunctional materials in contrast with the parent TiO_2 . Comparing the Pt/TiO_2 and the Ni/TiO_2 catalysts but the band related to stretching $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}_2$, and $\text{C}-\text{H}_3$ (associated with higher molecules) was slightly high in intensity with the Ni/TiO_2 . This event would be due to the formation of C_6 species in a greater extent with this material, as it was previously noticed by the TPO analyses.

4. Conclusions

In view of the results provided throughout the text, the following statements can be concluded in terms of catalytic activity in the gas-phase acetone self-condensation in presence of H_2 : (i) the parent TiO_2 only yielded unsaturated C_6 and C_9 compounds, because of its inability to activate the hydrogen molecule, avoiding hydrogenation reactions; (ii) the Pt/TiO_2 allowed obtaining saturated higher-ketones, MIBK and DIBK, with an excellent combined selectivity higher than 95 % at 42 % of acetone conversion (selectivities of 63.7 and 31.5 % to MIBK and DIBK, respectively); (iii) the Ni/TiO_2 showed low conversion (12 %) and almost no hydrogenation ability, only MIBK was formed but with very low selectivity (1.2 %). The three materials improved their catalytic stability in presence of H_2 regarding working under inert conditions. Indeed, no deactivation was noticed for 36 ks of time-on-stream when using either Pt/TiO_2 or Ni/TiO_2 . Despite little hydrogenation was accomplished with the Ni/TiO_2 , the selectivity to C_9 was kept during the reaction time unlike in absence of H_2 , when values of zero were reached above 16 ks. TPO and DRIFT spectroscopy analyses confirmed that the

enhancement of the stability for the three materials was due to lower saturation degree of the catalytic surface and, especially with the bifunctionals, the adsorption of lighter species, being this fact directly related to the presence of H₂.

Acknowledgments

Funding resources from the MINECO (Ministry of Economy and Competitiveness) of the Spanish Government (contracts CTQ2014-52956-C3-1-R and CTQ2017-89443-C3-2-R). Jorge Quesada thanks the Regional Government of the Principality of Asturias for his PhD fellowship of the Severo Ochoa Program (PA-14-PF-BP14-105).

References

- [1] M. G. Álvarez, A. M. Frey, J. H. Bitter, A. M. Segarra, K. P. de Jong, F. Medina, *Appl. Catal. B* 134-135 (2013) 231-237.
- [2] O. Kikhtyanin, V. Kelbichová, D. Vitvarová, M. Kubů, D. Kubička, *Catal. Today* 227 (2014) 154-162.
- [3] J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Bennici, A. Auroux, S. Ordóñez, *J. Catal.* 329 (2015) 1-9.
- [4] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
- [5] R. M. West, Z. Y. Liu, M. Peter, C. A. Gärtner, J. A. Dumesic, *J. Mol. Catal. A* 296 (2008) 18-27.
- [6] W. L. Howard, Acetone, p. 12, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* Volume 1, John Wiley & Sons, Inc., 2011, Volume 1.
- [7] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Appl. Catal. B* 142-143 (2013) 387-395.
- [8] S. Herrmann, E. Iglesia, *J. Catal.* 346 (2017) 134-153.
- [9] S. Sifniades, A. B. Levy, H. Bahl, Acetone, p. 3, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Volume 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, Volume 1.
- [10] X. Sheng, N. Li, G. Li, W. Wang, A. Wang, Y. Cong, X. Wang, T. Zhang, *Green Chem.* 18 (2016) 3707-3711.

- [11] K. A. Goulas, G. Gunbas, P. J. Dietrich, S. Sreekumar, A. Grippo, J. P. Chen, A. A. Gokhale, F. D. Toste, *ChemCatChem* 9 (2017) 1-10.
- [12] S. Ordóñez, E. Díaz, M. León, L. Faba, *Catal. Today* 167 (2011) 71-76.
- [13] E. I. Gürbüz, E. L. Kunkes, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B* 94 (2010) 134-141.
- [14] A. A. Nikolopoulos, B. W. L. Jang, J. J. Spivey, *Appl. Catal. A* 296 (2005) 128-136.
- [15] M. Balakrishnan, G. E. Arab, O. B. Kunbargi, A. A. Gokhale, A. M. Grippo, F. D. Toste, A. T. Bell, *Green Chem.* 18 (2016) 3577-3581.
- [16] Z. Xu, L. Wang, M. Wu, Y. Xu, R. Chi, P. Li, J. Zhao, *Hydrometallurgy* 165 (2016) 275-281.
- [17] A. C. C. Rodrigues, J. L. F. Monteiro, *Appl. Catal. A* 362 (2009) 185-192.
- [18] Y. L. Hwang, T. C. Bedard, Ketones, p. 7, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Volume 1*, John Wiley & Sons, Inc., 2001, Volume 14.
- [19] Z. D. Young, S. Hanspal, R. J. Davis, *ACS Catal.* 6 (2016) 3193-3202.
- [20] T. J. Schwartz, B. H. Shanks, J. A. Dumesic, *Curr. Opin. Biotechnol.* 38 (2016) 54-62.
- [21] H. U. Blaser, A. Schnyder, H. Steiner, F. Rössler, P. Baumeister, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., Editors: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, Volume 7, p. 3286.
- [22] G. Bergeret, P. Gallezot, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., Editors: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008; Volume 2, p. 740.
- [23] J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Appl. Catal. A* 559 (2018) 167-174.
- [24] Z. Wang, X. M. Cao, J. Zhu, P. Hu, *J. Catal.* 311 (2014) 469-480.
- [25] W. Hally, J. H. Bitter, K. Seshan, J. A. Lercher, J. R. H. Ross, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 88 (1994) 167-173.
- [26] G. C. Bond, in: *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons, Fundamental and Applied Catalysis Series*, Editors: M. V. Twigg, M. S. Spencer, Springer, New York, 2005, pp. 133-135.
- [27] F. Al-Wadaani, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *J. Catal.* 257 (2008) 199-205.
- [28] A. C. C. Rodrigues, J. L. F. Monteiro, C. A. Henriques, *C. R. Chim.* 12 (2009) 1296-1304.

- [29] M. Mediavilla, L. Melo, Y. Díaz, A. Albornoz, A. Llanos, J. L. Brito, *Microporous Mesoporous Mater.* 116 (2008) 627-632.
- [30] P. P. Yang, J. F. Yu, Z. L. Wang, M. P. Xu, Q. S. Liu, X. W. Yang, T. H. Wu, *Catal. Commun.* 6 (2005) 107-111.
- [31] S. Herrmann, E. Iglesia, *J. Catal.* 360 (2018) 66-80.
- [32] C. Drouilly, J. M. Krafft, F. Averseng, H. Lauron-Pernot, D. Bazer-Bachi, C. Chizallet, V. Lecocq, G. Costentin, *Catal. Today* 205 (2013) 67-75.
- [33] N. E. Fouad, P. Thomasson, H. Knözinger, *Appl. Catal. A* 194-195 (2000) 213-225.
- [34] W. F. Wang, A. Stevenson, D. C. Reuter, J. M. Sirota, *Spectrochim. Acta A* 57 (2001) 1603-1610.
- [35] J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Appl. Catal. A* 542 (2017) 271-281.

9. Obtención de compuestos aromáticos a partir de acetona

En este capítulo se aborda la valorización de acetona hacia mesitileno mediante reacciones de condensación aldólica en fase gas. El mesitileno se forma en la condensación de acetona a partir de dos intermedios: foronas e isoforonas, ambos compuestos de nueve átomos de carbono (C₉) obtenidos mediante una doble condensación, favorecida por catálisis básica. Las foronas se pueden ciclar a la vez que eliminan una molécula de agua (deshidrociclación) dando lugar al mesitileno. Generalmente, esta reacción también es catalizada en medio básico porque precisa de la abstracción de un protón, previa a la ciclación de la molécula mediante un mecanismo intramolecular de adición 1,6 de tipo Michael. Por el contrario, las isoforonas requieren de un medio ácido para dar lugar al mesitileno, mediante una reacción de deshidratación.

Dado que, en condiciones óptimas, la selectividad hacia isoforonas es sensiblemente mayor que a foronas, la obtención de mesitileno con elevada productividad podría requerir de una disposición con dos lechos catalíticos con diferente funcionalidad. El primero de ellos, formado por un catalizador básico, cataliza las etapas de condensación de acetona, llegando a producir las cetonas C₉ (foronas e isoforonas). El segundo está compuesto por un catalizador ácido que cataliza la deshidratación de isoforonas a mesitileno.

Como material para el primer lecho se selecciona el TiO₂ anatasa, por ser un catalizador con un buen comportamiento en las reacciones de condensación aldólica, y habiendo sido estudiado en detalle en la condensación de acetona en el anterior capítulo 8. Para el segundo lecho, se han elegido diferentes aluminosilicatos: uno mesoporoso con estructura tipo MCM-41, dos zeolitas MFI y una zeolita BEA. Estos estudios se realizan a una temperatura de trabajo fija, 300 °C, a la que se llevan a cabo todos los experimentos. Aunque las especies C₉ se producen selectivamente a temperaturas altas, se selecciona esta temperatura media para obtener conversiones bajas, lo que favorece un seguimiento más preciso de los mecanismos de reacción, a la vez que, reduce la desactivación.

Previo a operar con la configuración de dos lechos, se realiza un estudio preliminar con los aluminosilicatos. Todos los aluminosilicatos examinados catalizan la condensación aldólica que, como se introduce en el apartado 1.4.1, se puede llevar a cabo mediante catálisis ácida, aunque la predominante sea la de tipo básico. Sin embargo, el grado de extensión de la reacción varía de uno a otro de los materiales empleados. Así, se pudo observar como los catalizadores

más activos son el MCM-41 y la zeolita BEA, presentando mejores conversiones y selectividades hacia C9. El mesitileno es el principal C9 formado, con una selectividad relativa al conjunto de C9 igual o superior al 80 %. Esto justifica el empleo de aluminosilicatos para producir mesitileno de forma selectiva entre los C9 mediante reacciones de condensación aldólica. No obstante, una de las zeolitas MFI (la de mayor relación Si/Al) no dio lugar a la formación de C9. Esto se debe a la elevada selectividad hacia la formación de ácido acético e isobuteno, mediante escisión β de los óxidos de mesitilo e isomesitilo. Esta reacción lateral es catalizada por centros ácidos, siendo una de las principales desventajas de la utilización de aluminosilicatos en la condensación de acetona.

Otro inconveniente es la rápida desactivación, de los materiales con el tiempo de reacción. Con el objetivo de mejorar la estabilidad catalítica, se alimentó H₂ al medio de reacción, utilizando como catalizadores MCM-41 o BEA. Las zeolitas MFI se descartaron debido a sus malos resultados previamente mostrados. Los aluminosilicatos fueron capaces de disociar la molécula de hidrógeno, llegando incluso a producir una ligera hidrogenación de las especies químicas formadas (se detectó MIBK y DIBK). La presencia de H₂ inhibió en cierto grado la escisión β , mejorando la actividad catalítica, en términos de conversión y selectividad, hacia mesitileno, y mejorando la estabilidad catalítica.

En la combinación de dos lechos, se utilizó como segundo de ellos MCM-41 o BEA. En el caso de usar BEA, los resultados obtenidos fueron similares a los correspondientes a la suma de ambos lechos trabajando de forma individual. Sin embargo, utilizando MCM-41 se observa el efecto sinérgico deseado entre ambos lechos, favoreciendo en gran extensión la conversión de las cetonas C9 a mesitileno. Así, la selectividad de mesitileno relativa a la de la suma de C9 pasa de 20 a ~75 % de la salida del primer lecho (TiO₂) a la del segundo (MCM-41), respectivamente.

Los resultados que se obtuvieron en este trabajo, así como la discusión de los mismos, se presentan en la publicación que se incluye seguidamente:

- Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez, *Acetone to aromatics: a new strategy for obtaining mesitylene from acetone using acid-catalyzed reactions*, en preparación.

Acetone to aromatics: a new strategy for obtaining mesitylene from acetone using solid acid-catalyzed reactions

Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez*

Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Faculty of Chemistry – 33006 Oviedo (Spain)

*corresponding author: sordonez@uniovi.es

Keywords: mesitylene, aldolization, zeolites, β -scission, dehydrocyclization

ABSTRACT

The application of heterogeneous acid catalysis (aluminosilicates) in the gas-phase self-condensation of acetone allows obtaining mesitylene with moderate yields (conversion: 3.2 – 14.0 %, mesitylene selectivity: 1.8 – 14.8 %). The aluminosilicates used were mesoporous with MCM-41 structure, two MFI zeolites, and a BEA zeolite. The acid sites of these catalysts (protons) were able to perform aldol condensation reactions, increasing the chain length of acetone. Concurrently, these sites also catalyze the dehydrocyclization of phorones or the dehydration of isophorones, resulting in the formation of mesitylene. However, a non-desired reaction, β -scission of C₆ compounds, also took place, yielding acetic acid and isobutene. The occurrence of this side-reaction showed two disadvantages: (i) competition with the desired reaction (condensation-cyclization of acetone to mesitylene) leading to lower performance than the potential one, and (ii) acetate intermediate species, involved in the acetic acid formation, leading to fast deactivation, especially at the initial reaction times. The performance of the MFI zeolites was lower than the rest of the materials (MCM-41 and BEA).

The effect of the presence of H₂ in the reaction medium was studied using MCM-41 and BEA. The catalytic activity was improved in terms of conversion and mesitylene selectivity (conversion: 15.1 – 21.5 %, selectivity: 18.6 – 23.6 %). However, the deactivation was slightly reduced. The hydrogen molecule was activated in a low extent, by the aluminosilicates, producing little hydrogenation (low amounts of MIBK and DIBK), but enough to stabilize different transition states. This fact implied lower mesitylene/C₉-pool selectivity ratios in

presence of H₂, otherwise the selectivity of mesitylene was improved since the β-scission was hindered.

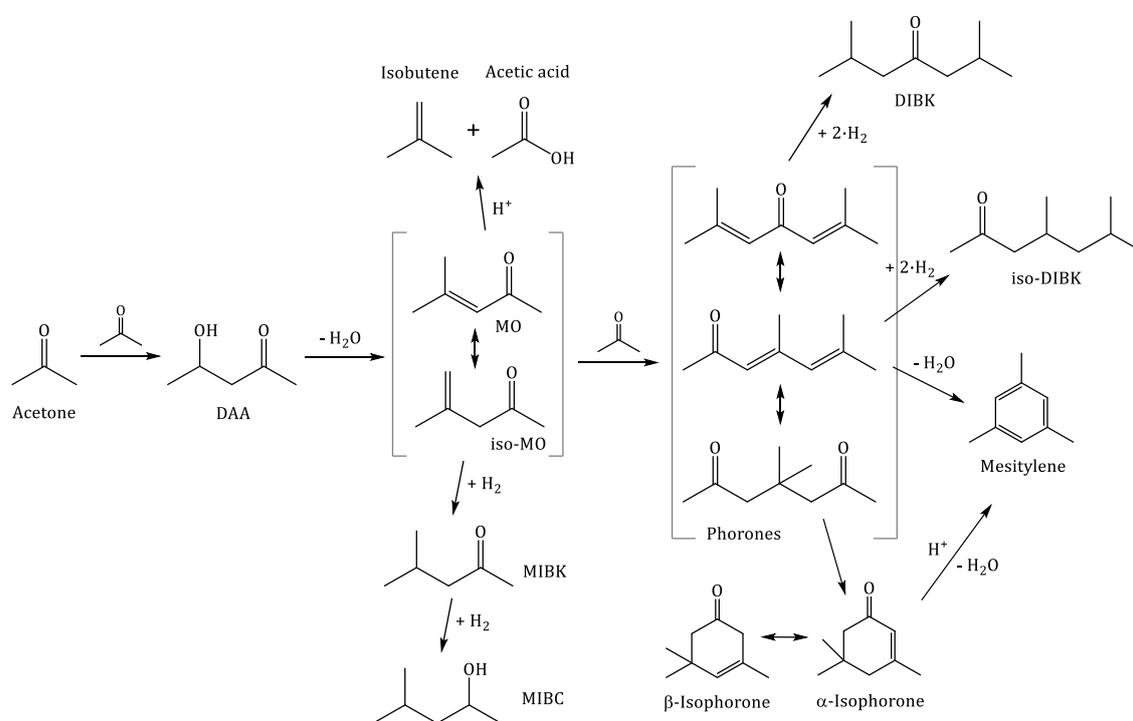
A different strategy with the aim of improving the mesitylene formation was tested using two-differentiated catalytic beds with unlike functionality. The first bed was composed of anatase TiO₂ to produce C9 ketones (phorones and isophorones), whereas the second one consisted of MCM-41 or BEA aluminosilicates to convert the C9 ketones into mesitylene. The use of BEA implied results similar to the addition of both beds working individually. However, the desired synergic effects were achieved when using MCM-41, promoting the transformation of C9 ketones into mesitylene.

1. Introduction

Polymethylbenzenes (PMBs) are widely used as chemical precursors in the production of more complex chemicals and intermediate species.^[1-3] This is due to the higher reactivity of these compounds, comparing with benzene and other arenes, provided by the presence of methyl groups in their structure.^[4-7] In general, the upgrading processes of PMBs are based on alkylation and acylation reactions using Friedel-Crafts catalysts.^[8] Several PMBs can be obtained from extracted reformat of nine-carbon compounds by superfractionation (e.g., pseudocumene, mesitylene, hemimellitene, indane, etc.), but only the pseudocumene can be separated with high purity, whereas the other cannot, due to the existence of close boiling species (e.g., mesitylene and 2-ethyltoluene).^[8] Thus, the pseudocumene is typically used as starting material for the production of the other trimethylbenzenes, hemimellitene and mesitylene, by isomerization.^[9]

Among the PMBs, the mesitylene highlights because of its high reactivity for electrophilic reactions.^[8] It is basically used as building block for the production of many other chemicals, such as a no coloring antioxidant and thermal stabilizer for plastics, rubber, adhesives, and waxes, characterized by its low oral toxicity.^[8,10] The formylation of mesitylene using superacid catalysts (e.g., HF-BF₃) produces mesitaldehyde, which is used as intermediate in the synthesis of plant growth regulators.^[11,12] The mesitylene oxidation allows the obtaining of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid and other intermediate acids.^[13] Furthermore, the mesitylene is also utilized for the production of a dye intermediate via nitration (2,4,6-trimethylaniline).^[14] In the field of the pollution mitigation, mesitylene can be used to scavenge contaminant nitric oxide from an effluent gas stream.^[15]

Mesitylene can be formed through the self-condensation of acetone catalyzed by both basic or acid heterogeneous catalysis.^[16-18] This route allows obtaining mesitylene alone, without any other isomers or compounds with similar boiling point, being a very interesting advantage to produce mesitylene in a selective way among PMBs. The different reaction pathways in the acetone upgrading by aldol condensation is shown in Scheme 1. Indeed, mesitylene can be produced from phorones and isophorones, by dehydrocyclization and dehydration, respectively. Whereas the beginning of the former step is promoted by basic sites (through proton abstraction), the latter is catalyzed by acid sites.^[19] Since the use of basic catalysts favors the formation of isophorones over mesitylene,^[17,19] it is suggested that acid catalysts might improve the mesitylene/isophorone formation ratio.



Scheme 1 Overall mechanism for acetone conversion by self-condensation. (DAA: diacetone alcohol; MO: mesityl oxide; MIBK: methyl isobutyl ketone; MIBC: methyl isobutyl carbinol; DIBK: diisobutyl ketone)

The use of acetone as starting material for the production of mesitylene is of the highest interest. This is due to the large quantities of acetone that are currently produced, as byproduct in the synthesis of phenol by the cumene oxidation process.^[20] Moreover, acetone can be obtained from biomass through the ABE fermentation or pyrolysis processes using the lignocellulosic fraction.^[21,22] Thus, the use of this bio-acetone as building block is a new environmental incentive for the development of this valorization process.

In this work different commercial aluminosilicates were used as catalysts in the gas-phase acetone self-condensation, with the aim of improving the production of mesitylene and determining how the acidity and other parameters of aluminosilicates (such as the pore diameter) affect the performance of the reaction. The materials used were: mesoporous with MCM-41 structure, two MFI zeolites with different Si/Al ratio, and a BEA zeolite. The influence of H₂ feeding on the reaction performance was also tested, focusing on the catalytic stability. Furthermore, a new strategy based on the combination of two separated catalytic beds was studied with the aim of improving the overall selectivity to mesitylene via isophorones dehydration. The first bed consisted of anatase TiO₂, whereas the second were MCM-41 or BEA aluminosilicates. The reactor effluent gas was analyzed periodically during the reaction time by gas chromatography, allowing to determine the catalytic activity and stability of the materials.

2. Experimental

2.1. Materials

Commercial aluminosilicates have been used as catalysts in this study: mesoporous with MCM-41 structure, H-Al-MCM-41, (Aldrich, Si/Al = 39.5, 940 – 1000 m²·g⁻¹, 2.5 – 3 nm pore size); NH₄⁺-MFI (Zeolyst, Si/Al = 11.5); NH₄⁺-MFI (Zeolyst, Si/Al = 25.0); and NH₄⁺-BEA (Zeolyst, Si/Al = 12.5). Before performing catalytic experiments, materials were treated in air flow from 273 to 823 K at 1.5 K·min⁻¹ of heating rate, keeping the final temperature for 5 h. Thus, the zeolites were used in their protonated forms: H-MFI and H-BEA. Materials are named from now as: MCM-41 (H-Al-MCM-41), MFI1 (H-MFI, Si/Al = 11.5), MFI2 (H-MFI, Si/Al = 25.0), and BEA (H-BEA, Si/Al = 12.5).

Anatase TiO₂ (Alfa Aesar, 99.6 %) has used as catalyst in the two-bed configuration. The material was treated in flowing air by heating from 293 to 723 K at 10 K·min⁻¹ keeping the final temperature during 3 h, and then cooled to room conditions.

2.2. Catalytic activity tests

Reaction experiments were carried out at 573 K using a U-shaped packed bed reactor made of quartz (4.0 mm i.d.). The catalyst weight, 100 mg (250 – 355 μm), was placed at the top of a quartz plug inside the reactor, in turn, introduced in a furnace. A thermocouple situated near the sample allowed measuring and controlling the operation temperature. Samples used in

each test were pretreated in flowing He ($20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) at 623 K during 1 h prior to the reaction experiment. Afterwards, the temperature was cooled down to the reaction one, keeping the He flow. Acetone ($0.017 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, VWR, $\geq 99.9\%$) was injected into the He flow (resulting in 20 mol%) using a liquid syringe-pump, and sudden vaporized in a transfer line heated at 523 K. The weight hourly space velocity (WHSV) was 7.8 h^{-1} . Reactor outgoing gases were analyzed by gas chromatography (HP 6890Plus) equipped with a flame ionization detector (FID), using a TRB-5MS capillary column (30 m, 0.25 mm, 0.25 μm). Both retention times and response factors of the acetone and reaction products were determined by the use of commercial standards.

In the case of the reaction experiments in presence of H_2 , the procedure performed was exactly the same but, using 20 vol.% H_2/He as flowing gas, instead of He, during both pretreatment and reaction test.

When using the two-bed configuration, the catalytic beds were placed in series inside the reactor, following the same procedure as for the single-bed. The catalyst weight used in each bed was 100 mg (250 – 355 μm). The first catalytic bed consisted of TiO_2 , whereas the second was composed of MCM-41 or BEA aluminosilicates (depending on the test). All the parameters of this set of experiments were the same as those used in the single-bed set of experiments in absence of H_2 (WHSV and temperature).

3. Results and discussion

3.1. Acetone condensation on aluminosilicates

Different commercial aluminosilicates were used in this study, after an activation treatment but, without further modification of their chemical properties. Because they are standard materials, well-known and fairly used in different transformations and condensation reactions,^[23] no characterization of them was carried out. Thus, the number of accessible protons (active sites), H^+/Al , and the pore-limiting diameter were taken from those reported by Herrmann and Iglesia.^[18] Based on them, relevant data concerning the morphology of the aluminosilicates used, are summarized in Table 1. The concentration of protons (H^+/weight) is the key parameter to analyze the acetone conversion, since this molecule can enter inside the channels of all the materials tested.^[24]

Conversion results show that all the materials undertook significant deactivation, being more notable below 7.5 ks (Figure 1). Significant conversion decreases were noticed after ~ 21.5 ks, 45.7, 56.3, 77.9, and 65.7 % with MCM-41, MFI1, MFI2, and BEA, respectively. This was in

Table 1 Main data of the aluminosilicates samples. d_{PL} : pore-limiting diameter. * from reference^[18]

Material	Si/Al	H ⁺ /Al *	H ⁺ /weight (g ⁻¹)	d_{PL} (nm) *
MCM-41	39.5	0.42	$1.04 \cdot 10^{20}$	2.50
MFI1	11.5	0.56	$4.50 \cdot 10^{20}$	0.50
MFI2	25.0	0.75	$2.89 \cdot 10^{20}$	0.50
BEA	12.5	0.39	$2.90 \cdot 10^{20}$	0.67

agreement with previous works,^[25-27] considering this behavior as a drawback of acid sites in C-C bond formation reactions, due to the higher stabilization and the strong binding of the molecules adsorbed. As a consequence, this fact results in oligomerization, and pore and active sites blockage leading to deactivation. Moreover, in the case of zeolites, the molecule confinement inside the channels implies van der Waals forces of the surrounding atoms of the zeolite channels, favoring the stabilization of molecules with similar diameter that the void one.^[18]

The activity, in terms of conversion, was unlike at initial reaction times with the different catalysts. Values of 9.4, 3.2, 6.8, and 14.0 % were reached in the first measurement (~2 ks), with MCM-41, MFI1, MFI2, and BEA, respectively. Nevertheless, the conversion achieved with BEA, decreased with higher rate than that observed with the MCM-41 below 5 ks and, thereafter, the results obtained with these materials showed similar values for all the measurements. In the case of the MFI zeolites, conversions achieved were the lowest due to the similar size of the channels (0.51 x 0.55 and 0.53 x 0.56 nm) and the acetone molecule

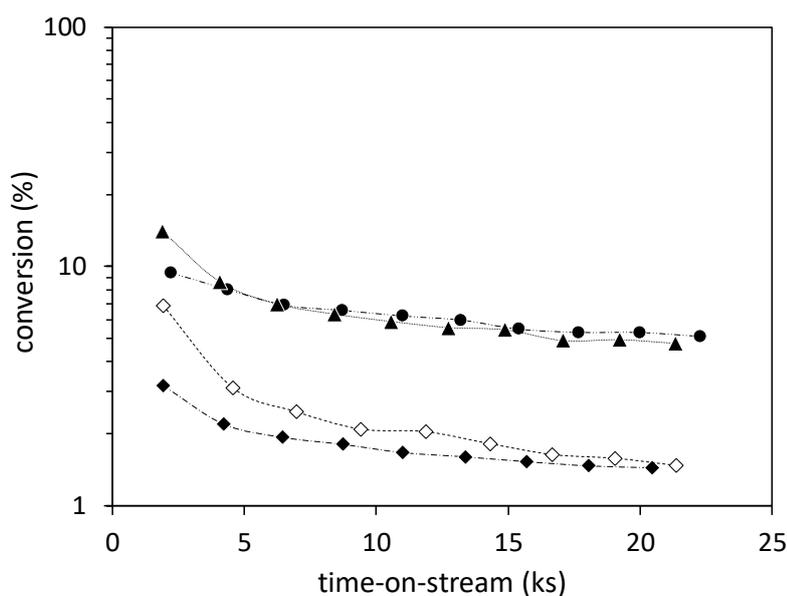


Figure 1 Acetone conversion evolution with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K (WHSV = 7.8 h⁻¹). Symbols: ● MCM-41, ◆ MFI1, ◇ MFI2, and ▲ BEA

(0.48 nm of kinetic diameter).^[24,28] Thus, it is suggested that the acetone molecules are strongly stabilized inside the voids by confinement, which reduces its reactivity implying lower conversion. Despite the different concentration of protons, both MFI zeolites achieved similar conversions over 15 ks. However, the MFI2 showed higher values below that time-on-stream, highlighting the difference reached at the first measurement (2.1 times higher).

Concerning the activity in terms of selectivity (φ) to mesitylene (Figure 2), it is worth mentioning that the MFI2 did not catalyze its formation, in contrast with the rest of the materials. Indeed, the selectivity to the C9-pool (phorones, isophorones, and mesitylene) was as low as 0.5 % (only composed of isophorones), in the best case. On the other hand, the MFI1 favored the formation of mesitylene, reaching a selectivity value of 4.4 % after ~21 ks of time-on-stream (1.8 % at initial times). The results obtained with the MCM-41 and BEA were significantly higher, achieving values of 14.8 and 9.3 % in the first measurement. Moreover, the selectivity to mesitylene continuously increased with the reaction time, when using the MCM-41, reaching 20.4 % at ~22 ks (37.8 % of increase regarding initial times). In the case of the BEA, the mesitylene selectivity raised up to ~11 ks and, after that, it was kept at ~14 % (50.5 % of increase comparing with initial times). Furthermore, the C9-share of mesitylene reached were outstanding.

Thus, the mesitylene/C9 selectivity ratio, shown in Figure 3, were always higher than 0.70 in all the cases, keeping at constant values of 0.78, 0.79, and 0.85 above 4 ks with MCM-41, MFI1, and BEA, respectively. Therefore, in view of the results, it can be stated that acid-catalyzed

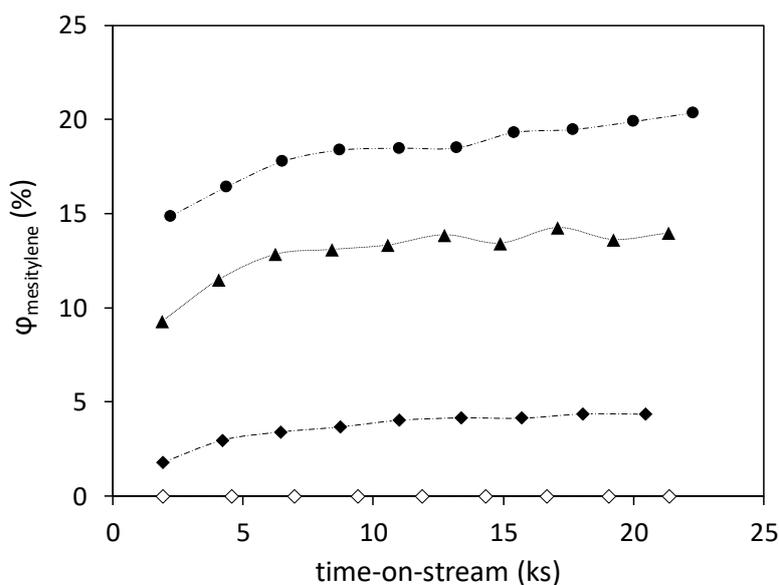


Figure 2 Evolution of the selectivity to mesitylene with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K (WHSV = 7.8 h⁻¹). Symbols: ● MCM-41, ◆ MFI1, ◇ MFI2, and ▲ BEA

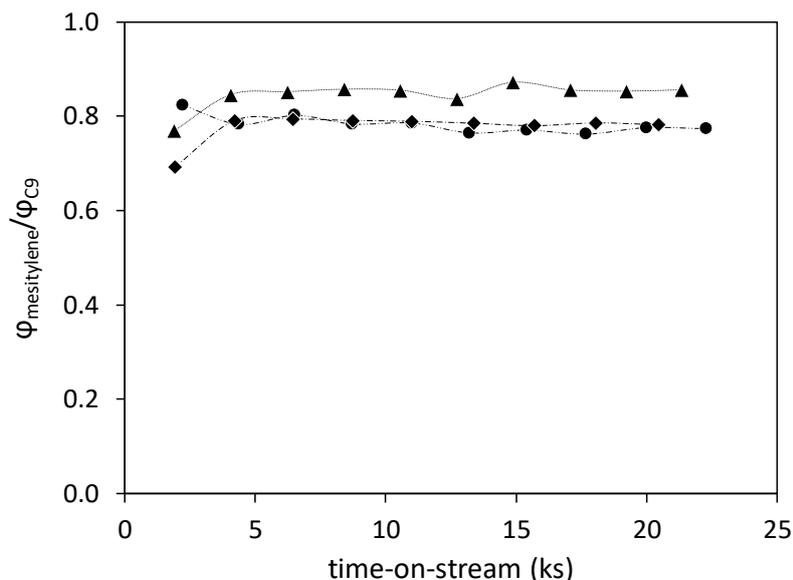


Figure 3 Evolution of the mesitylene/C9-pool selectivity ratio with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K (WHSV = 7.8 h⁻¹). Symbols: ● MCM-41, ◆ MFI1, and ▲ BEA

acetone self-condensation allows obtaining mesitylene, in a selective way with regard to other C9 compounds. Nevertheless, when using basic catalysis in this reaction, the mesitylene/C9 selectivity ratio was much lower, being the isophorones the main compound formed.^[17,19] It is suggested that, in the acid-catalyzed acetone self-condensation, mesitylene is not only yielded directly from phorones, but a relevant part of it is also formed from isophorones dehydration. This hypothesis would be supported by a previous work, using basic catalysis (magnesia-zirconia mixed oxides) in this reaction, which includes the likely promotion of isophorone dehydration to mesitylene by acid sites.^[19]

The selectivity to the C6-pool (mesityl and isomesityl oxides), shown in Figure 4a, followed the same rising trend with all the materials tested. Indeed, the initial C6 selectivities: 8.0, 11.1, 2.0, and 4.5 %, reached values of 20.0, 30.5, 9.8, and 22.9 % after ~21.5 ks, with MCM-41, MFI1, MFI2, and BEA, respectively. Nevertheless, the selectivity to the C6-pool should be analyzed together with the selectivity to acetic acid, shown in Figure 4b. This is due to the β -scission side reaction of the C6-pool, resulting in the 1:1 stoichiometric formation of acetic acid and isobutene. Thus, the different ability of each material to favor the β -scission, can be discerned by following the selectivity to acetic acid. Herrmann and Iglesia has recently published a work,^[29] related to the selective conversion of acetone to acetic acid and isobutene on aluminosilicates, in which disclosed two likely reactions mechanisms for this reaction. They stated that the prevalent mechanism involves the formation of C6 enols (from the C6-pool) on protons, which, subsequently, produce acetic acid and isobutene by radical-mediated

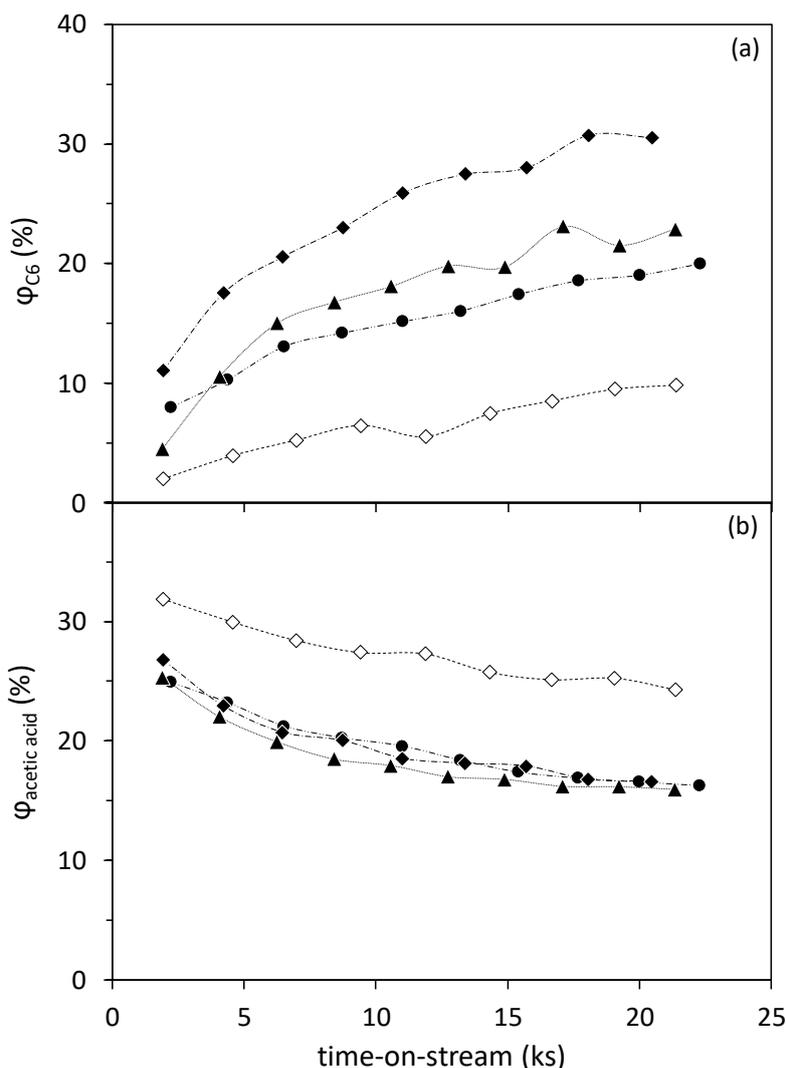


Figure 4 Evolution of the selectivity to (a) C6-pool and (b) acetic acid with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K (WHSV = 7.8 h⁻¹). Symbols: ● MCM-41, ◆ MFI1, ◇ MFI2, and ▲ BEA

pathways. According to them, the β -scission selectivity increases as decreases the concentration of protons. Indeed, the highest acetic acid selectivities were achieved with the MFI2 (31.9 % at the first measurement), the less acidic catalyst among both MFI. The values reached with the other aluminosilicates were fairly similar (24.9, 26.8, and 25.3 % with MCM-41, MFI1, and BEA), in spite of the unlike concentration of protons. Thus, it is suggested that the differences between MFI2 and BEA, regarding the results achieved, were caused by the distinct size of the channels, which conditions the selectivity, since the concentrations of protons of both zeolites are basically the same. Following the reaction time, the selectivity to acetic acid decreased with all the materials tested, reaching final values of 16.3, 16.6, 24.3, and 16.0 % (respective descents of 34.5, 38.1, 23.8, and 36.8 %, with regard to initial times).

In view of the results, in global terms, the decrease of the selectivity to acetic acid with the reaction time, entailed an increase of both C6-pool and mesitylene (and all C9, since the C9-share of mesitylene was kept almost constant). In other words, the β -scission was hindered along the time-on-stream, hence the selectivity to C6 increased, favoring the subsequent C-C bond formation that, ultimately, implied higher mesitylene selectivities. This suggests that the active sites that promote the β -scission were quickly deactivated. According to the reaction mechanism proposed by Herrmann and Iglesia,^[29] the last step of the formation route of acetic acid proceeds via C2 acetate species.

Therefore, it is considered that these adsorbed acetates could be the cause of deactivation of the active sites, since the strong-adsorption of acetates is one of the most usual reasons of catalytic deactivation in these types of reactions.^[30] Furthermore, the likely active site blockage by acetate species is suggested to be the cause of the conversion descent with all the aluminosilicates, mainly below 10 ks. For instance, this fact is supported and emphasized by the results obtained with the MFI2 zeolite. Thus, this material favored the formation of acetic acid in a greater extent, implying higher acetate adsorption that led to higher conversion drop at initial times. However, regarding all the catalysts, once the strong acid sites were saturated by acetate species, the selectivity to acetic acid decreased and kept within 5 % range above 10 ks. This meant, in terms of conversion reduction of the deactivation rate.

With the MFI1, once the formation of acetic acid was reduced, the increase of the selectivity to C6 was, relatively, much higher than the enhancement of the mesitylene selectivity. This is related to the diameter of the channels of the MFI zeolite structure that are broad enough to allow entering the acetone molecule. Additionally, van der Waals forces stabilize the acetone molecule, which may lead to the formation of C6 species, and acetic acid and isobutene by β -scission. On the other, it is suggested that, with the BEA zeolite, the acetone molecule is not so stabilized as the MFI allows, because of the larger size of the channels. This entails higher C6 formation inside the zeolite voids. Nevertheless, both zeolites (MFI and BEA) act as molecular sieve in the case of mesitylene (0.87 nm of kinetic diameter),^[31] which cannot be formed inside of the channels, since it is larger than the pore-limiting diameter of both zeolites (Table 1). Thus, the mesitylene formation occurs on the active sites located on the external surface of the zeolites. Based on this, the selectivity to mesitylene becomes more relevant as deactivation is produced, because of the channels blockage by the formation of C6 molecules and acetic acid. However, in the case of the MCM-41, the channels are broad enough, hence the mesitylene is formed on the whole surface of the catalyst (without molecular sieve behavior), entailing a good performance despite owning the lowest concentration of protons among all the catalysts tested.

3.2. Effect of the H₂ supplying

In addition to the previous tests, another set of similar experiments were carried out in presence of H₂, as a preliminary study to ascertain how H₂ could affect this catalytic system. In this set of experiments, both MFI zeolites were ruled out, because of the constraints shown in terms of selectivity to mesitylene. Furthermore, the experiments were performed up to 16 ks, since the behavior observed with MCM-41 and BEA over this reaction time, in absence of H₂, was almost constant.

The H₂ supplying was contemplated with the aim of improving the catalytic stability. At first, it could be considered that the presence of H₂ should not have any influence on the results previously achieved in inert conditions, since aluminosilicates do not have any metallic phase that typically are used to activate the hydrogen molecule. However, the capacity of free-metal aluminosilicates for activating hydrogen was previously observed by Meusinger and Corma,^[32] but under higher H₂ pressure (2.4 MPa). It is considered that Brønsted acid sites of aluminosilicates cleavage C-H bonds implying carbonium ions, which loses H₂, leading to carbenium ions adsorbed on the solid surface.^[33] Furthermore, the inverse pathway has been theoretically proved, assuming it as the explanation for the acid-catalyzed hydrogenation of olefins.^[34,35] Therefore, the H₂ supplying to the reaction medium, may involve a different catalytic behavior than that previously observed under inert conditions.

In this light, methyl isobutyl ketone and diisobutyl ketone (MIBK and DIBK, respectively) were determined among the reaction products with both catalysts. Indeed, MIBK selectivities were 0.6 and 0.4 % at initial times, and decreased to values of 0.4 and 0.2 % at the end of the experiment, with MCM-41 and BEA, respectively. The selectivities to DIBK were 1.6 and 3.8 % at initial times, and decreased to 0.7 and 1.4% at the final of the experiment, with MCM-41 and BEA, respectively. These reaction products, MIBK and DIBK, are formed by hydrogenation of mesityl oxide and phorones, respectively. Thus, this confirms the ability of aluminosilicates for activating the hydrogen molecule, and performing the C=C hydrogenation, according to that mentioned above.

The acetone conversion evolution with the time-on-stream is shown in Figure 5. Values of 15.1 and 21.5% were achieved at initial times, corresponding with enhancements of 60.6 and 53.6% regarding those reached in absence of H₂. In addition, slightly lower deactivation was observed, comparing with that noticed working under inert conditions. Thus, conversions decreased 39.1 and 57.2 % from initial times to ~21.5 ks (conversion of 9.2 % with both catalysts), with MCM-41 and BEA, respectively. Within the same range of time-on-stream, the descents noticed in absence of H₂ were 41.5 and 61.4 % with MCM-41 and BEA, respectively. Therefore, it can

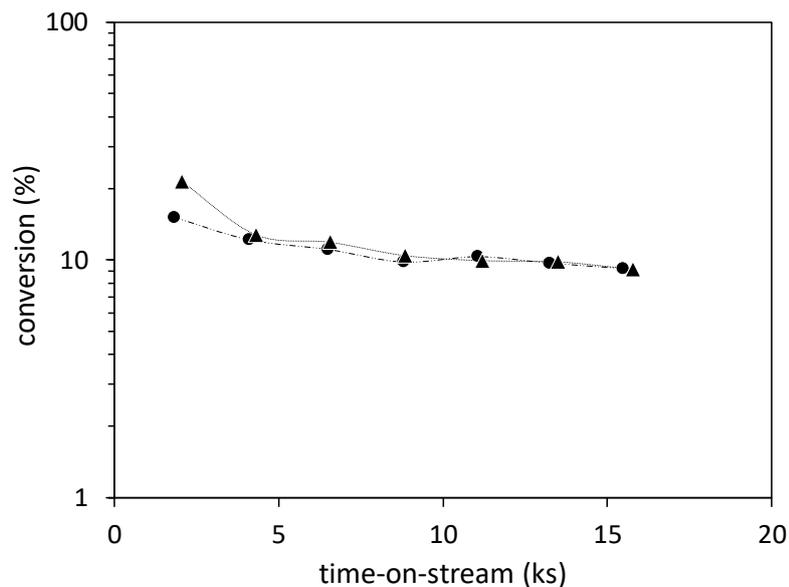


Figure 5 Acetone conversion evolution with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K in presence of H_2 (WHSV = 7.8 h^{-1}). Symbols: ● MCM-41, and ▲ BEA

be stated that the presence of H_2 , slightly improved the catalytic stability and, mainly, the catalytic activity of both aluminosilicates, in terms of conversion.

The selectivity of mesitylene was also enhanced (Figure 6), reaching values of 23.6 and 18.7 % in the first measurement with MCM-41 and BEA, respectively. The rising trend of the selectivity to mesitylene was softer with both materials, comparing with those noticed under inert

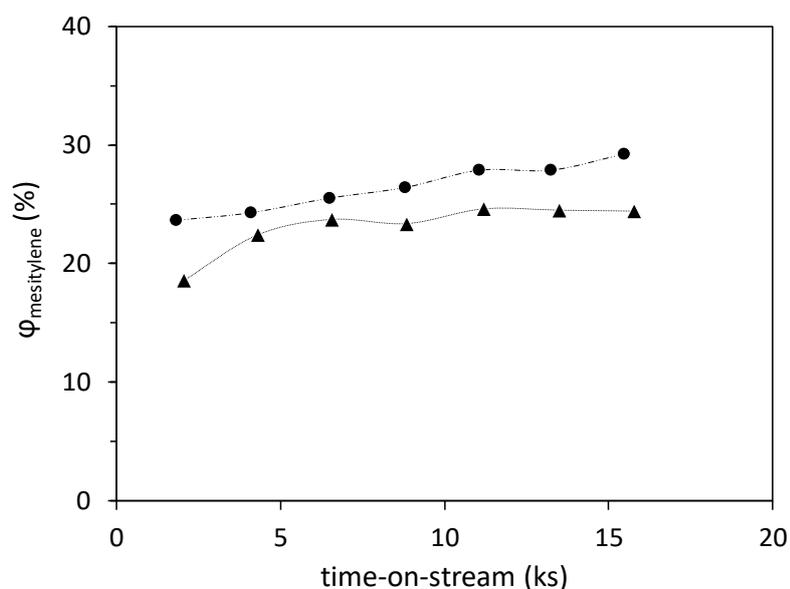


Figure 6 Evolution of the selectivity to mesitylene with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K in presence of H_2 (WHSV = 7.8 h^{-1}). Symbols: ● MCM-41, and ▲ BEA

conditions, reaching final selectivities of 29.2 and 24.4 % with MCM-41 and BEA (keeping constant over 11 ks with this last catalyst), respectively.

The amount of mesitylene formed, concerning the C9-pool, was much lower with that achieved in absence of H₂ (Figure 7). Thus, the mesitylene/C9 selectivity ratio slightly increased from 0.50 to 0.56 during the whole experiment with MCM-41, whereas it raised from 0.42 to 0.55, and kept this value almost constant above 4 ks with BEA. Isophorones were the main compound among the rest of the C9 species (phorones and isophorones), reaching selectivities around 50 % higher than that achieved by phorones. This suggests that the presence of H₂ hinders the formation of mesitylene, by stabilizing different transition states comparing with those stabilized in absence of H₂, implying higher selectivity to the rest of C9 species.

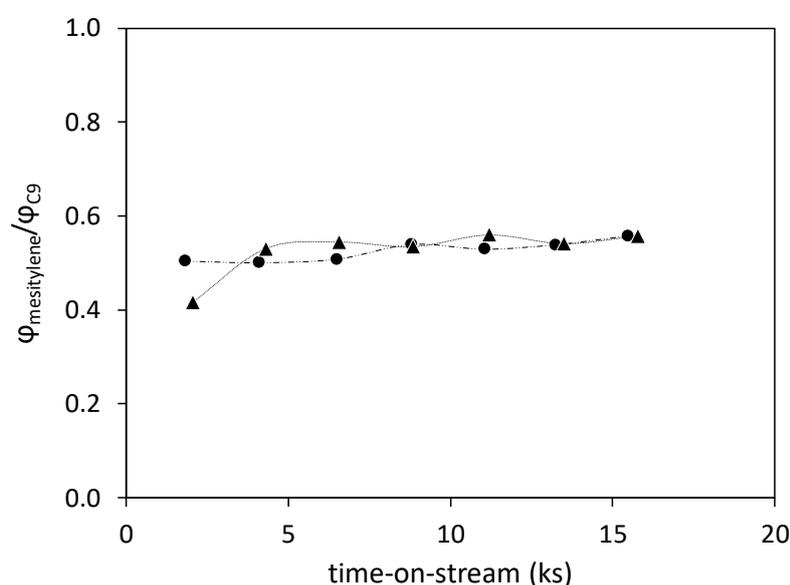


Figure 7 Evolution of the mesitylene/C9-pool selectivity ratio with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K in presence of H₂ (WHSV = 7.8 h⁻¹). Symbols: ● MCM-41, and ▲ BEA

Concerning the selectivities to the C6-pool and acetic acid (Figure 8), the same trends, as those noticed under inert conditions, were observed when H₂ was supplied. Moreover, almost the same selectivities to C6, as those reached in absence of H₂, were achieved during the reaction time. However, the β -scission was favored in a lower extent regarding inert conditions, with both catalysts. Thus, the highest values reached at initial times (16.8 and 17.9 % with MCM-41 and BEA, respectively) were similar to those achieved around 15 ks in absence of H₂. This confirms the role of the H₂ presence in the hindrance of the acetic acid formation. In this light, the selectivity to the aldol condensation pathway was favored by the feeding of H₂, regarding the β -scission route, resulting in higher formation of C9-pool. As a consequence, the formation of mesitylene was also enhanced, despite being adversely affected by the presence of H₂.

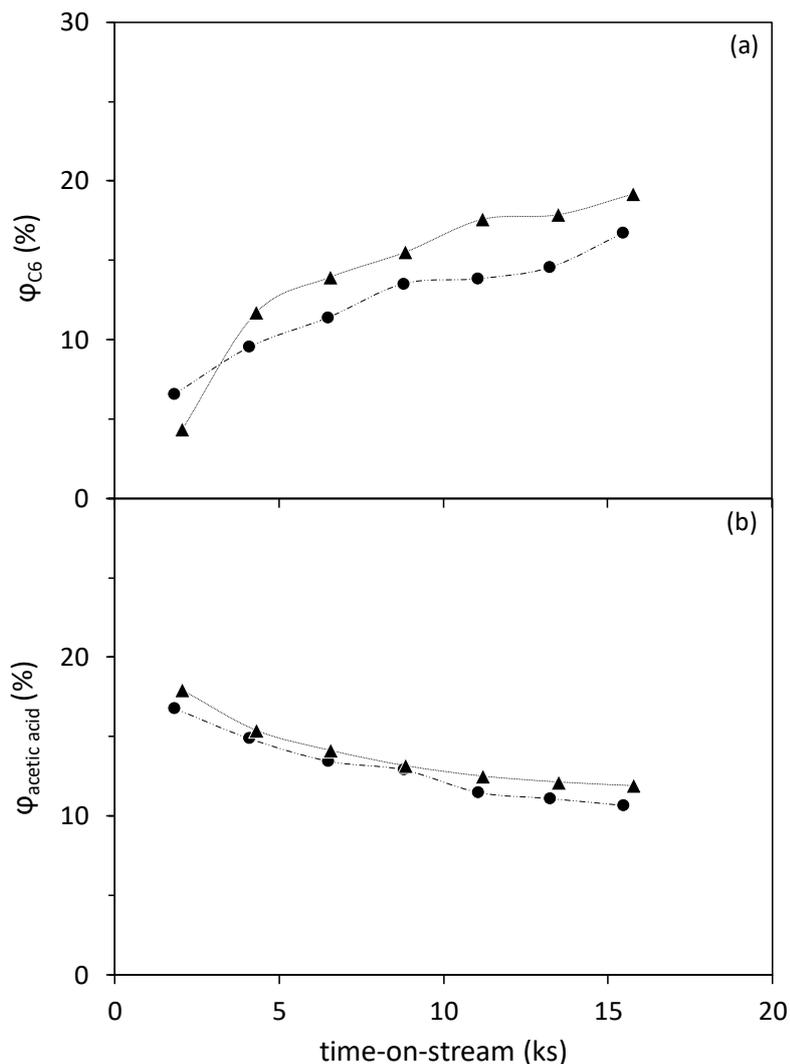


Figure 8 Evolution of the selectivity to (a) C6-pool and (b) acetic acid with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K in presence of H_2 (WHSV = $7.8\ h^{-1}$).

Symbols: ● MCM-41, and ▲ BEA

3.3. Two-bed strategy

A new methodology is proposed in order to enhance the formation of mesitylene. As it was observed above, mesitylene is mainly produced from isophorones by dehydration. Thus, a new catalytic bed of anatase TiO_2 was introduced inside the reactor in series preceding the aluminosilicate bed. This material was selected because of its good behavior at catalyzing aldol condensation reactions, resulting in the formation of C9 compounds from acetone even at mild conditions ($\sim 30\%$ selectivity to C9 at 573 K). Furthermore, the phorones and isophorones (C9 ketones) represent a high share of all of the C9 compounds produced, being its combined selectivity (C9 ketones) ≥ 0.8 of the C9 selectivity (Figure 9). Additionally, the conversion

achieved with the TiO_2 is lower than 10 % (Figure 9), allowing to perform the analysis of the two-bed system without any masking effect because of this first catalytic bed. In this light, the phorones and isophorones, formed by the TiO_2 catalyst, act as reactants for the aluminosilicates, together with the acetone not converted. Therefore, in addition to the acetone self-condensation on aluminosilicates, the phorones and isophorones fed experience dehydrocyclization and dehydration to mesitylene, respectively. Thus, it is expected that the mesitylene formation would increase by applying this two-bed strategy. The MFI zeolites were discarded as catalyst for the second bed due to their unsatisfying results previously observed for mesitylene formation. From here, the two-bed catalytic system with the second bed composed of MCM-41 and BEA will be named as TiO_2 -MCM-41 and TiO_2 -BEA, respectively.

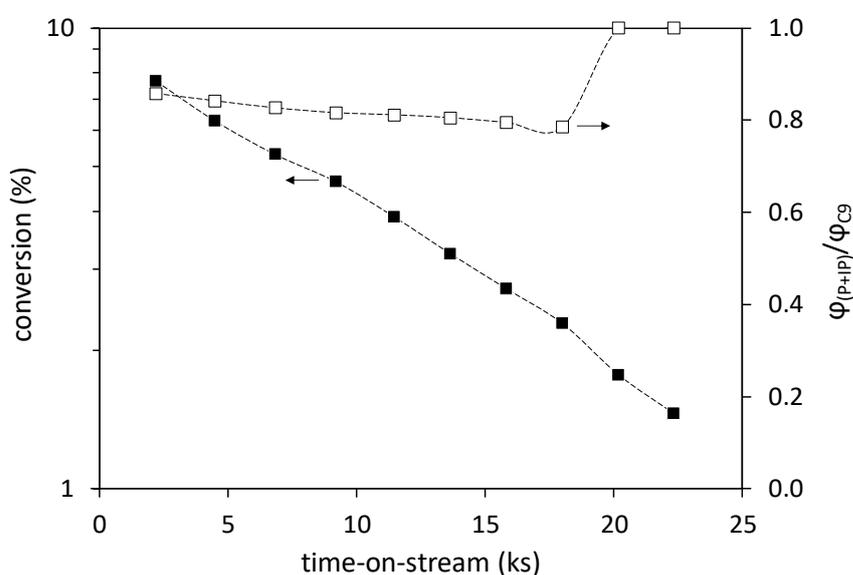


Figure 9 Results obtained with the time-on-stream in the acetone gas-phase self-condensation on TiO_2 at 573 K (WHSV = 7.8 h^{-1}). Symbols: ■ conversion, and □ C9 ketones/C9-pool selectivity ratio. P: phorones; IP: isophorones

The acetone conversion reached with the two-bed system in the first measurement was 12.0 and 22.4 % with the TiO_2 -MCM-41 and TiO_2 -BEA, respectively (Figure 10). Although the conversion achieved with the TiO_2 -BEA was approximately the sum of the conversions reached with both catalysts working separately ($\text{TiO}_2 + \text{BEA}$: 21.7 %), the value observed with the MCM-41 was lower than that obtained by the separated contribution ($\text{TiO}_2 + \text{MCM-41}$: 19.7 %). Nevertheless, it is worth to mention that the purpose of working with this configuration is not to increase the acetone conversion, but to transform the C9 ketones to mesitylene. This suggests that whereas the BEA in the TiO_2 -BEA system continues converting acetone, the MCM-41 in the TiO_2 -MCM-41 system is mainly converting the reaction products formed by TiO_2 .

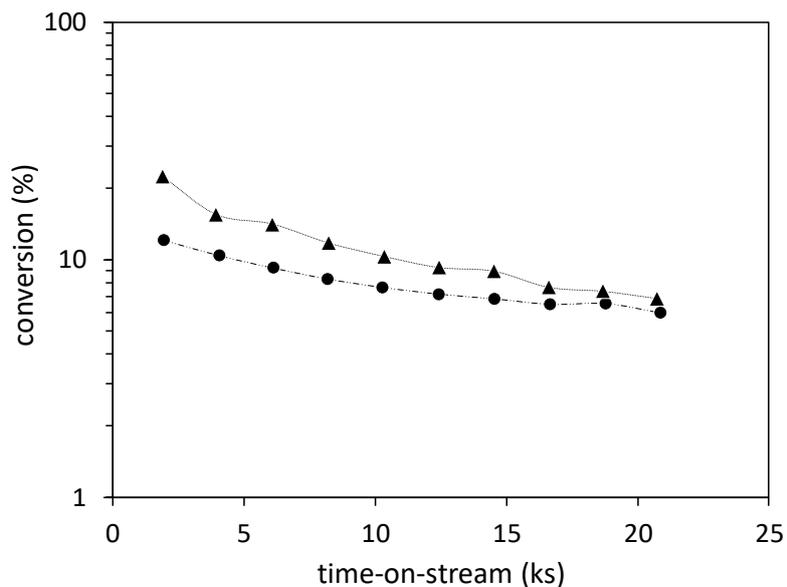


Figure 10 Acetone conversion evolution with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K (WHSV = 7.8 h⁻¹). Symbols: ● TiO₂-MCM-41, and ▲ TiO₂-BEA

Concerning the selectivity to mesitylene (Figure 11), the values and their evolution with the time-on-stream reached with the TiO₂-MCM-41 were very similar to those obtained with the MCM-41. However, the results achieved with the TiO₂-BEA were slightly higher than those observed with the BEA (main difference at the last measurement, increase of 27.4 %). If the mesitylene/C9-pool ratio of selectivities is analyzed (Figure 12), it can be noticed that the TiO₂-MCM-41 showed values within 0.7 – 0.8. This confirms the enhancement of the MCM-41

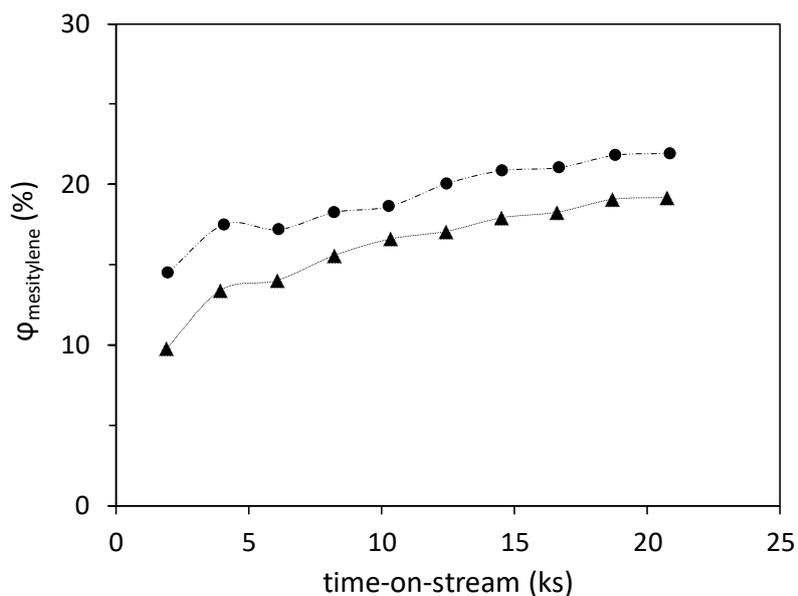


Figure 11 Evolution of the selectivity to mesitylene with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K (WHSV = 7.8 h⁻¹). Symbols: ● TiO₂-MCM-41, and ▲ TiO₂-BEA

in forming mesitylene from C9 ketones produced by the TiO₂ ($\varphi_{\text{mesitylene}}/\varphi_{\text{C9}} < 0.2$). In contrast, the TiO₂-BEA achieved values from 0.2 to 0.6 after ~21.5 ks, considering the increase due to the strong deactivation of the TiO₂, hence giving relevance to the behavior of isolated BEA ($\varphi_{\text{mesitylene}}/\varphi_{\text{C9}} \approx 0.85$ when working alone).

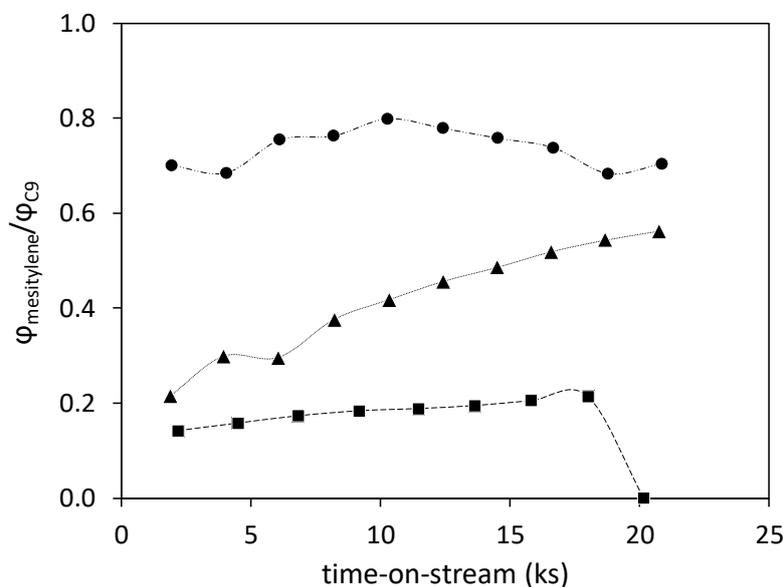


Figure 12 Evolution of the mesitylene/C9-pool selectivity ratio with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K (WHSV = 7.8 h⁻¹). Symbols: ● TiO₂-MCM-41, ▲ TiO₂-BEA, and ■ TiO₂

The selectivity to C6 increased with both two-bed systems with the reaction time (Figure 13a). Both the values obtained during the time-of-stream and their trend were very similar to that noticed without the first bed. The selectivity to C6 with the TiO₂ was ~70 % at initial times, therefore the C6 compounds reacts in the second bed yielding different products (C9, acetic acid an isobutene), especially in the case of the TiO₂-MCM-41 (when the conversion is lower than the sum of the materials working alone, as it was introduced above). Thus, the formation of acetic acid (Figure 13b) is considered to be formed from the C6 produced in the first bed, since TiO₂ does not catalyze the β -scission reaction of C6 species. The values achieved for the selectivity to acetic acid with the TiO₂-MCM-41 comparing the MCM-41 were very similar, although the conversion corresponding to the aluminosilicate in the two-bed system was low (5.3 % at initial times) regarding the obtained with the MCM-41. This fact suggests that part of the C6, produced in the TiO₂ bed and fed to the MCM-41, is converted to acetic acid via β -scission. On the other hand, the selectivity to acetic acid was always lower with the TiO₂-BEA than with the BEA (30.4 % of descent at initial times). Moreover, the selectivity to acetic acid decreased up to ~5 ks and, after that, it was kept at constant value of ~13.5 %. Thus, that in

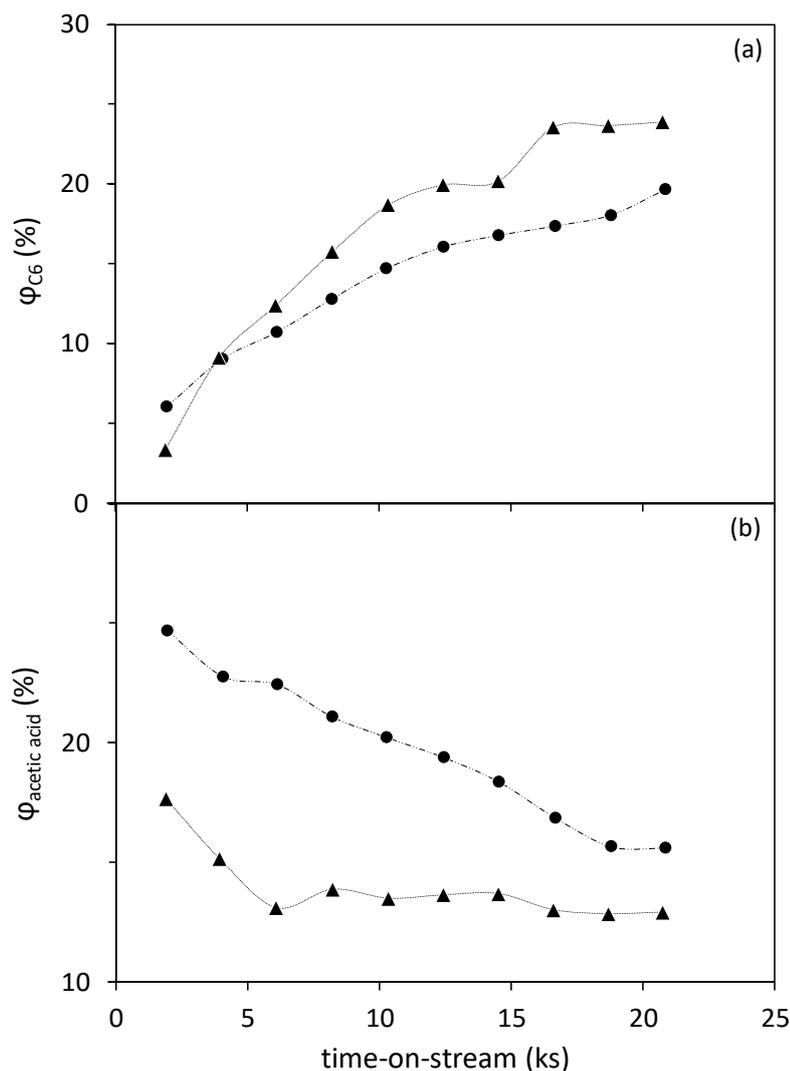


Figure 13 Evolution of the selectivity to (a) C6-pool and (b) acetic acid with the time-on-stream in the gas-phase acetone self-condensation at 573 K (WHSV = 7.8 h⁻¹). Symbols: ● TiO₂-MCM-41, and ▲ TiO₂-BEA

the two-bed configuration, in contrast to the MCM-41, the BEA does not convert the C6 compounds by β -scission. In this light, it is suggested that the acetic acid is formed from C6 intermediates via acetone conversion inside the channels, whereas the C6 compounds produced by the TiO₂ are mainly transformed to C9 on the external surface.

4. Conclusions

The acetone self-condensation catalyzed by aluminosilicates (MCM-41 and BEA), allows obtaining promising results for the production of mesitylene. The formation of this compound

is highly enhanced comparing the results achieved when using basic catalysis. Nevertheless, the high concentration of acid sites favored the performance of the β -scission side-reaction of the C6-pool (mainly confirmed by the MFI2 zeolite), leading to the formation of undesired acetic acid and isobutene. In addition, the acetate species involve in this mechanism, imply stability loss with all the catalyts. Both MFI zeolites (MFI1 and MFI2) were discarded because of their limitations to promote mesitylene. The aluminosilicates (MCM-41 and BEA) can activate H₂, observing low amounts of MIBK and DIBK. The presence of H₂ hinders the β -scission of the C6-pool, favoring the subsequent C-C bond formation (production of C9 compounds). However, the mesitylene/C9 selectivity ratio decreased because of the H₂ supplying, otherwise the formation of mesitylene increased in absolute terms.

A new strategy using a two-bed catalytic system was tested. The first bed consisted of anatase TiO₂ with the purpose of producing C9 ketones, which, subsequently, were converted into mesitylene in the second catalytic bed composed of aluminosilicates (MCM-41 or BEA). The results obtained when using BEA are in line with the addition of both individual activities. Nevertheless, the desired synergic effects were clearly noticed when using MCM-41, favoring the formation of mesitylene from the C9 ketones.

Acknowledgments

Funding from the Government of Spain (contracts: CTQ2014-52956-C3-1-R and CTQ2017-89443-C3-2-R). Jorge Quesada acknowledges the Government of the Principality of Asturias for his PhD fellowship of the Severo Ochoa Program (PA-14-PF-BP14-105).

References

- [1] A. Dennig, A. M. Weingartner, T. Kardashliev, C. A. Müller, E. Tassano, M. Schürmann, A. J. Ruff, U. Schwaneberg, *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 17981-17991.
- [2] J. Klein, A. Medlik-Balan, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1473-1480.
- [3] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3rd Ed., VCH, Weinheim, 1997, p. 334.
- [4] F. R. Jensen, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 4038-4041.
- [5] H. C. Brown, B. H. Bolto, F. R. Jensen, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 417-419.

- [6] C. D. Shacklett, H. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 766-768.
- [7] R. M. Keefer, L. J. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 4348-4353.
- [8] H. W. Earhart, A. P. Komin, Polymethylbenzenes, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2000, p. 2-13.
- [9] H. W. Earhart, G. Sugerman, Patent US3542890A (Nov. 24, 1970), Current assignee: Koch Industries Inc.
- [10] B. C. Berris, Patent US5292969A (Mar. 8, 1994), Current assignee: Albemarle Corp.
- [11] J. W. Slater, R. B. Warner, Patent GB2124198A (Feb. 15, 1984), Current assignee: Orica Ltd., Imperial Chemical Industries Ltd.
- [12] C. A. Renner, Patent US4195040A (Mar. 25, 1980), Current assignee: E. I. du Pont de Nemours and Co.
- [13] A. C. Reeve, Patent US5107020A (Apr. 21, 1992), Current assignee: BP Corporation North America Inc.
- [14] J. F. Knifton, R. M. Suggitt, Patent US3906045A (Sept. 16, 1975), Current assignee: Texaco Inc.
- [15] W. R. Moser, Patent US3894141A (July 8, 1975), Current assignee: ExxonMobil Research and Engineering Co.
- [16] S. Ordóñez, E. Díaz, M. León, L. Faba, *Catal. Today* 167 (2011) 71-76.
- [17] J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Bennici, A. Auroux, S. Ordóñez, *J. Catal.* 329 (2015) 1-9.
- [18] S. Herrmann, E. Iglesia, *J. Catal.* 346 (2017) 134-153.
- [19] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Appl. Catal. B* 142-143 (2013) 387-395.
- [20] S. Sifniades, A. B. Levy, H. Bahl, Acetone, p. 3, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Volume 1*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, Volume 1.
- [21] X. Sheng, N. Li, G. Li, W. Wang, A. Wang, Y. Cong, X. Wang, T. Zhang, *Green Chem.* 18 (2016) 3707-3711.
- [22] K. A. Goulas, G. Gunbas, P. J. Dietrich, S. Sreekumar, A. Grippo, J. P. Chen, A. A. Gokhale, F. D. Toste, *ChemCatChem* 9 (2017) 1-10.
- [23] D. Kubička, I. Kubičková, J. Čejka, *Catal. Rev.* 55 (2013) 1-78.

- [24] Z. Song, Y. Huang, W. L. Xu, L. Wang, Y. Bao, S. Li, M. Yu, *Sci. Rep.* 5 (2015) Article number: 13981.
- [25] L. Kubelková, J. Čejka, J. Nováková, V. Bosáček, I. Jirka, P. Jírů, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 49 (1989) 1203-1212.
- [26] L. Kubelková, J. Nováková, *J. Mol. Catal.* 75 (1992) 53-62.
- [27] M. Guisnet, P. Magnoux, *Catal. Today* 36 (1997) 477-483.
- [28] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd., Singapore, 2007, p. 44.
- [29] S. Herrmann, E. Iglesia, *J. Catal.* 360 (2018) 66-80.
- [30] D. E. Resasco, B. Wang, S. Crossley, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 2543-2559.
- [31] A. Li, T. Boucheron, A. Tuel, D. Farrusseng, F. Meunier, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1824-1826.
- [32] J. Meusinger, A. Corma, *J. Catal.* 152 (1995) 189-197.
- [33] H. Hogeveen, C. J. Gaasbeek, A. F. Bickel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 88 (1969) 703-718.
- [34] A. Corma, J. Sánchez, F. Tomás, *J. Mol. Catal.* 19 (1983) 9-15.
- [35] J. Kanai, J. A. Martens, P. A. Jacobs, *J. Catal.* 133 (1992) 527-543.

10. Conclusiones

CONCLUSIONES

El trabajo expuesto en esta Tesis Doctoral aborda la valorización de etanol y acetona, enfocando los estudios en la optimización de los procesos de condensación en fase gaseosa para obtener diferentes productos de interés, maximizando conversión, selectividad y estabilidad. Las principales conclusiones extraídas de cada capítulo experimental se resumen a continuación:

Estabilidad catalítica de óxidos de Mg-Al y Mg-Zr en la condensación de etanol

- Estudios preliminares para la optimización de parámetros como la velocidad espacial y temperatura de reacción concluyen que los mejores resultados se obtienen en el intervalo comprendido entre 400 y 450 °C, utilizando 0.15 g de Mg-Al. Con este catalizador, la conversión de etanol alcanza el 37.1 %, con una selectividad a 1-butanol (producto de interés) del 33.4 %. Los resultados con Mg-Zr muestran una conversión similar (30.6 %), pero con una selectividad a 1-butanol mucho menor (8 %), debido a la mayor relevancia de reacciones laterales de deshidratación (producción de etileno, 1,3-butadieno y dietil éter). El balance al carbono fue superior al 70 % en todos los análisis realizados.
- Se llevó a cabo un estudio en profundidad de la estabilidad de los materiales en función de la temperatura, analizando simultáneamente el comportamiento de la fase gaseosa y la superficie sólida del catalizador. No se observa desactivación por debajo de 400 °C, mientras que a 450 °C se detecta un descenso relevante en la conversión de etanol (13.7 y 22.1 % con Mg-Al y Mg-Zr, respectivamente). Los estudios de espectroscopía DRIFT confirman que la desactivación es debida a la adsorción permanente de intermedios de reacción que forman oligómeros oxigenados, productos que interaccionan fuertemente con los centros ácidos del catalizador.

Catalizadores bifuncionales para la condensación de etanol

- La introducción de nanopartículas metálicas (Ni, Co, Pd, Ru y Cu) permite añadir funcionalidades deshidrogenantes e hidrogenantes al material ácido-básico original, en este

caso el Mg-Al. En general, los resultados obtenidos con todos los materiales bifuncionales mejoran notablemente los rendimientos obtenidos con el Mg-Al, especialmente a temperaturas de reacción bajas, donde las reacciones laterales (principalmente deshidrataciones) no se ven aún favorecidas.

- Se identifica la etapa de deshidrogenación de etanol a acetaldehído como la principal responsable de la mejora del rendimiento final a 1-butanol. De acuerdo con ello, los mejores resultados se obtienen con el material más deshidrogenante: Cu/Mg-Al. Con este catalizador, y en ausencia de H₂, la productividad del producto deseado es 12 veces mayor que la obtenida con el óxido mixto de partida.
- La presencia de hidrógeno en el medio se relaciona directamente con un aumento en la productividad de 1-butanol, debido a la mejoría en las etapas finales de hidrogenación. Así, las condiciones reductoras suponen un aumento en un 150 % de los resultados obtenidos en condiciones inertes (resultados correspondientes al catalizador más favorable: Cu/Mg-Al).
- El estudio comparativo de ambas etapas de reacción sugiere una mayor relevancia de la deshidrogenación inicial sobre las hidrogenaciones finales. Esta hipótesis está refrendada por los mejores resultados obtenidos con Co/Mg-Al (metal deshidrogenante), respecto a los del Ni/Mg-Al (metal hidrogenante); y por la nula mejoría observada con el Ru/Mg-Al ante la variación de condiciones inertes a reductoras. Se concluye, por tanto, que la deshidrogenación es la etapa limitante en las condiciones de operación.
- Al introducir hidrógeno se observa un efecto positivo en la estabilidad de los catalizadores, debido a la disminución en las especies insaturadas, moléculas con grupos funcionales capaces de interactuar con el catalizador (resultado refrendado por los análisis DRIFT).
- Mención especial merece el catalizador Pd/Mg-Al, cuya actividad está condicionada por su capacidad de decarbonilación, produciendo metano y monóxido de carbono. Este último se adsorbe fuertemente sobre las nanopartículas, provocando su envenenamiento. La recuperación catalítica de este material a elevadas temperaturas confirma que el efecto metálico es sólo apreciable en condiciones suaves de operación

Condensación de etanol catalizada por nanopartículas de Au soportado en TiO₂

- Estudios preliminares con el TiO₂ demuestran una elevada adsorción de etóxidos, condicionando la actividad final. Esta adsorción disminuye notablemente al introducir las nanopartículas de oro.
- El sistema catalítico Au/TiO₂ favorece un aumento muy significativo en la condensación de etanol, alcanzando conversiones de 74.2 %, con una selectividad a 1-butanol de 8.3 %. Con este catalizador, además, hay un descenso notable de las deshidrataciones (tanto la intramolecular

como la intermolecular) y decrece también la producción de 1,3-butadieno. Por lo tanto, la mayor ventaja de esta propuesta es poder trabajar en condiciones suaves con mucha mayor selectividad que la obtenida con los catalizadores anteriormente propuestos.

- Estudios mecanicistas concluyen que las nanopartículas de Au tienen un doble papel, catalizando la deshidrogenación necesaria para obtener el acetaldehído y, también, las hidrogenaciones de especies insaturadas intermedias. Debido a este segundo rol, la presencia de hidrógeno favorece la reacción.

Estabilidad del catalizador de Mg-Zr en la autocondensación de acetona

- Estudios a diferentes temperaturas concluyen que existe una marcada desactivación del Mg-Zr, con descensos en la conversión del 35, 50 y 70 %, tras 8 h de reacción a 250, 350 y 450 °C, respectivamente. El análisis de las causas de esta desactivación dio lugar a diferentes conclusiones:
 - A bajas temperaturas, la desactivación es debida a una fuerte adsorción de C6 y C9 (principales productos de la reacción).
 - A temperaturas intermedias, la principal causa de desactivación es la oligomerización de foronas, adsorbidas sobre el catalizador. Esto da lugar a un mayor ratio C6/C9 observado en la fase gaseosa.
 - A temperaturas elevadas, los depósitos de coque sobre centros activos provocan su bloqueo y, por tanto, pérdida de actividad.

Valorización de acetona mediante reacciones de condensación e hidrogenación

- A pesar de introducir hidrógeno en el medio, el TiO₂ no es capaz de catalizar hidrogenaciones, por lo que sólo se observan los compuestos C6 y C9 condensados.
- El catalizador Pt/TiO₂ muestra una gran selectividad hacia los compuestos hidrogenados (trabajando en condiciones reductoras), con selectividades superiores al 95 % a la mezcla de MIBK y DIBK, con una conversión de acetona del 42 %.
- El catalizador Ni/TiO₂ presenta una baja actividad (conversión máxima del 12 %), con una despreciable capacidad hidrogenante: no se observa DIBK, y el MIBK no supera el 1.2 %.
- La estabilidad de los tres catalizadores estudiados (TiO₂ y los bifuncionales con Pt y Ni) mejora sensiblemente en presencia de H₂, no observando descenso en la conversión tras 36 ks. Esta mejora en la estabilidad es atribuida al menor grado de saturación de la superficie por la adsorción de moléculas más ligeras.

Obtención de mesitileno a partir de acetona

- Los aluminosilicatos (MCM-41, MFI, BEA) presentan una actividad media en comparación con otros catalizadores de condensación (conversión de acetona del 14 % con BEA). Destacan, sin embargo, por una gran selectividad hacia el mesitileno (80 % del total de los C9 obtenidos), selectividad mucho más elevada que la obtenida con otros catalizadores.
- En condiciones inertes, estos materiales favorecen también reacciones tipo escisión β , obteniendo ácido acético (selectividad superior al 15 %) e isobuteno a partir del óxido de mesitilo. La adsorción del ácido acético compromete la estabilidad de estos materiales en reacción.
- Trabajando en condiciones reductoras, se observa que los aluminosilicatos son capaces de provocar la disociación del hidrógeno molecular, obteniendo MIBK y DIBK a pesar de no haber fase metálica. Este proceso repercute en la reacción total, aumentando la conversión hasta un 50 %, obteniendo una mejora en la selectividad de mesitileno del 60 % (respecto a las condiciones inertes) y reduciendo la reacción de escisión β a partir de las especies C6.
- Utilizando una conformación de dos lechos: TiO_2 anatasa + BEA o MCM-41 se pretende combinar la capacidad de condensación del TiO_2 con la actividad deshidratante de los aluminosilicatos. Los resultados obtenidos con el lecho que incluye la zeolita BEA reflejan un comportamiento meramente aditivo de los dos lechos individuales. Por el contrario, el doble lecho incorporando MCM-41 muestra un claro efecto sinérgico, donde la conversión de acetona ocurre prácticamente en exclusividad sobre el TiO_2 , mientras que sobre el aluminosilicato se favorece la deshidratación de los C9 a mesitileno.

11. Conclusions

CONCLUSIONS

The valorization of ethanol and acetone through catalytic processes has been studied in this Doctoral Thesis, trying to improve the activity (conversion and selectivity to target products) as well as the selectivity of different catalysts. The main conclusions drawn by the experimental results obtained are summarized below:

Catalytic stability of Mg-Al and Mg-Zr mixed oxides in the ethanol condensation

- Different reaction temperatures and space velocities were tested with the Mg-Al to optimize the reaction conditions. Best results (37.1 % of ethanol conversion and 33.4 % of selectivity to 1-butanol) were obtained within 400 and 450 °C, using 0.15 g of catalyst. The Mg-Zr showed similar conversion (30.6 %), but with lower selectivity to 1-butanol (8 %), because of the higher relevance of dehydration side-reactions (ethylene, 1,3-butadiene, and diethyl ether production). Carbon balance closure was higher than 70 % with both materials.
- An in depth study of the materials' stability was carried out, analyzing the evolution of both gas-phase and catalytic surface at different temperatures. No deactivation was noticed with any catalyst at 400 °C. However partial stability loss was observed at 450 °C, with a relevant decline of the ethanol conversion (13.7 and 22.1 % with Mg-Al and Mg-Zr, respectively). DRIFT spectra confirms that the deactivation is caused by permanent adsorption of intermediate species and because of the formation of oxygenated oligomers, showing strong interaction with the acid sites of the catalyst.

Bifunctional catalysts for the ethanol condensation

- The introduction of metallic nanoparticles (Ni, Co, Pd, Ru, and Cu) allows adding the dehydrogenating/hydrogenating functionality to the parent acid-base Mg-Al catalyst. In general, the results achieved with the Mg-Al (conversion and 1-butanol yield) are improved

with the use of the bifunctional catalysts, especially at low temperatures at which side-reactions (dehydrations) are still not favored.

- The enhancement of the ethanol dehydrogenation to acetaldehyde (first step) implies an outstanding improvement of the 1-butanol yield. The Cu/Mg-Al shows the best results, according to its higher dehydrogenating nature. For instance, the 1-butanol yield in absence of H₂ is 12 times higher than that obtained with the Mg-Al at 250 °C.
- The 1-butanol yield and conversion are further improved in presence of H₂, because of the enhancement of the last hydrogenation steps. Thus, 1-butanol yield is 150 % higher with Cu/Mg-Al in presence of H₂ regarding inert conditions.
- Comparing the results obtained with the different materials tested, a higher relevance of dehydrogenation over condensation and hydrogenation is concluded. Thus, the Co/Mg-Al achieves better results than the Ni/Mg-Al (higher dehydrogenation character of Co) and the presence of H₂ on the results reached by the Ru/Mg-Al has almost none effect.
- The H₂ supplying not only enhances the results obtained in the whole reaction, but also reduces the formation of unsaturated species on the catalytic surface, as it was noticed by DRIFT spectroscopy analyses. This fact prevents oligomerization processes that, ultimately, leads to deactivation by active sites blockage.
- The Pd/Mg-Al shows a different behavior, catalyzing the acetaldehyde decarbonylation, yielding carbon monoxide and methane. Furthermore, carbon monoxide is strongly adsorbed on the nanoparticles causing poisoning. The high activity observed at high temperatures suggests that the effect of metal nanoparticles is only relevant at soft conditions.

Ethanol condensation catalyzed by Au nanoparticles supported on TiO₂

- The activity of TiO₂ for ethanol condensation is conditioned by its strong affinity to ethoxides species. This adsorption is prevented by adding Au nanoparticles.
- A high activity of Au/TiO₂ is observed, with ethanol conversion up to 74.2 % and a final selectivity to 1-butanol of 8.3 %. Main relevance of these results are related to the prevention of side reactions: intramolecular and intermolecular dehydrations of ethanol (additionally, no 1,3-butadiene formed with the bifunctional catalyst) as well as side-reactions linked to the formation of unwanted products.
- The presence of the Au nanoparticles plays a key role in different steps, improving dehydrogenation (acetaldehyde formation) and the hydrogenation of unsaturated intermediate species. The enhancement of the whole process was more remarkable in the presence of H₂ because of the improvement of the hydrogenations.

Catalytic stability of Mg-Zr mixed oxide in the acetone self-condensation

- Deactivation in the acetone gas-phase self-condensation was studied using different and complementary techniques, observing a stability loss, in terms of acetone conversion, of 35, 50 and 70 % was observed at 250, 350, and 450 °C, respectively. This deactivation is due to different causes as function of the reaction temperature:
 - At the lowest temperature, deactivation is due to the stable adsorption of C6 and C9 species.
 - At medium temperature, deposits produced by phorones oligomerization appear on the catalytic surface, leading to changes of the C9/C6 ratio.
 - At the highest temperature, the formation of coke deposits on the active sites implies stronger and permanent deactivation.

Condensation-hydrogenation reactions for acetone valorization

- The parent TiO₂ only produces unsaturated C6 and C9 species since it is not able to the hydrogen molecule activation, preventing hydrogenation reactions.
- The bifunctional Pt/TiO₂ catalyst allows yielding MIBK and DIBK with an outstanding selectivity, higher than 95 % at 42 % of acetone conversion, whereas the Ni/TiO₂ shows low acetone conversion (12 %) and almost no hydrogenation ability, only MIBK is produced but with very low selectivity (1.2 %).
- The three catalysts (TiO₂, Pt/TiO₂, and Ni/TiO₂) enhance their catalytic stability in the presence of H₂. Thus, no deactivation occurs for 36 ks of reaction time. The C9/C6 ratio is kept almost constant with the Ni/TiO₂ materials. Stability improvement with the three materials in presence of H₂ is attributed to the lower saturation degree of the catalytic surface, and the adsorption of lighter species in the specific case of the bifunctional catalysts.

Acetone valorization to mesitylene

- Aluminosilicates show medium activity in the acetone gas-phase self-condensation (14 % with BEA, at 300 °C). These materials highlight because of their high selectivity to mesitylene (80 % of the total C9).
- Under inert conditions, results are conditioned by the promotion of the β -scission reaction of the C6 compounds, resulting in the formation of acetic acid and isobutene (selectivity to acetic acid >15 %). The strong adsorption of mainly acetate species, together with that corresponding to condensation intermediates, causes deactivation.

- Working under reducing conditions, this side-reaction is prevented and a small production of MIBK and DIBK (despite no metal phase) is observed. As a consequence, an improvement of 50 % in acetone conversion is observed, with a final selectivity to mesitylene of 60 % with regard to C9 species.
- According to these results, a two-bed configuration is proposed by combining anatase TiO_2 and two aluminosilicates. When using BEA, results obtained corresponds to the sum of both activities individually. However, a synergic effect was clearly observed when using MCM-41, obtaining the acetone conversion due to the presence of TiO_2 and a main role of dehydration by the MCM-41, enhancing the mesitylene production.

Anexos

Role of the surface intermediates in the stability of basic mixed oxides as catalysts for ethanol condensation

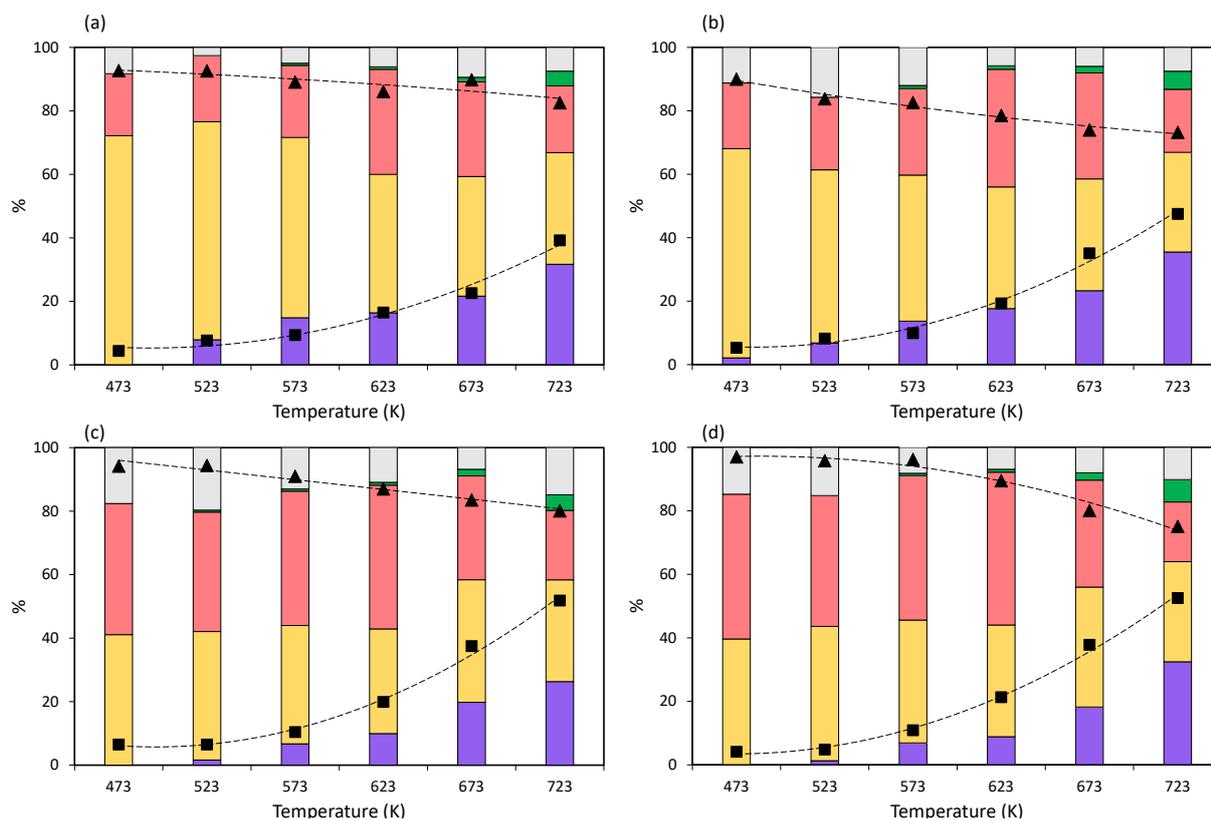


Fig. S1 Results of the gas phase ethanol self-condensation catalyzed by Mg-Al at different temperatures as function of the mass loading: (a) 100 mg; (b) 150 mg; (c) 200 mg; (d) 250 mg. Symbols correspond to ethanol conversion (■) and carbon balance (▲). Bars correspond to selectivities of ethylene (purple); acetaldehyde (yellow); 1-butanol (pink); 1,3-butadiene (green) and others (grey). "Others" includes minority compounds (crotonaldehyde, crotyl alcohol, butanal, diethyl ether and ethyl acetate)

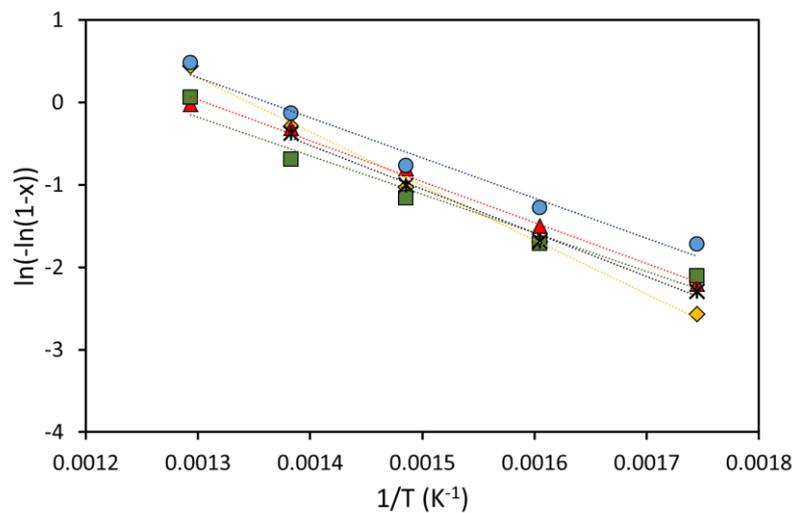


Fig. S2 Correlation of experimental data with a first order kinetic model according to the Arrhenius approach. Results obtained with Mg-Zr (*) and Mg-Al at different WHSV values: (♦) 4.7 h⁻¹; (▲) 5.9 h⁻¹; (●) 7.9 h⁻¹; (■) 11.8 h⁻¹

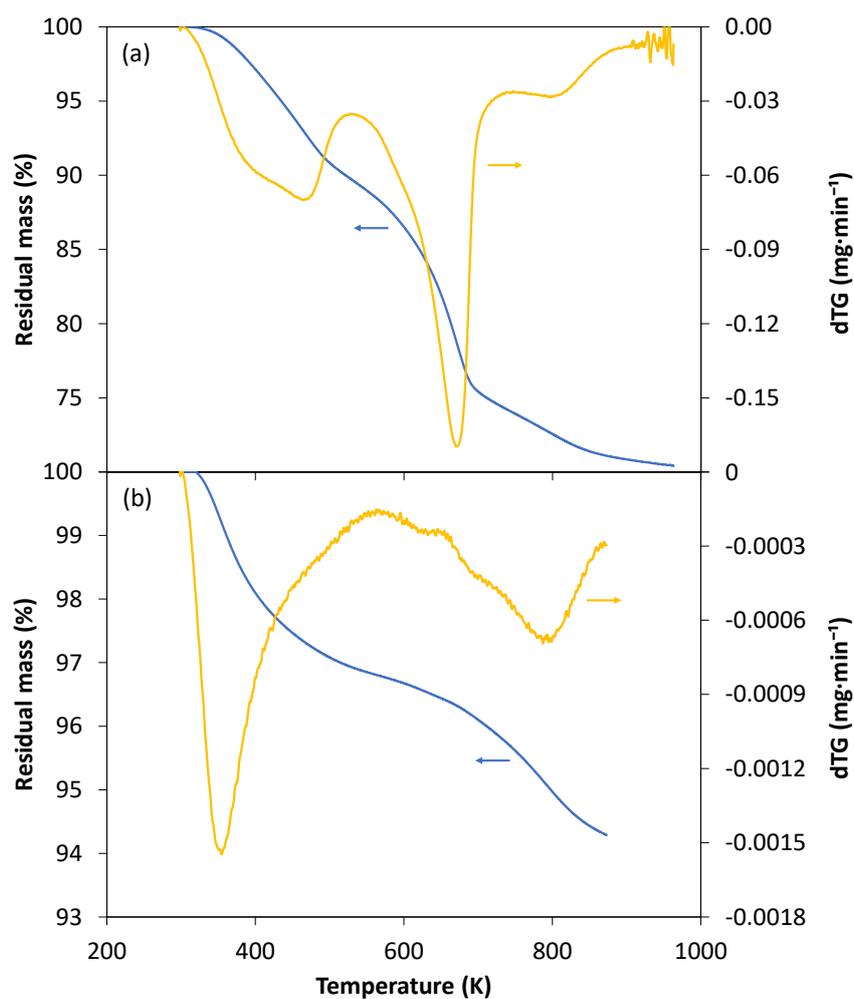


Fig. S3 TG analysis of spent samples after 8 h of reaction time at 723 K: (a) Mg-Al and (b) Mg-Zr

Table S1 Selectivity evolution to higher alcohols with the reaction temperature in the ethanol gas-phase condensation over Mg-Al. (WHSV = 7.9 h⁻¹)

T (K)	Selectivity (%)			
	2-ethylbutanol	1-hexanol	2-ethylhexanol	1-octanol
473	0	0	0	0
523	0	0	0	0
573	0	0	0	0
623	0	0.8	0	0
673	0.8	1.1	0	0
723	1.2	1.8	0.2	0.2

Table S2 Selectivity evolution to higher alcohols with the reaction temperature in the ethanol gas-phase condensation over Mg-Zr. (WHSV = 7.9 h⁻¹)

T (K)	Selectivity (%)			
	2-ethylbutanol	1-hexanol	2-ethylhexanol	1-octanol
473	0	0	0	0
523	0	0	0	0
573	0	0	0	0
623	0	0	0	0
673	1.1	1.3	0	0
723	1.7	2.8	1.2	1.7

Table S3 TPD-DRIFT spectroscopy assignation of adsorption wavenumbers of the main compounds adsorbed on the catalyst surface. Values obtained at 323 K after 30 min of adsorption

Molecule	Wavenumber (cm ⁻¹)		Vibration mode
	Mg-Al catalyst	Mg-Zr catalyst	
Ethanol	950	950	CH ₃ rock
	1050	1050	CO str
	1100	1110	CC str
	1340	1340	OH bend
	1415	1440	CH ₃ d-deform
	2865	2870	CH ₃ s-str
	2930	2930	CH ₂ s-str
	2980	2985	CH ₃ d-str
	3680	3680	OH str
Acetaldehyde	1150	1145	CC str
	1385	1380	CH bend
	1440	1450	CH ₃ d-deform
	1740	1730	C=O str
	2870	2880	CH ₃ s-str
	2980	2980	CH ₃ d-str
Crotonaldehyde	940	940	CH ₂ wag
	1110	1130	CC str
	1380	1380	CH bend
	1420	1420	CH ₃ d-deform
	1570	1570	C=C str
	1690	1685	C=O str
	2880	2880	CH ₃ s-str
	2930	2930	CH ₂ s-str
	2960	2960	CH ₃ d-str
	3040	3030	CH ₂ a-str
Crotyl alcohol	930	940	CH ₂ wag
	1010	1020	CO str
	1220	1220	C-O str
	1340	1350	OH bend
	1440	1440	CH ₃ d-deform
	1590	1590	C=C str
	2865	2865	CH ₃ s-str
	2940	2940	CH ₂ s-str
	2970	2970	CH ₃ d-str
	3010	3010	CH ₂ a-str
3690	3700	OH str	
1-Butanol	940	940	CH ₃ rock
	1030	1030	CO str
	1210	1220	C-O str
	1340	1340	OH bend
	1420	1420	CH ₃ d-deform

Table S3 (Cont.) TPD-DRIFT spectroscopy assignation of adsorption wavenumbers of the main compounds adsorbed on the catalyst surface. Values obtained at 323 K after 30 min of adsorption

Molecule	Wavenumber (cm ⁻¹)		Vibration mode
	Mg-Al catalyst	Mg-Zr catalyst	
1-Butanol	2870	2870	CH ₃ s-str
	2930	2930	CH ₂ s-str
	2960	2960	CH ₃ d-str
	3700	3700	OH str
Butanal	975	980	CH ₃ rock
	1150	1150	CC str
	1380	1380	CH bend
	1420	1420	CH ₃ d-deform
	1740	1740	C=O str
	2880	2880	CH ₃ s-str
	2940	2940	CH ₂ s-str
1,3-Butadiene	2970	2970	CH ₃ d-str
	950	950	CH ₂ wag
	1420	1420	CH ₂ scis
	1580	1580	C=C str
	2940	2940	CH ₂ s-str
Diethyl ether	2980	2980	CH ₂ a-str
	930	940	CO s-str
	1100	1050	CO a-str
	1150	1100	CC str
	1400	1390	CH ₃ s-deform
	1420	1420	CH ₃ d-deform
	2880	2880	CH ₃ s-str
2940	2940	CH ₂ s-str	
Ethyl acetate	2980	2970	CH ₃ d-str
	950	940	O-CH ₃ str
	1040	1030	CH bend
	1100	1100	CC str
	1260	1270	CO str
	1390	1380	CH bend
	1430	1420	CH ₃ d-deform
	1720	1720	C=O str
	2880	2880	CH ₃ s-str
2940	2940	CH ₂ s-str	
2980	2980	CH ₃ d-str	

Table S4 Selectivity evolution to higher alcohols with the time on stream in the ethanol gas-phase condensation over Mg-Al. (T = 673 K; WHSV = 7.9 h⁻¹)

t (h)	Selectivity (%)			
	2-Etilbutanol	1-Hexanol	2-Etilhexanol	1-Octanol
1	0	0.9	0	0.1
2	0	0.7	0	0.1
3	0	0.8	0	0.1
4	0	0.8	0	0.1
5	0	0.7	0	0.1
6	0	0.8	0	0.1
7	0	0.7	0	0.1
8	0	0.8	0	0.1

Table S5 Selectivity evolution to higher alcohols with the time on stream in the ethanol gas-phase condensation over Mg-Zr. (T = 673 K; WHSV = 7.9 h⁻¹)

t (h)	Selectivity (%)			
	2-Etilbutanol	1-Hexanol	2-Etilhexanol	1-Octanol
1	1.2	1.4	0	0
2	1.5	1.9	0	0
3	1.3	1.5	0	0
4	1.3	1.4	0	0
5	1.2	1.4	0	0
6	1.2	1.6	0	0
7	1.3	1.7	0	0
8	1.5	1.7	0	0

Table S6 Selectivity evolution to higher alcohols with the time on stream in the ethanol gas-phase condensation over Mg-Zr. (T = 723 K; WHSV = 7.9 h⁻¹)

t (h)	Selectivity (%)			
	2-Etilbutanol	1-Hexanol	2-Etilhexanol	1-Octanol
1	1.4	2.4	0.2	0.7
2	1.7	3.0	0.7	0.8
3	1.9	3.6	0.8	1.3
4	2.6	5.9	1.3	2.2
5	3.0	5.5	2.4	3.9
6	5.6	7.5	6.1	6.6
7	4.8	7.5	3.7	4.5
8	5.1	7.9	5.9	6.3

Table S7 Selectivity evolution to higher alcohols with the time on stream in the ethanol gas-phase condensation over Mg-Al. (T = 723 K; WHSV = 7.9 h⁻¹)

t (h)	Selectivity (%)			
	2-Etilbutanol	1-Hexanol	2-Etilhexanol	1-Octanol
1	0.1	1.0	0.1	0.2
2	0.1	1.3	0.1	0.2
3	0.1	1.4	0.1	0.2
4	0.1	1.4	0.1	0.2
5	0.1	1.5	0.1	0.2
6	0.1	1.5	0.1	0.2
7	0.1	1.4	0.1	0.2
8	0.1	1.4	0.1	0.2

Tuning selectivities of Mg-Al mixed oxides for ethanol upgrading reactions through the presence of transition metals

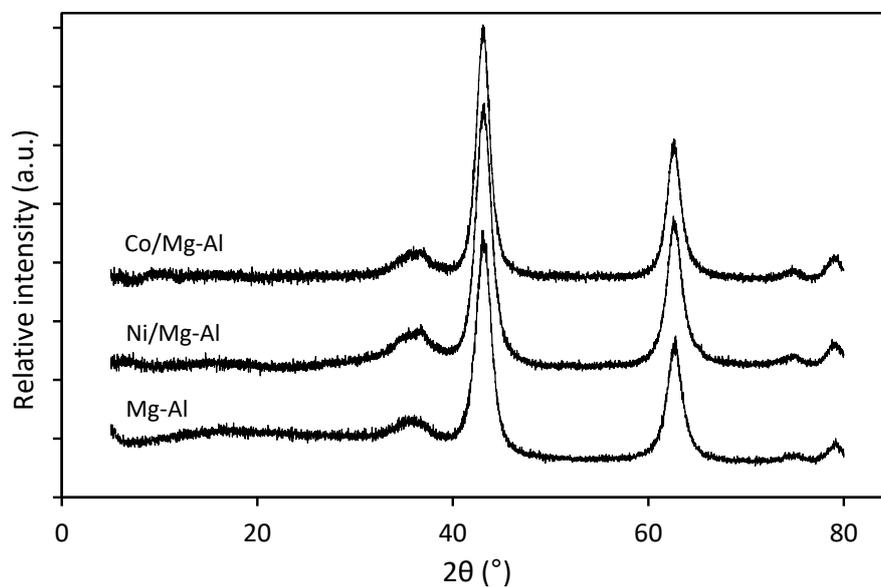


Fig. S1 XRD spectra obtained with the different materials used in this study

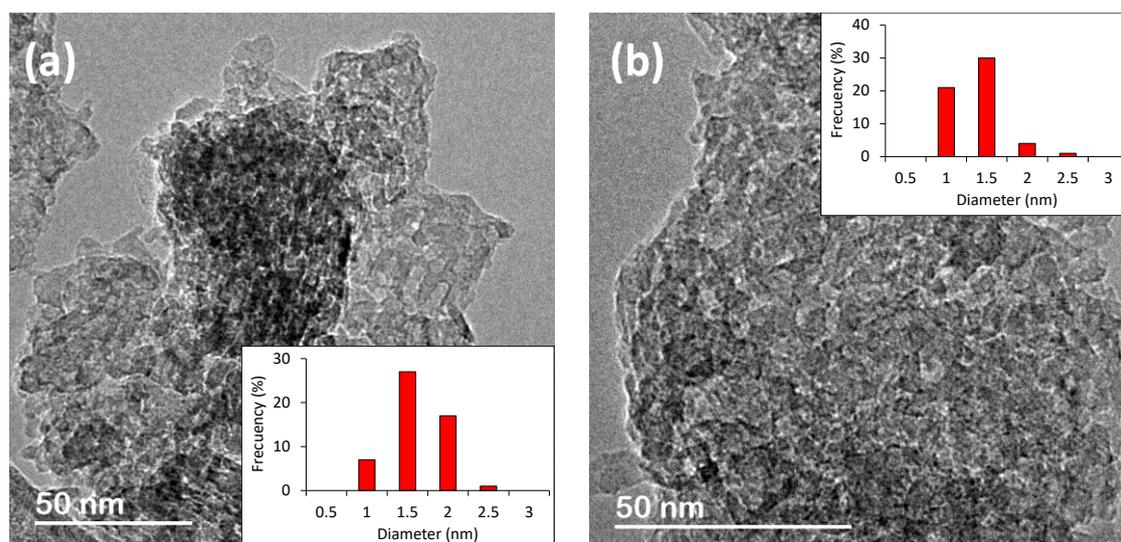


Fig. S2 HR-TEM micrographs and the corresponding histograms of crystallite diameter. (a) Ni/Mg-Al; (b) Co/Mg-A

Table S1 Summary of the secondary compounds obtained in the ethanol gas-phase condensation without hydrogen supplying catalyzed

Temperature (K)	Catalyst	Yield (%)						
		Butanal	Crotonaldehyde	Crotyl alcohol	Diethyl ether	Ethyl Acetate		
523	Mg-Al	0	0	0	0.08	0.01		
	Ni	0	0	0.04	0.02	0		
	Co	0	0	0.01	0.02	0		
573	Mg-Al	0	0	0.01	0.15	0.01		
	Ni	0	0	0.02	0.14	0.02		
	Co	0	0	0.02	0.15	0.02		
623	Mg-Al	0.02	0	0.03	0.71	0.03		
	Ni	0.02	0	0.05	0.66	0.01		
	Co	0.02	0	0.08	0.64	0.02		
673	Mg-Al	0.15	0.01	0.06	1.57	0.07		
	Ni	0.10	0.01	0.07	1.30	0.03		
	Co	0.24	0.06	0.20	0.39	0.06		
723	Mg-Al	0.46	0.04	0.07	1.32	0.08		
	Ni	0.44	0.05	0.12	1.17	0.04		
	Co	0.72	0.04	0.12	1.27	0.07		

Table S2 Summary of the secondary compounds obtained in the ethanol gas-phase condensation with hydrogen supplying catalyzed by

Temperature (K)	Catalyst	Yield (%)					
		Butanal	Crotonaldehyde	Crotyl alcohol	Diethyl ether	Ethyl Acetate	
523	Mg-Al	0	0	0	0.01	0	
	Ni	0.01	0.01	0.22	0.01	0.01	
	Co	0.01	0	0.06	0.03	0.01	
573	Mg-Al	0	0	0.01	0.10	0.01	
	Ni	0.01	0.01	0.06	0.15	0.02	
	Co	0.01	0	0.04	0.34	0.01	
623	Mg-Al	0.01	0	0.03	0.54	0.01	
	Ni	0.02	0	0.06	0.72	0.01	
	Co	0.06	0.01	0.07	1.00	0.03	
673	Mg-Al	0.08	0.01	0.04	1.10	0.02	
	Ni	0.22	0.02	0.09	1.47	0.04	
	Co	0.32	0.03	0.07	1.76	0.05	
723	Mg-Al	0.33	0.04	0.04	1.11	0.04	
	Ni	0.75	0.09	0.12	1.14	0.06	
	Co	1.21	0.09	0.12	1.04	0.07	

Enhancement of the 1-butanol productivity in the ethanol condensation catalyzed by noble metal nanoparticles supported on Mg-Al mixed oxide

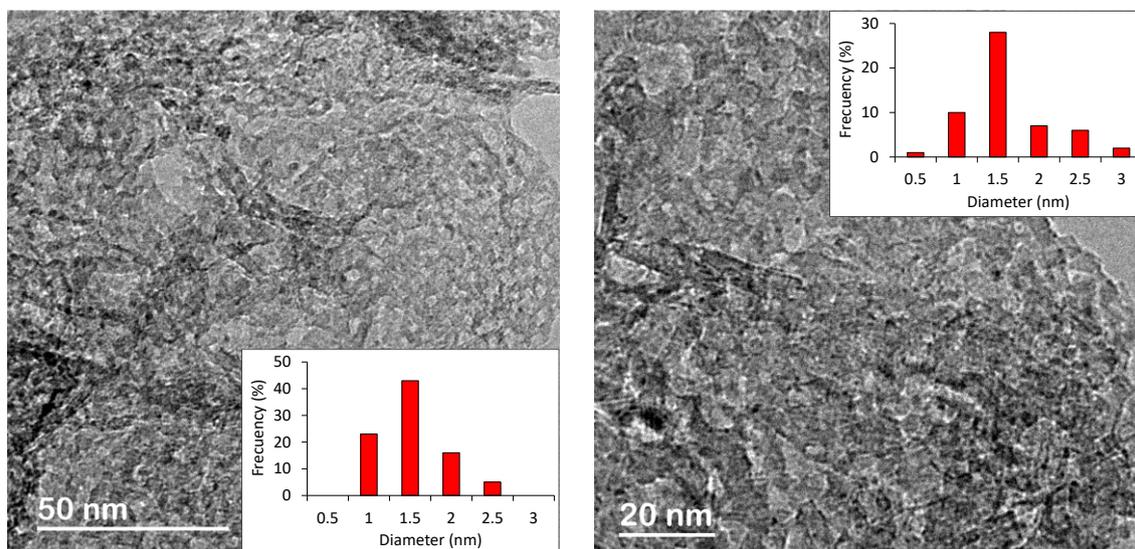


Fig. S1 HRTEM micrographs as well as the corresponding histograms of crystallite diameter of (a) Pd/Mg-Al and (b) Ru/Mg-Al

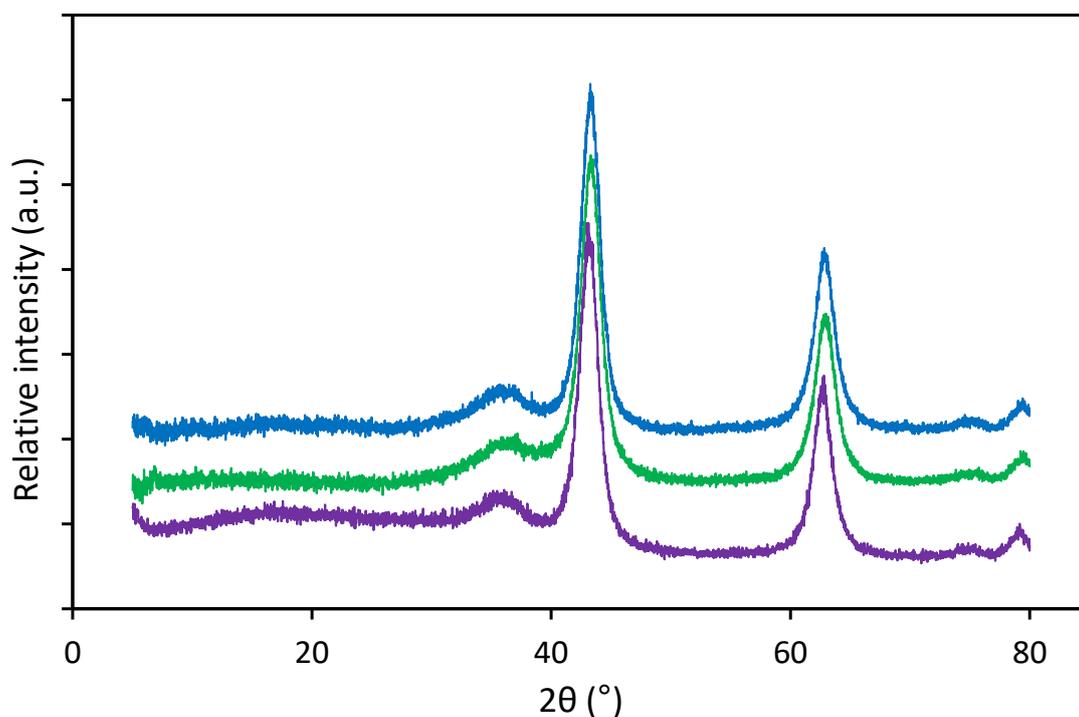


Fig. S2 XRD spectra of Mg-Al (violet), Pd/Mg-Al (green), Ru/Mg-Al (blue)

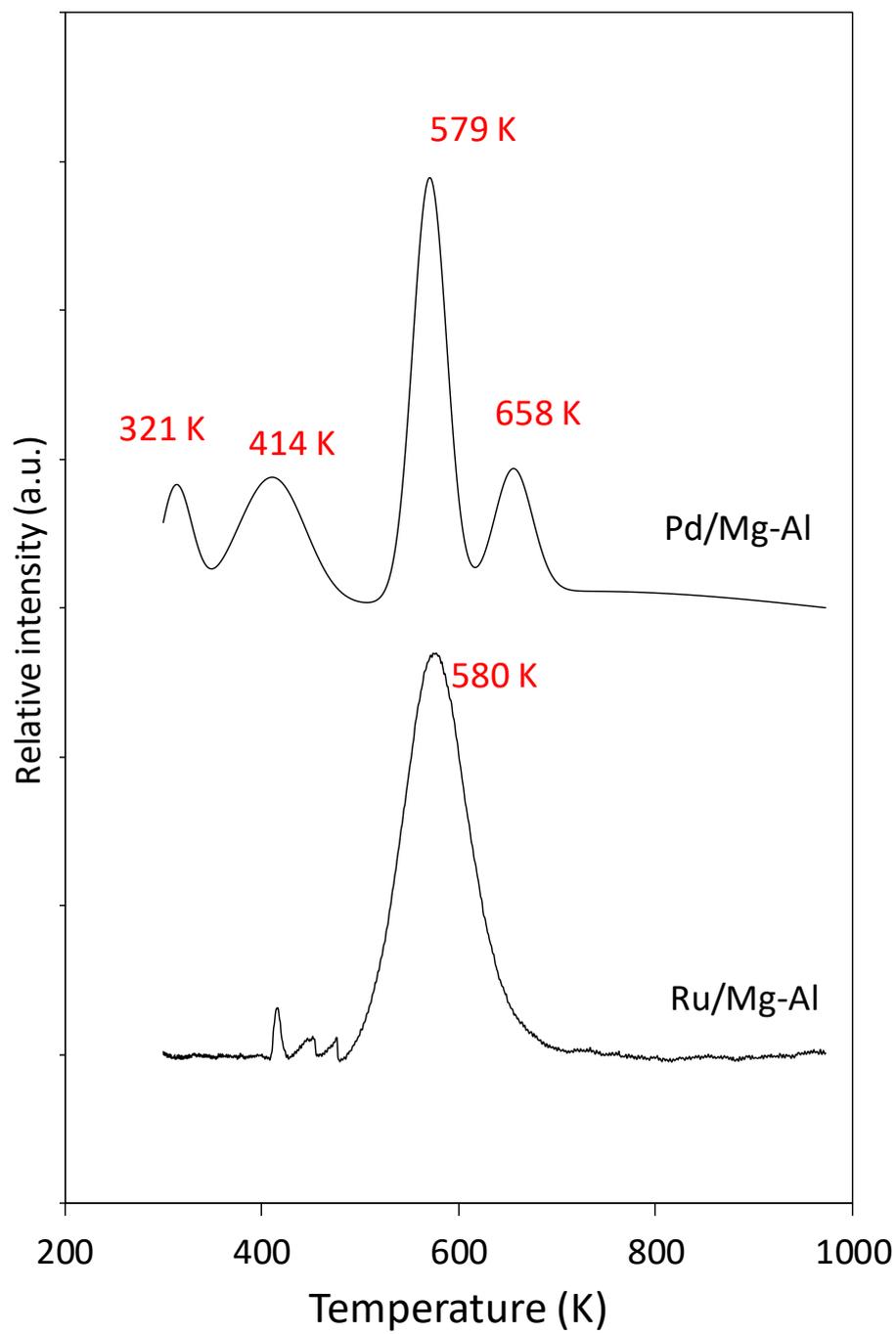


Fig. S3 TPR spectra of Pd/Mg-Al and Ru/Mg-Al

Copper-basic sites synergic effect on the ethanol dehydrogenation and condensation reactions

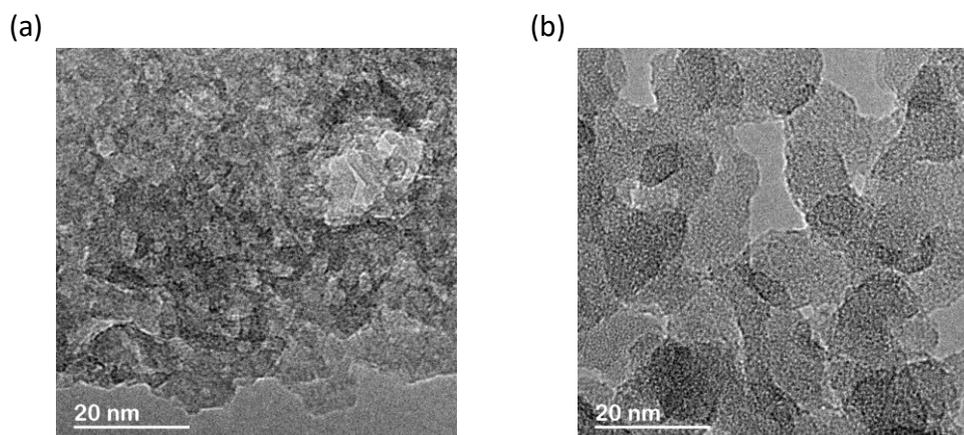


Figure S1 HRTEM representative micrographs of: (a) Cu/Mg-Al, and (b) Cu/SiO₂

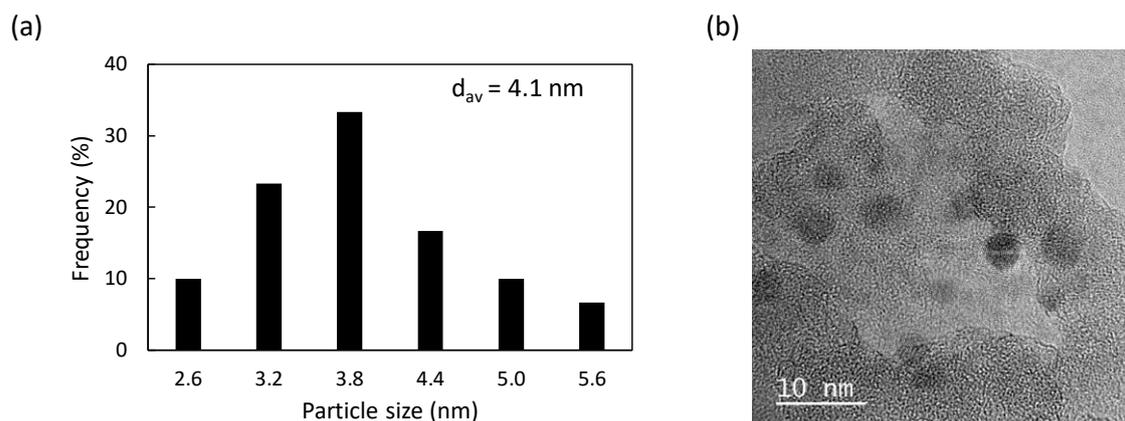


Figure S2 (a) Particle size distribution, and (b) HRTEM representative micrograph of spent Cu/SiO₂ after reaction at 723 K in absence of hydrogen

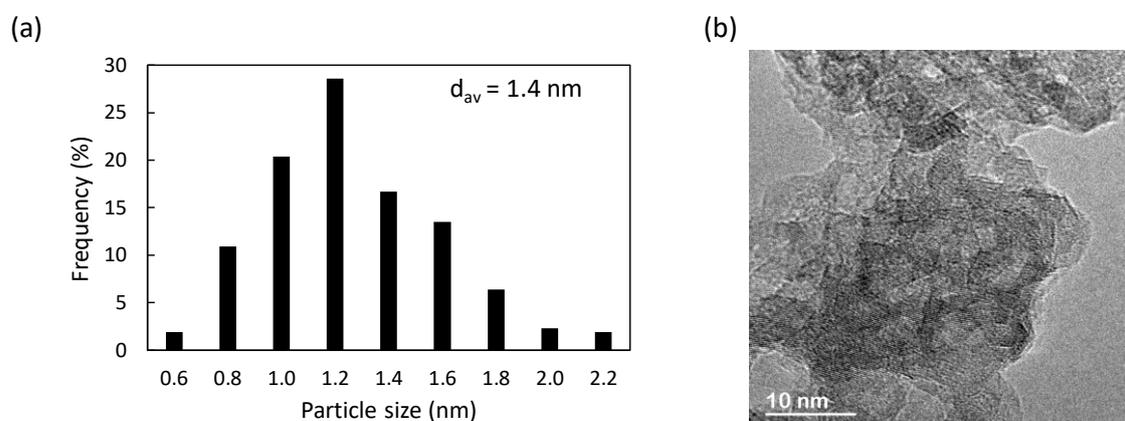


Figure S3 (a) Particle size distribution, and (b) HRTEM representative micrograph of spent Cu/Mg-Al after reaction at 723 K in absence of hydrogen

Table S1 Yields of the minor products identified during the ethanol gas phase condensation under reducing and inert conditions on Mg-Al, Cu/Mg-Al, and Cu/SiO₂ + Mg-Al

Temperature (K)	Hydrogen feeding	Yield (%), Mg-Al / Cu/Mg-Al / Cu/SiO ₂ + Mg-Al					
		Diethyl ether	Crotonaldehyde	Crotyl alcohol	Butanal	Ethyl Acetate	
523	Yes	0.01 / 0 / 0	0 / 0.02 / 0	0 / 0.01 / 0	0 / 0.50 / 0	0 / 0.07 / 0	
	No	0 / 0 / 0	0 / 0.02 / 0	0 / 0.01 / 0	0 / 0.32 / 0	0.01 / 0.05 / 0	
573	Yes	0.10 / 0.01 / 0	0 / 0.11 / 0.03	0.01 / 0.03 / 0.03	0 / 0.91 / 0.05	0.01 / 0.21 / 0.02	
	No	0 / 0.03 / 0	0 / 0.06 / 0.03	0.01 / 0.12 / 0.03	0 / 0.07 / 0.05	0.01 / 0.06 / 0.02	
623	Yes	0.54 / 0.25 / 0.11	0 / 0.10 / 0.08	0.03 / 0.18 / 0.09	0.01 / 0.25 / 0.09	0.01 / 0.11 / 0.06	
	No	0 / 0.26 / 0.11	0 / 0.02 / 0.08	0.03 / 0.18 / 0.09	0.02 / 0.05 / 0.09	0.03 / 0.04 / 0.06	
673	Yes	1.10 / 0.57 / 0.42	0.01 / 0.19 / 0.12	0.04 / 0.21 / 0.12	0.08 / 0.70 / 0.25	0.02 / 0.14 / 0.08	
	No	0.01 / 0.060 / 0.42	0.01 / 0.08 / 0.12	0.06 / 0.16 / 0.12	0.15 / 0.35 / 0.25	0.07 / 0.08 / 0.08	
723	Yes	1.11 / 0.62 / 0.68	0.04 / 0.029 / 0.15	0.04 / 0.27 / 0.12	0.33 / 1.26 / 0.69	0.04 / 0.07 / 0.06	
	No	0.06 / 0.59 / 0.68	0.04 / 0.17 / 0.18	0.07 / 0.12 / 0.14	0.46 / 0.81 / 0.68	0.08 / 0.07 / 0.06	

Effect of Au nanoparticles on the activity of TiO₂ for ethanol upgrading reactions

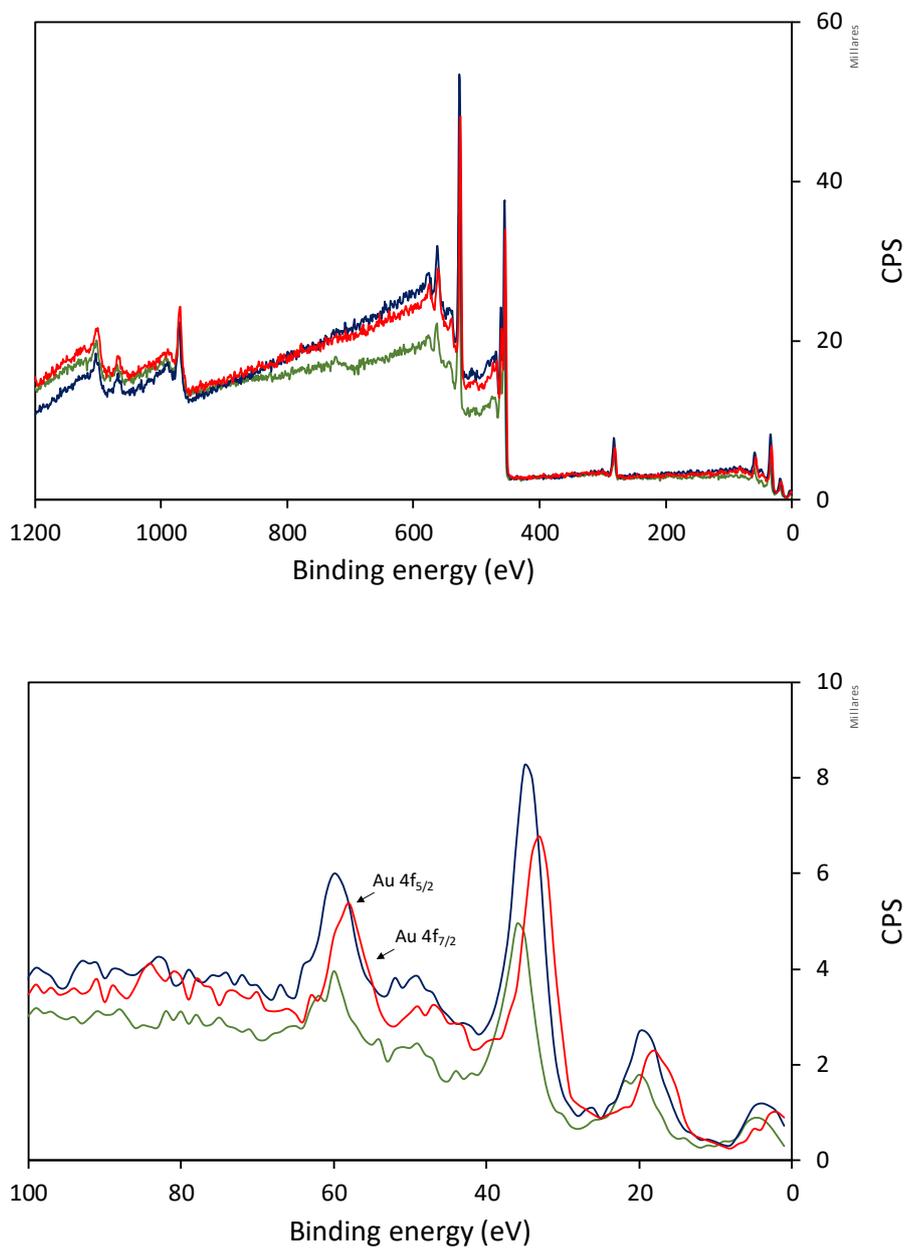


Fig. S1 (a) Complete XPS spectra of materials based on TiO₂. Code: Commercial P25 (green); Modified P25 (blue); Au/mTiO₂ (red). (b) Detailed results of Au area

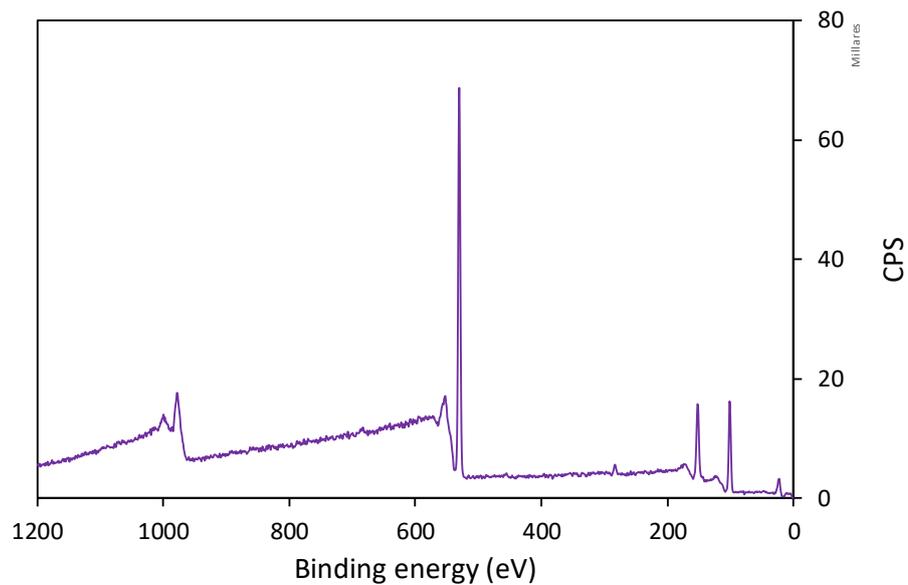


Fig. S2 Complete XPS spectra of materials based on Au/SiO₂

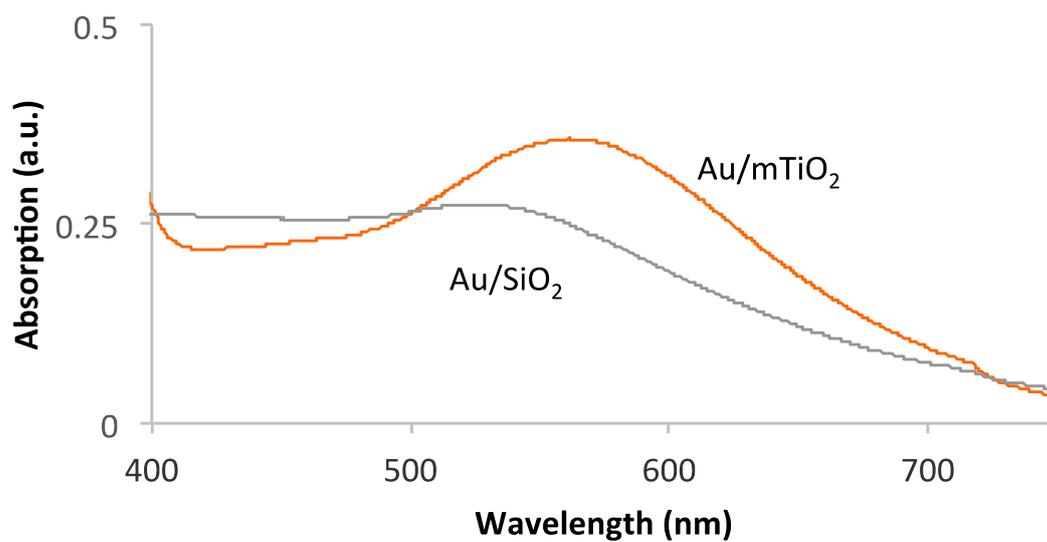


Fig. S3 Plasmon band (SPR) of Au/SiO₂ and Au/mTiO₂

**Role of surface intermediates in the deactivation of Mg-Zr
mixed oxides in acetone self-condensation: A combined
DRIFT and ex situ characterization approach**

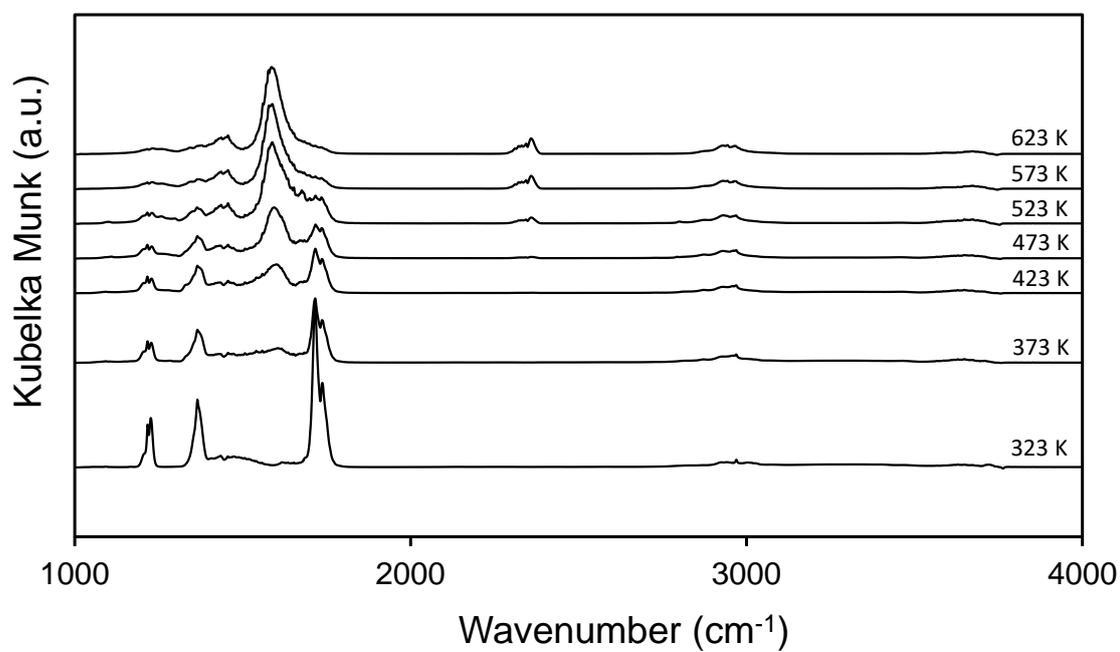


Fig. S1 Acetone TPD-DRIFT of MgZr at temperatures from 323 to 623 K

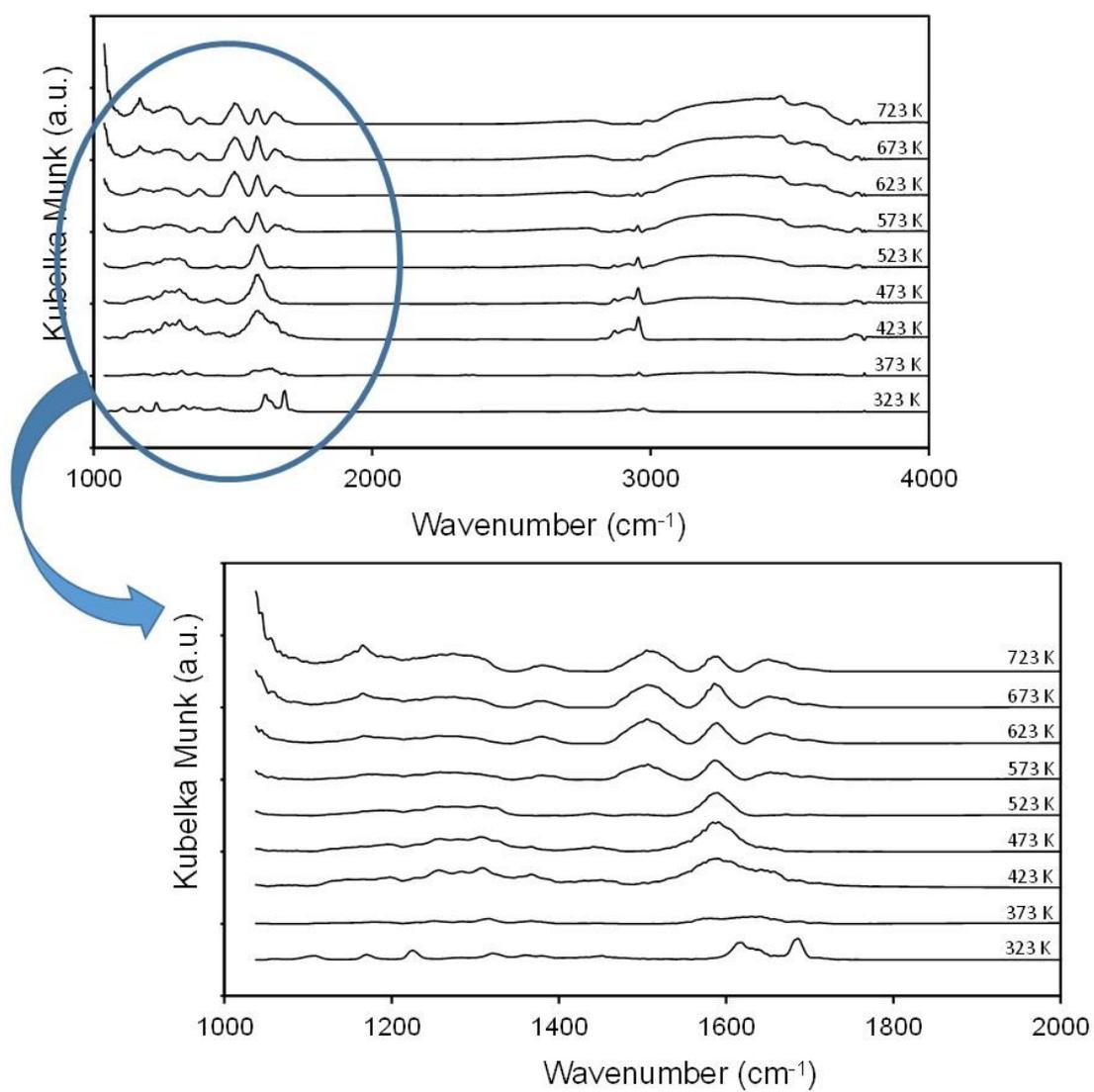


Fig. S2 DRIFT spectra of MgZr after diacetone alcohol adsorption and thermo desorption at temperatures from 323 to 723 K

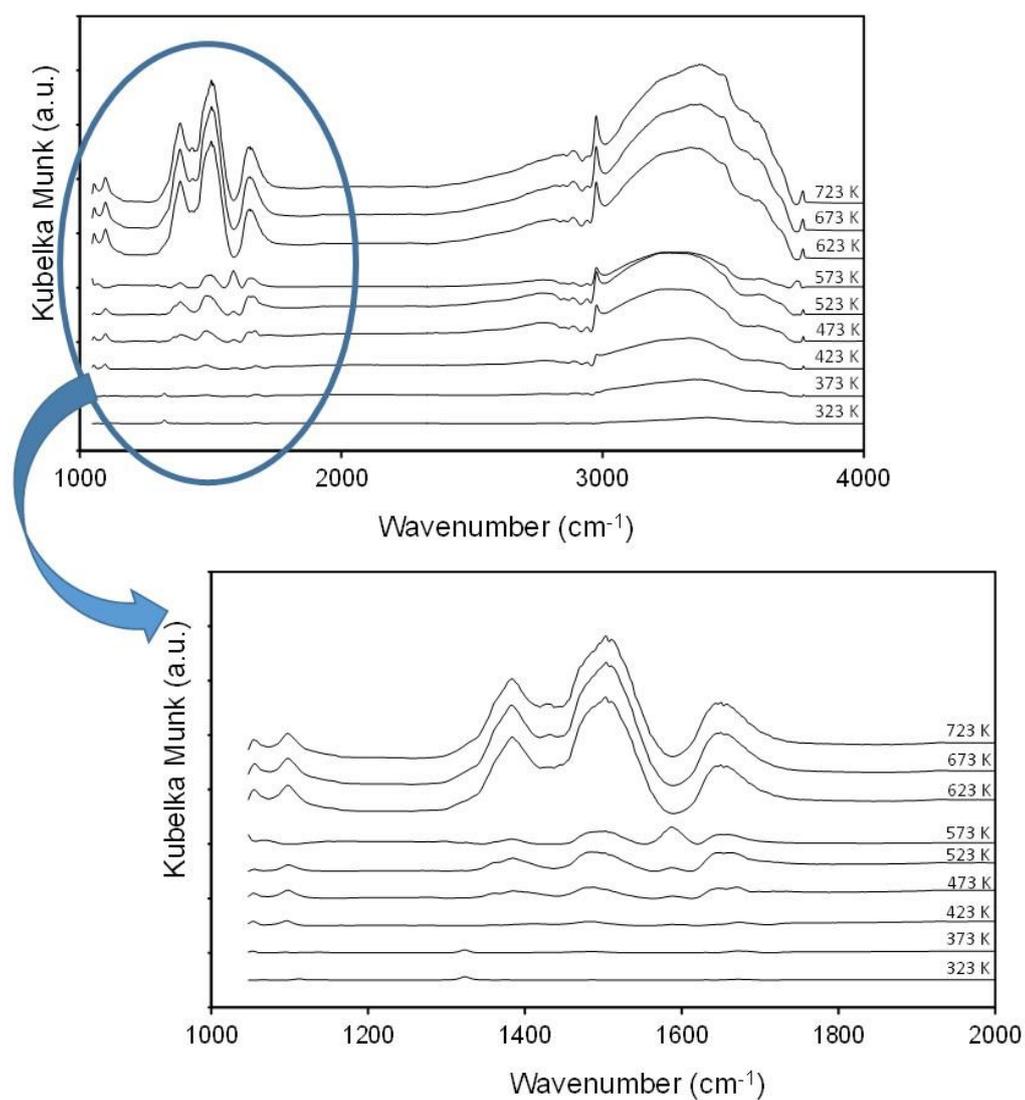


Fig. S3 DRIFT spectra of MgZr after mesityl oxide adsorption and thermo desorption at temperatures from 323 to 723 K

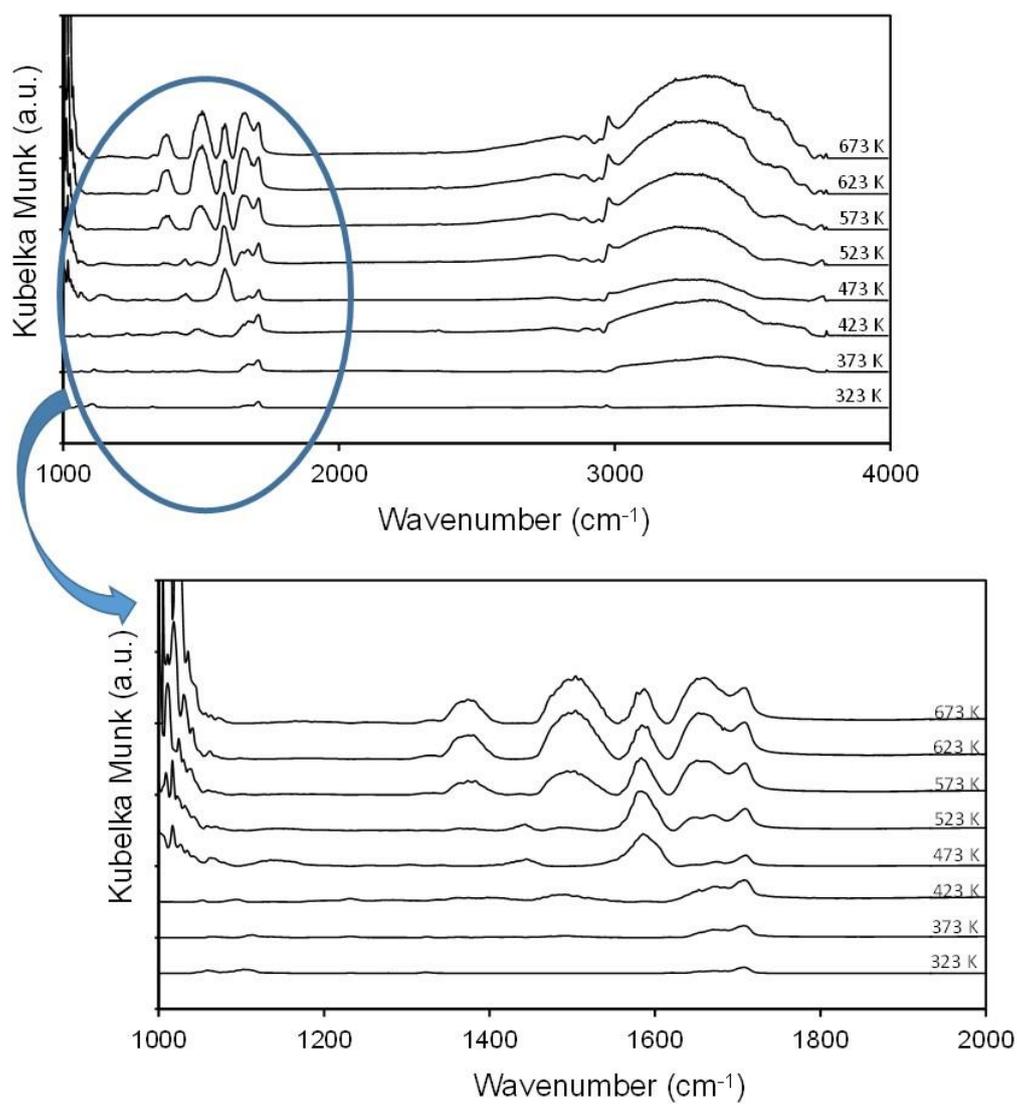


Fig. S4 DRIFT spectra of MgZr after isophorone adsorption and thermo desorption at temperatures from 323 to 723 K

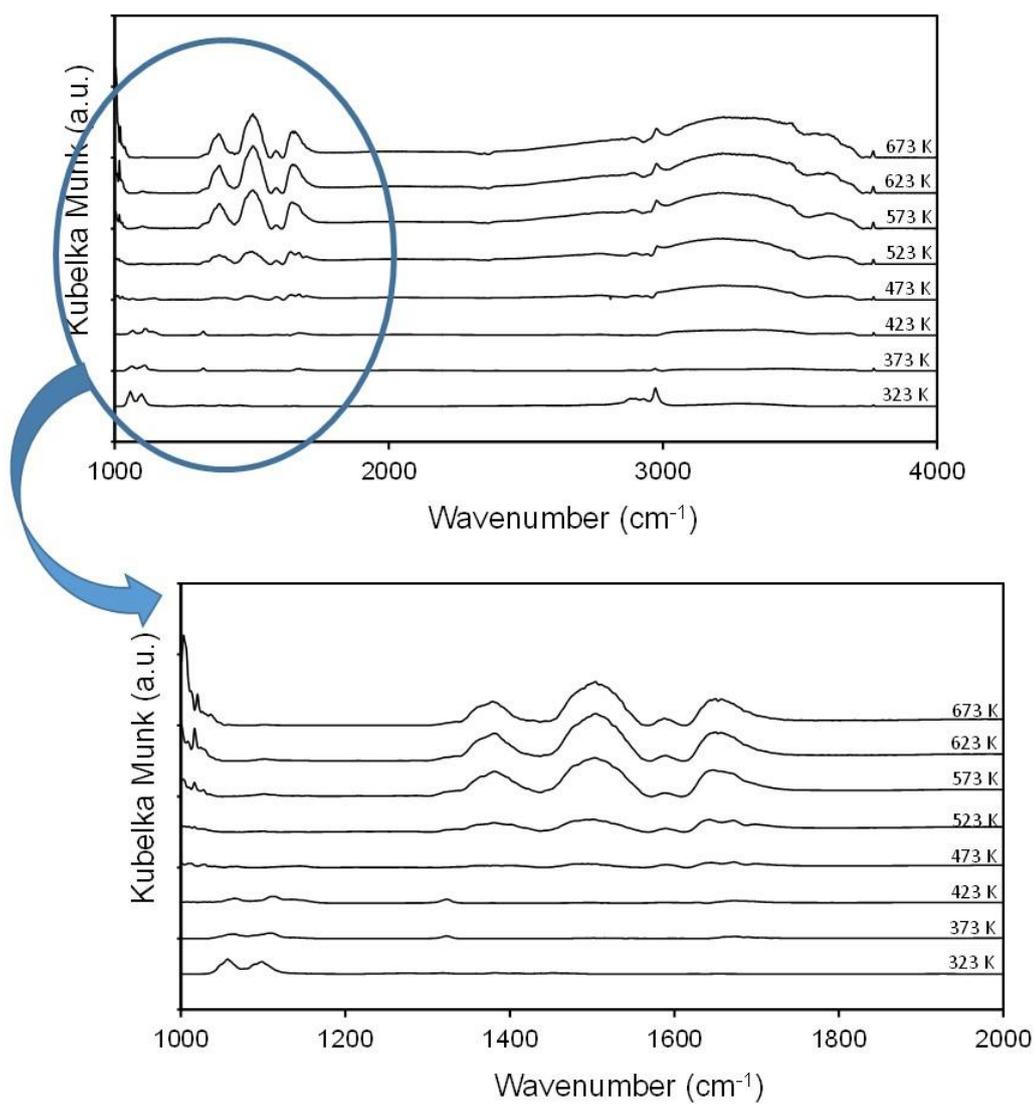


Fig. S5 DRIFT spectra of MgZr after mesitylene adsorption and thermo desorption at temperatures from 323 to 723 K

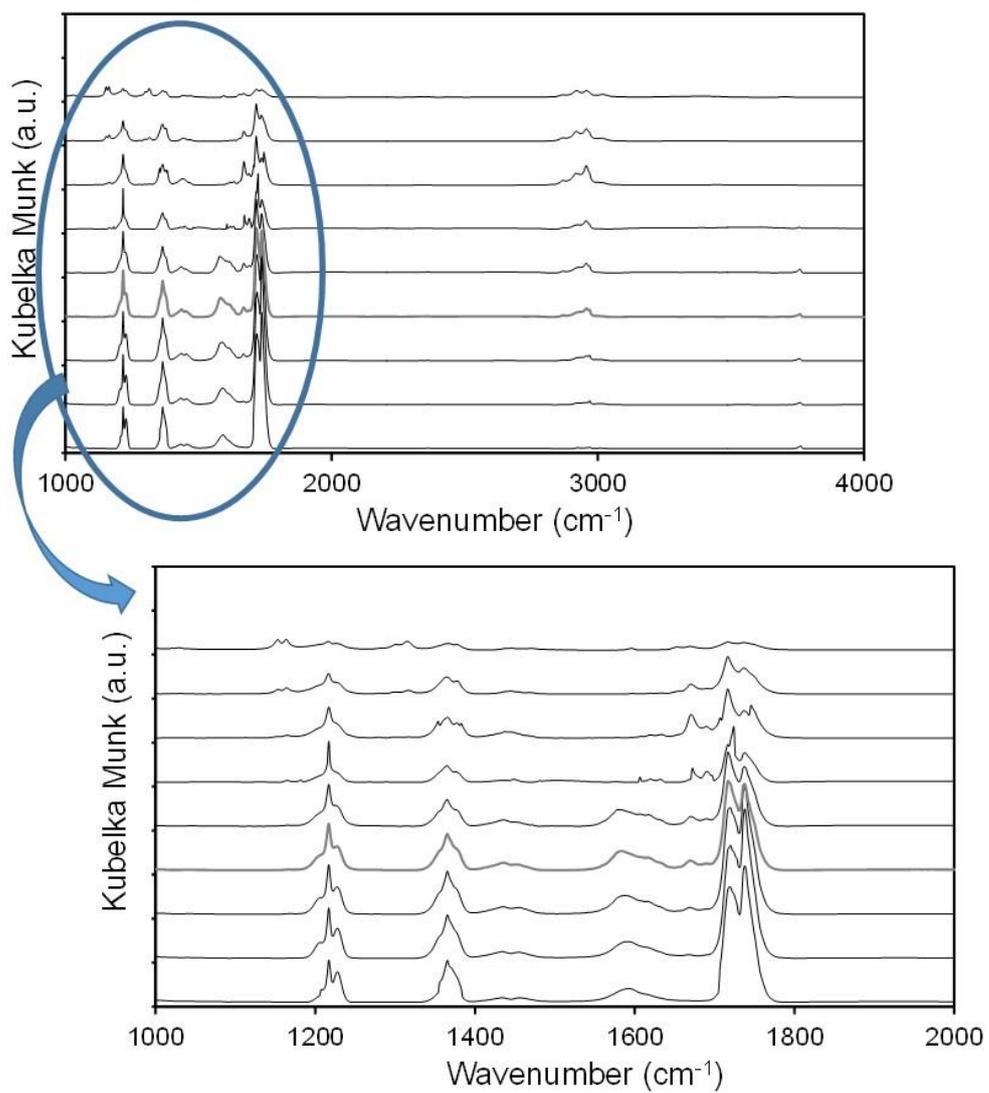


Fig. S6 Acetone self-condensation break curve measured by DRIFT spectroscopy

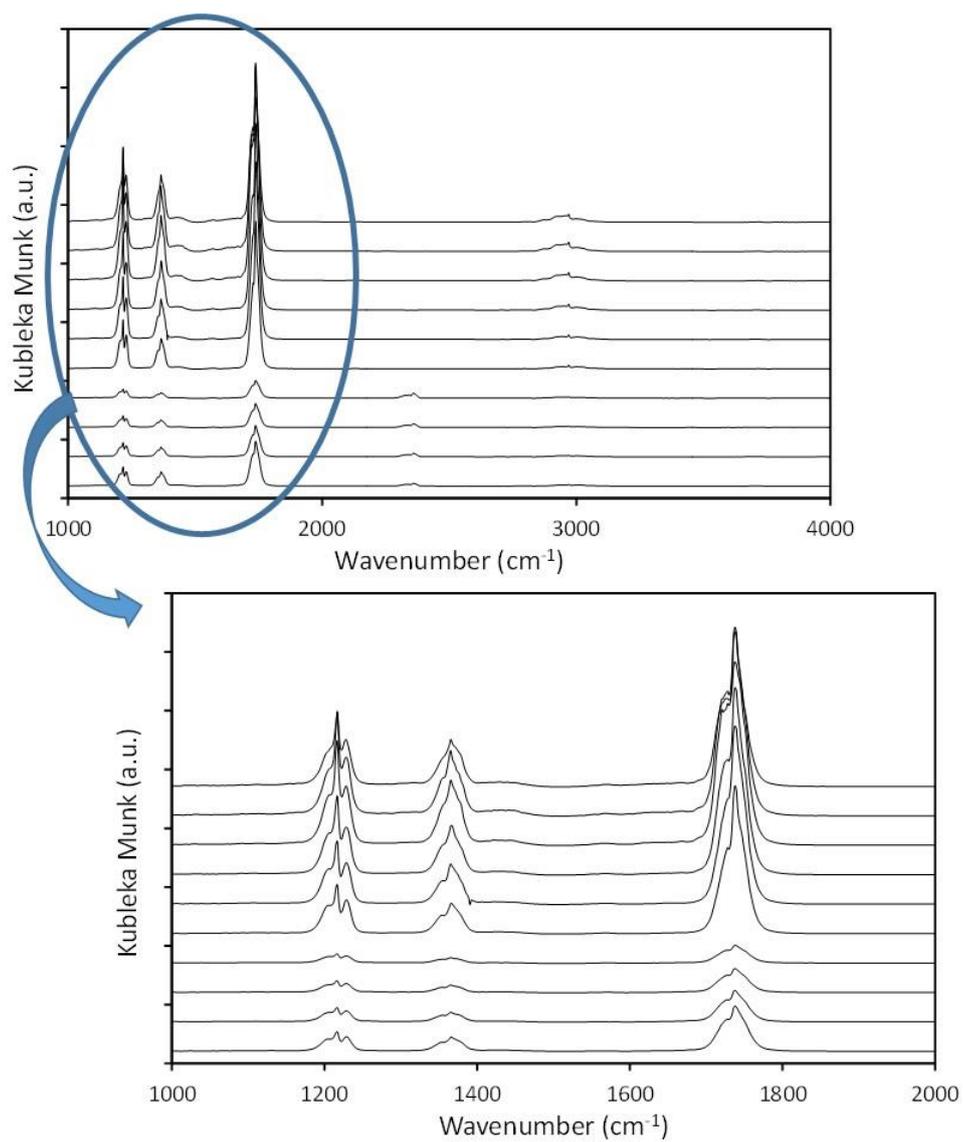


Fig. S7 Evolution of DRIFT spectroscopy signals detected during 24 hours of acetone self-condensation catalyzed by MgZr at 523 K

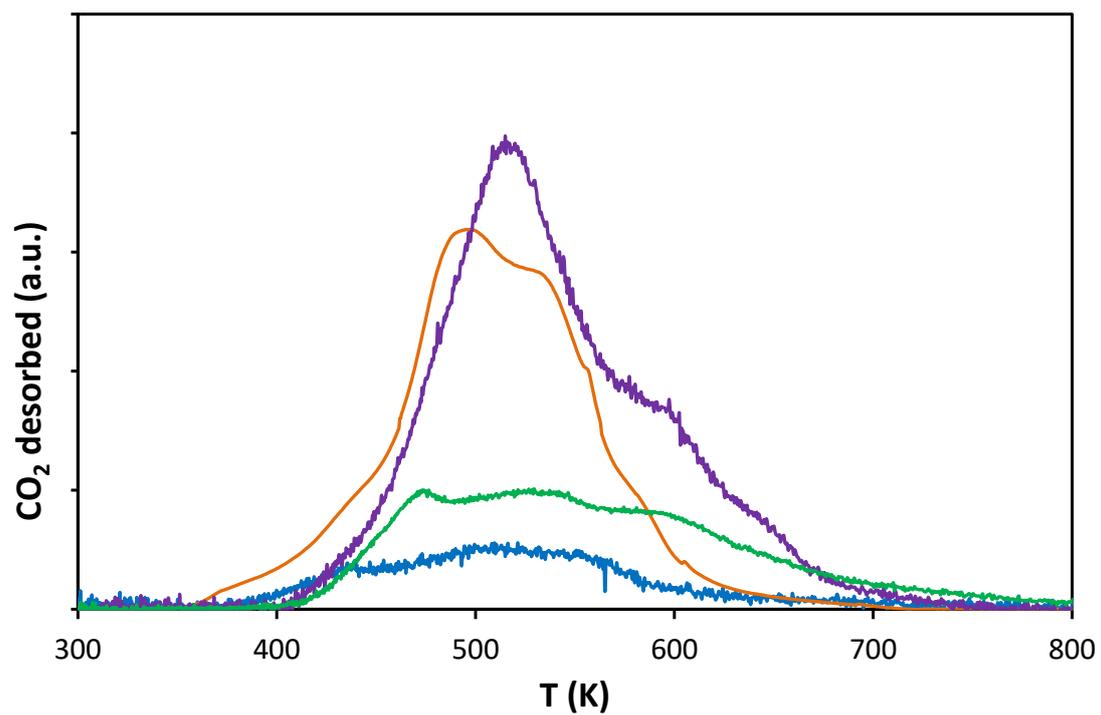


Fig. S8 Spectra obtained during the TPO analysis of MgZr impregnated with the different molecules:
(■) acetone; (■) mesityl oxide; (■) isophorone; (■) mesitylene

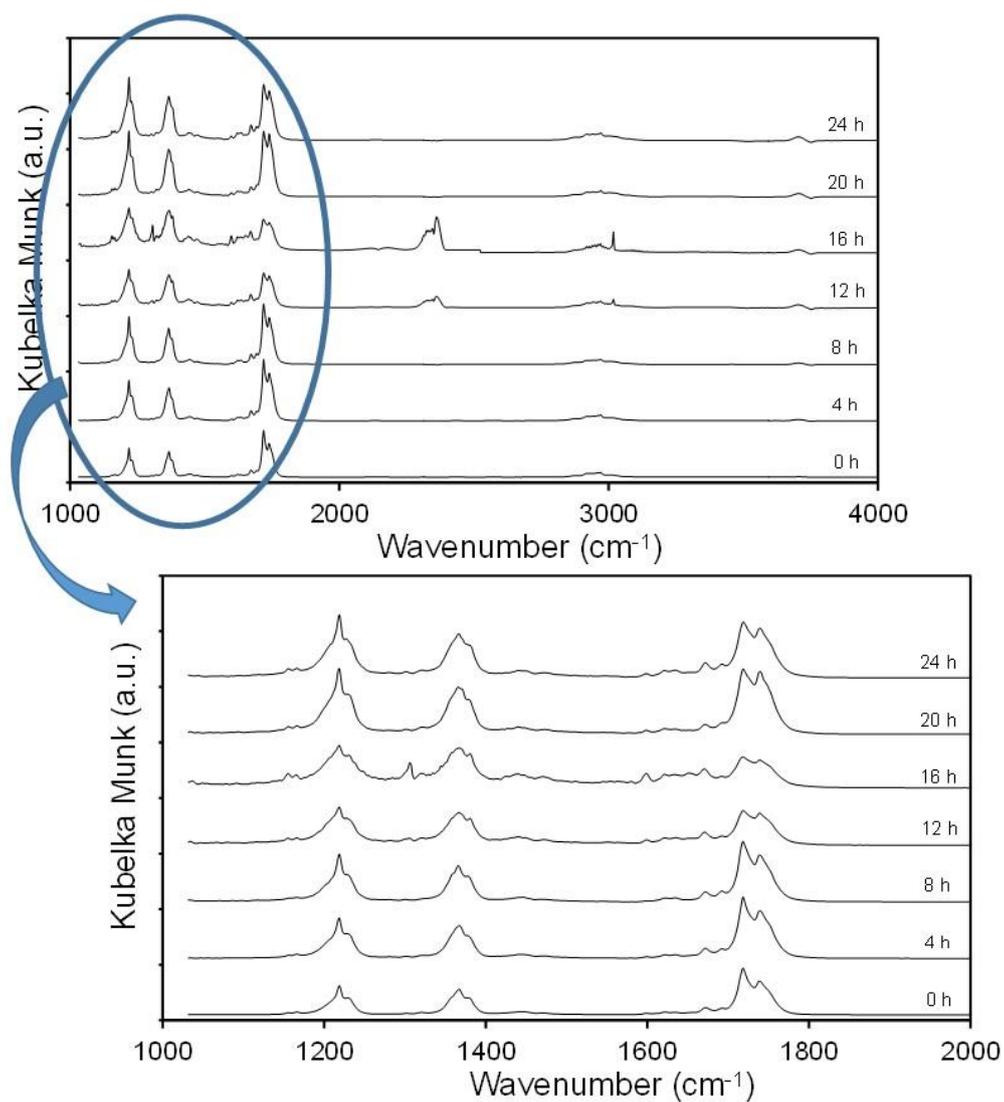


Fig. S9 Evolution of DRIFT spectroscopy signals detected during 24 hours of acetone self-condensation catalyzed by MgZr at 623 K

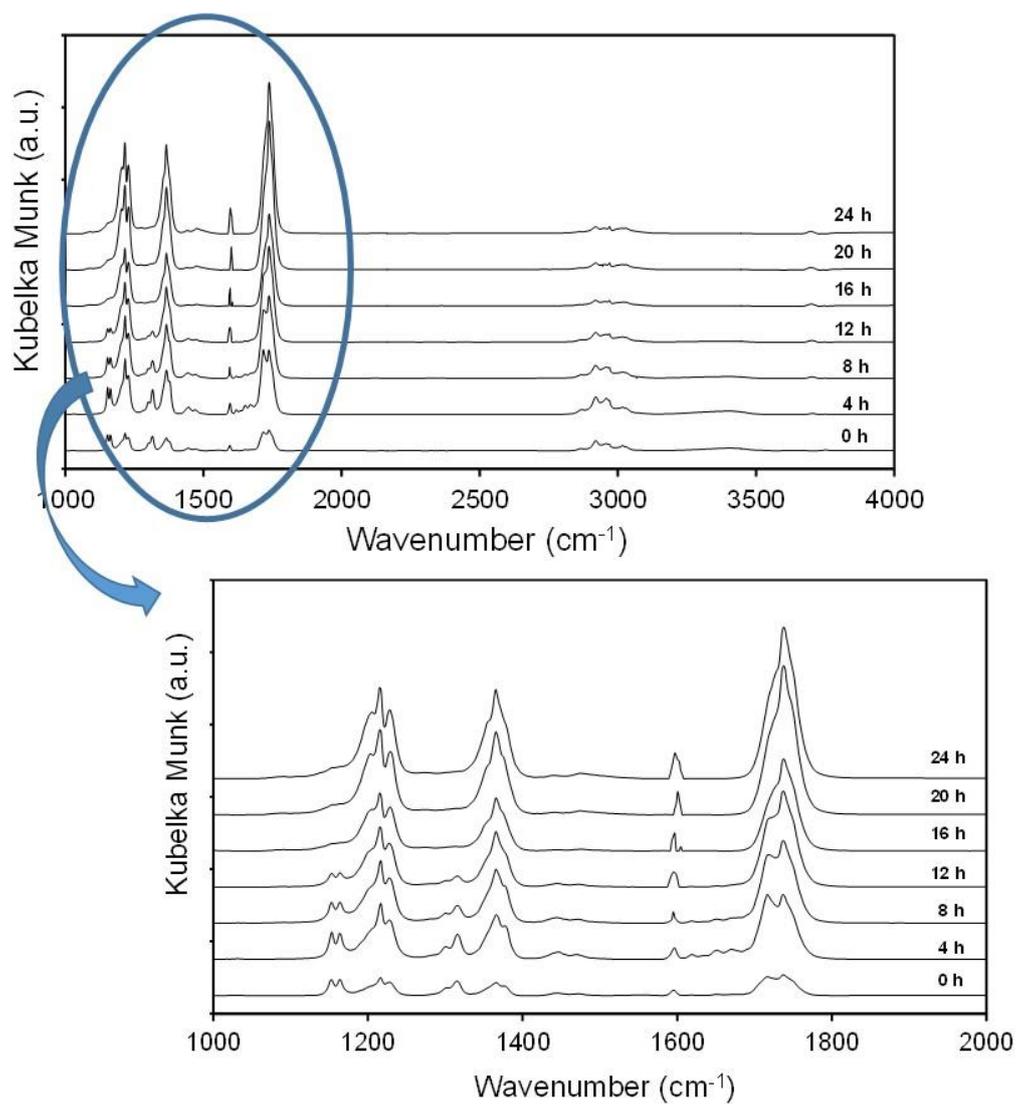


Fig. S10 Evolution of DRIFT spectroscopy signals detected during 24 hours of acetone self-condensation catalyzed by MgZr at 723 K

Highly-selective Pt/TiO₂ bifunctional catalyst for the one-stage production of saturated higher-ketones from acetone

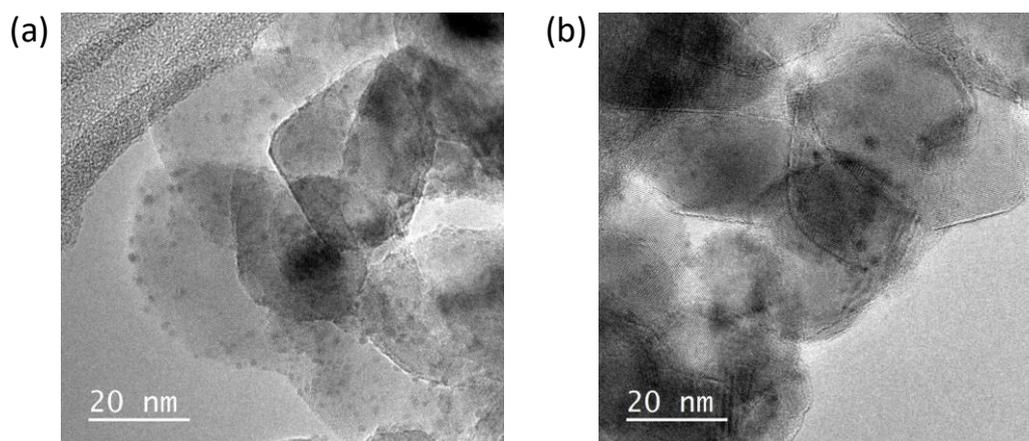


Figure S1 Representative HRTEM micrographs of (a) Pt/TiO₂ and (b) Ni/TiO₂

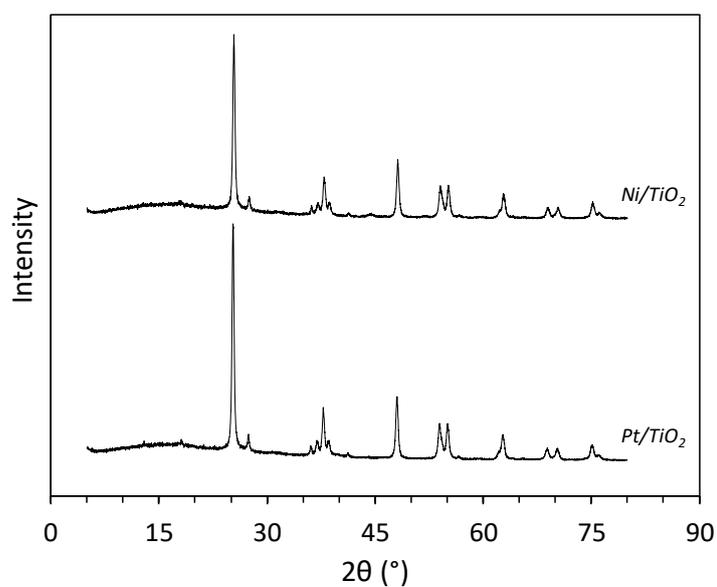


Figure S2 XRD diffractograms of Pt/TiO₂ and Ni/TiO₂

