

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER
**MÓDULO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA
QUÍMICA**

**VALORIZACIÓN CATALÍTICA DEL
BIOBUTANOL PARA LA OBTENCIÓN DE
PRODUCTOS CON APLICACIÓN
INDUSTRIAL**

Trabajo de Fin de Máster

Autor/a: Unai Larrea de la Cal

Tutor/a: María Virtudes Morales Vargas

**FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y QUÍMICA
TÉCNICA**

Convocatoria de Septiembre de 2022

Resumen Ejecutivo

El presente trabajo realizado trata sobre los diferentes sistemas catalíticos que tienen utilidad en la reacción de **deshidratación intramolecular (para obtener butenos) e intermolecular (para obtener dibutil éter) del 1-butanol**, con el fin de que estos productos puedan servir para ser aplicados a nivel industrial.

Para ello, el primer punto del trabajo ha sido el de realizar un estado del arte de la situación energética global actual y conocer la alta dependencia que hay con los combustibles fósiles (los cuales tienen fecha de caducidad), siendo una alternativa a estos la **biomasa**, que además es una fuente renovable. Esta se utiliza como materia prima en las **biorrefinerías**, que se consideran la industria de aprovechamiento de biomasa para su conversión en biocombustibles, energía y bioproductos,

Además de exhibir interesantes propiedades como biocombustible, el biobutanol también puede utilizarse como **molécula plataforma**; es decir, presenta propiedades para ser destinado a la producción de otros productos químicos de valor añadido, que hoy en día son petroquímicos. De entre estos procesos para obtener productos químicos, que en general requieren el uso de catalizadores ácidos, destacan las **reacciones de deshidratación intramolecular e intermolecular**, a partir de las cuales obtienen butenos y dibutil éter, respectivamente, con importantes aplicaciones en la industria.

Tras analizar las reacciones de deshidratación del butanol y exponer los principales productos que se obtienen, el trabajo llega al punto más relevante, donde se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica de los diferentes sistemas catalíticos que se emplean y se han encontrado en la literatura para ambas reacciones. Para el caso de la deshidratación intramolecular, se han estudiado las **zeolitas, aluminosilicatos y polioxometalatos**.

Las **zeolitas** son una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto aniónico rígido, con cavidades, canales y poros bien definidos. Estas son comúnmente las más usadas debido a su **alta capacidad de intercambio iónico, estructura porosa, acidez y su selectividad a butenos**. Entre las zeolitas, La zeolita **HZSM-5** es la que más destaca, debido a que se considera la zeolita que muestra los mayores rendimientos hacia los butenos hasta la fecha.

Los aluminosilicatos son cualquiera de una gran cantidad de minerales naturales o compuestos artificiales que contienen **alúmina** (Al_2O_3) y **sílice** (SiO_2), que se convierten en una **alternativa a las zeolitas** debido a las limitaciones difusionales y la restringida

accesibilidad cuando intervienen moléculas grandes que muestran. En el presente trabajo se han analizado los aluminosilicatos MCM-41 y SBA-15, los cuales, aunque sean ampliamente utilizados, no tienen el éxito que tienen las zeolitas.

En cuanto a los **polioxometalatos**, estos son compuestos polinucleares formados por un heteropolianión que está constituido por oxígeno y un metal de transición, los cuales presentan una gran variedad de tamaño, composición y forma. Expresamente, el trabajo se centra en los **heteropoliácidos** (HPA) que se definen como los ácidos que forman los heteropolianiones cuando se conjugan con protones. La búsqueda obtuvo resultados interesantes, puesto que estos son una alternativa debido a sus **atractivas propiedades de redox y acidez**.

Por otro lado, para la deshidratación intermolecular, la cual está favorecida a temperaturas más bajas que la intramolecular debido a que se requiere una energía de activación para que suceda, las **resinas de intercambio iónico (Amberlitas) y polioxometalatos** son los catalizadores más empleados. Las primeras tienen ciertas ventajas inherentes sobre los catalizadores ácidos y básicos convencionales, tales como su **insolubilidad**, las cuales las hacen compatibles con el medio ambiente, o el hecho de que se **pueda separarse por filtración**. Los segundos son atractivos debido a las características descritas en el párrafo anterior.

Por último, el trabajo presenta las **conclusiones** más relevantes que se han identificado. Entre ellas destaca el uso de catalizadores ácidos para soportar la reacción y la relevancia que tiene la temperatura y el catalizador en favorecer la deshidratación intramolecular o intermolecular del butanol. Por último, todos los catalizadores que se han analizado muestran buenos resultados, destacando las zeolitas para la reacción de deshidratación intramolecular del butanol y las resinas de intercambio iónico y polioxometalatos en la deshidratación intermolecular.

Índice

1.	Introducción.....	1
1.1.	Biomasa y biorrefinerías.....	2
1.1.1.	Biomasa como recurso energético.....	2
1.1.2.	Industria química basada en bioalcoholes.....	4
1.1.3.	Obtención del biobutanol a partir de la biomasa.....	11
1.1.4.	Biobutanol como combustible.....	12
1.1.5.	Biobutanol como molécula plataforma.....	14
1.2.	Catálisis heterogénea.....	15
1.2.1.	Importancia de la catálisis.....	15
1.2.2.	Síntesis de catalizadores heterogéneos.....	18
1.2.3.	Caracterización de catalizadores heterogéneos.....	19
1.2.4.	Catálisis ácida.....	23
2.	Objetivos.....	27
3.	Sistemas catalíticos para la deshidratación del biobutanol.....	28
3.1.	Deshidratación intramolecular de butanol: butenos.....	28
3.1.1.	Conceptos generales de la reacción.....	28
3.1.2.	Deshidratación intramolecular del butanol.....	29
3.2.	Zeolitas.....	31
3.3.	Aluminosilicatos.....	36
3.3.1.	Aluminosilicato mesoporoso MCM-41.....	37
3.3.2.	Materiales SBA (Santa Barbara Amorphous).....	38
3.4.	Heteropoliácidos (polioxometalatos).....	42
3.4.1.	Acidez.....	43
3.4.2.	Propiedades redox.....	43
3.5.	Deshidratación intermolecular de butanol: dibutil éter.....	45
4.	Conclusiones.....	49
5.	Referencias bibliográficas.....	52

Índice de Abreviaturas

Å: Angstrom

ABE: Acetona-Butanol-Etanol

AIE: Agencia Internacional de la Energía

Ag: Plata

ATD: Análisis Térmico Diferencial

B/L ratio: relación Bronsted/Lewis

BET: Brunauer-Emmet-Teller

Ca: Calcio

Co: Cobalto

CoA: Coenzima A

Cr: Cromo

Cu: Cobre

C₃-C₄: Hidrocarburos de 3 y 4 carbonos

CTACL: Cloruro de cetiltrimetilamonio

E_a: Energía de activación

Fe: Hierro

FTIR: Infrarrojos por transformada de Fourier

GEI: Gases de efecto invernadero

HPA: Heteropoliácido

H₂: Molécula de hidrógeno

[H₃O]⁺: Hidronio

IEA: International Energy Agency

Ir: Iridio

IR: Infrarrojos

k_{H+}: Constante cinética de acidez

Mg: Magnesio

Mn: Manganeseo

MTBE: Metil terc-butil éter

Na: Sodio

Ni: Níquel

OH: Hidroxilo

Pd: Paladio

Pt: Platino

PTA: Acido tungstofosfórico

PMA: Ácido fosfomolibdico

POM: Polioxometalato

RED II: Directiva sobre energías renovables II

RFA: Renewable Fuels Association

Ru: Rutenio

SBA: Santa Barbara Amorphous

SEM: Scanning Electron Microscope

SMA: Ácido silicomolibdico

STA: Ácido tungstosílico

TEM: Transmission Electron Microscope

TGA: Análisis Termogravimétrico

UE: Unión Europea

UV-Visible-NIR: Ultraviolet-Visible-Near InfraRed

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy

WHSV: Weight Hourly Space Velocity

W: Wolframio

Zn: Cinc

σ : Letra griega sigma

π : Letra griega pi

1. Introducción

Desde hace décadas en los países desarrollados la mayor parte de la energía se obtiene a partir de **combustibles fósiles**, como son el carbón, el petróleo y el gas natural, los cuales en la actualidad siguen siendo el soporte de los principales sectores económicos relacionados con la industria y el transporte.

Esta **dependencia** de los combustibles fósiles como base energética y la necesidad de reducir el nivel de contaminantes en la atmósfera, principales causantes de alteraciones medioambientales (variación de regímenes climáticos y efecto invernadero) que están afectando seriamente a la humanidad, han aumentado la preocupación sobre sus consecuencias a nivel mundial (Balat et al., 2009), teniendo en cuenta que, según sus estimaciones, de seguir el ritmo de consumo actual, las reservas petrolíferas se agotarán antes de los próximos cincuenta años.

A esta predicción sobre la duración del petróleo, hay que añadir factores como el continuo **aumento de la población mundial**, desde los 7.000 millones aproximados de la actualidad hasta los 9.000 millones que se estiman para el año 2050, y la progresiva industrialización de los países en vías de desarrollo. Así, se concluye que la **demand**a de energía global en el mundo podría aumentar un 50% para el año 2040, lo cual sería prácticamente insostenible (Ball, 2015).

Es por todo ello necesario buscar nuevas fuentes y materias primas renovables con el fin de darle la vuelta a la situación actual. La **biomasa**; es decir, la materia orgánica susceptible a ser utilizada como fuente de energía, se presenta como una alternativa atractiva a este cambio. De origen animal como vegetal, producida de manera natural o artificialmente, esta materia se convierte en energía a través de distintos procesos químicos.

Dentro de sus múltiples usos, la producción de **biocombustibles** ha cogido especial fuerza en los últimos años, con el fin de dejar a un lado los combustibles convencionales. De composición sólida (carbón vegetal), líquida (biodiésel, bioetanol o biobutanol) o gaseosa (biogás), los biocombustibles son aquellos combustibles derivados de la biomasa. Los biocombustibles son buenas alternativas a los combustibles fósiles porque producen dióxido de carbono sin emisiones netas de carbono al ser quemados.

Aun habiendo muchos tipos, el presente trabajo se va a centrar en los **bioalcoholes**, y en especial en el **biobutanol**. No sólo se va a mostrar las características principales que le hacen un combustible más que interesante, sino que, además, ha cogido especial relevancia como molécula plataforma, como intermediario para la formación de nuevos productos químicos, los cuales son actualmente derivados del petróleo, y, de este modo,

reducir el impacto ambiental que los productos de la industria química tienen. Concretamente, este trabajo se centrará en la valorización catalítica del biobutanol para la obtención de productos con aplicación industrial, estudiando el proceso de la deshidratación del biobutanol.

1.1. Biomasa y biorrefinerías

1.1.1. Biomasa como recurso energético

1.1.1.1. ¿Qué es?

La **biomasa** abarca todo un conjunto heterogéneo de materias orgánicas, tanto por su origen como por su naturaleza, que puede emplearse para obtener energía. Esta fuente energética se basa en la utilización de la materia orgánica formada por vía biológica en un pasado inmediato o en los productos derivados de esta. En consecuencia, también tiene consideración de biomasa la materia orgánica de las aguas residuales, los lodos de depuradora y la fracción orgánica biodegradable de los residuos sólidos urbanos, aunque dadas las características específicas de estos residuos se suelen considerar como un grupo aparte. La biomasa como materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, tiene carácter de energía renovable porque su contenido energético procede en última instancia de la energía solar fijada por los vegetales en el proceso fotosintético (Romero Salvador, 2010).

La combustión de biomasa para generar energía se ha practicado desde siempre. Aunque la combustión de biomasa genera también CO₂, el **balance total de carbono en su uso es neutro**. El carbono que se libera durante su combustión forma parte de la atmósfera, el cual captan los organismos fotosintéticos para su crecimiento, de modo que se considera que la combustión de la biomasa no contribuye al efecto invernadero. Además, se pueden utilizar varios procesos termoquímicos y bioquímicos para modificar la biomasa y convertirla en combustibles líquidos gaseosos con mejores valores caloríficos. En la actualidad, la biomasa satisface aproximadamente el 10% de la demanda energética mundial, lo que la convierte en la fuente de energía renovable con mayor potencial (Shen y Yoshikawa, 2013).

1.1.1.2. Tipos de biomasa

Tal como indica el Manual sobre las biorrefinerías en España, La biomasa puede clasificarse en función de su procedencia en: **agrícolas, forestales, ganaderas, industriales y domésticas**. La siguiente tabla muestra los diferentes tipos, además de los subproductos que los componen.

Tabla 1. Tipología de biomasa existente. Fuente. Manual sobre las biorrefinerías en España.

Tipo de biomasa	Subtipos	Descripción
Biomasa agrícola	Cultivos	Especies herbáceas o leñosas producidas mediante las actividades de cultivo en terreno agrícola, cosecha y, en caso necesario, del procesado de las materias primas recolectadas. También se incluyen en este grupo los cultivos de algas, al producirse en medio acuoso.
	Residuos de la actividad agrícola	Biomasa residual originada durante el cultivo y primera transformación de productos agrícolas.
Biomasa forestal	Cultivos	Especies principalmente leñosas producidas mediante las actividades de cultivo en terreno forestal, cosecha y, en caso necesario, del procesado de las materias primas recolectadas. También se consideran los productos forestales no madereros como las plantas aromáticas y medicinales, procedentes de recolección en sus hábitats naturales.
	Aprovechamientos forestales	Biomasa originada como producto de las operaciones silvícolas en las masas forestales que precisen de permiso de corta o en su defecto plan de ordenación para su extracción.
	Residuos forestales	Biomasa residual generada en la limpieza y en el mantenimiento de las masas forestales y los espacios verdes.
Biomasa ganadera	Residuos orgánicos procedentes de explotaciones ganaderas	Se trata principalmente de la mezcla de deyecciones y la cama de ganado, denominándose comúnmente según la especie de la que proceden en estiércol, purines y gallinaza.

Biomasa industrial	Subproductos y residuos procedentes de instalaciones industriales del sector agroalimentario	Producción del aceite de oliva, procesado de cítricos, extracción de aceite de semillas, industria vinícola y alcoholera, conservera, cervecera, animal, producción de frutos secos, producción de arroz y procesado de algas.
	Subproductos y residuos procedentes de instalaciones industriales del sector forestal	Industrias forestales de primera y segunda transformación (cortezas, serrerías, carpinterías, etc.), subproductos de la industria de la celulosa (lejías negras), procedentes de la recuperación de materiales lignocelulósicos (palés, materiales de construcción, muebles viejos, etc.).
Biomasa doméstica	Biomasa procedente de los residuos urbanos	Fracción biodegradable de los residuos urbanos que se generan diariamente en todas las localidades. Además, se incluyen en esta categoría los lodos de depuradora, las aguas residuales y los residuos HORECA (aceites de fritura, etc.).

1.1.2. Industria química basada en bioalcoholes

1.1.2.1. Concepto de biorrefinería

La biomasa es un **recurso renovable** con bajas emisiones de CO₂, y la utilización de los recursos de la biomasa para producir tanto productos químicos como combustibles ha atraído mucha atención en las últimas décadas. Se han establecido los métodos para convertir los recursos de la biomasa en productos químicos útiles, como hidrocarburos, alcoholes y ácidos carboxílicos, y es creíble que en el futuro se produzcan prácticamente más productos químicos a partir de la biomasa (Sun y cols., 2020).

Los **productos** procedentes de la biomasa que se utilizan para **fines energéticos** se denominan, en general, biocombustibles y específicamente, a todos aquellos, generalmente sólidos y gases, que se aplican con fines térmicos y eléctricos. Los biocombustibles son sostenibles, renovables y tienen una dependencia mínima o nula de los recursos extranjeros, por lo que son superiores a las fuentes de energía convencionales (Hassan y Kalam, 2013).

Una amplia variedad de **biocombustibles y productos químicos** como el biometanol, el bioetanol, el biodiesel, hidrocarburos líquidos sintéticos, ácido acético, formaldehído, etc. de la biomasa y algunos de ellos ya están disponibles en el mercado (Demirbas y

Demirbas, 2010). Los combustibles basados en la biomasa parecen ser actualmente la alternativa más adecuada alternativa para la producción de combustibles renovables, sostenibles y económicamente viables, como, por ejemplo, el bioetanol, uno de los biocombustibles más utilizados. También se ha prestado una atención renovada a la producción de butanol y acetona a partir de lignocelulosa mediante el proceso de fermentación acetona-butanol-etanol (ABE) a partir de la biomasa, debido a las complicaciones que el bioetanol ha dado al ser utilizado como biocombustible (Isikgor y Becer, 2015). De hecho, el butanol, como alcohol superior, es un sustituto de la gasolina más prometedor que el etanol. Por ello, la producción de biobutanol ha despertado un gran interés tanto en las pequeñas empresas de biocombustibles como en las grandes compañías petroleras y químicas, como British Petroleum, Chevron, DuPont y DSM (Wen y cols., 2014).

El nombre de **biocaburante** se reserva para los productos, normalmente líquidos, que proceden de la biomasa y se destinan a la automoción. Este tipo de productos tienen una importancia especial debido al gran consumo de carburantes derivados del petróleo para el transporte. Los actuales motores, Diesel y Otto, requieren combustibles líquidos cuyo comportamiento sea similar al del gasóleo y al de la gasolina.

Estos biocombustibles, biocarburantes y productos químicos obtenidos a partir de biomasa se generan en una **biorrefinería**. El concepto biorrefinería es análogo al concepto convencional de la refinería de petróleo, es decir, una instalación donde, mediante diversos procesos de transformación de la materia prima (biomasa), se genera bioenergía (calor, electricidad, biocombustibles) y un amplio espectro de bioproductos (materiales, productos químicos, alimentos y piensos) (Manual sobre las biorrefinerías en España).

El concepto de biorrefinería lleva asociado procesos de **valorización de biomasa**. Estos procesos variarán dependiendo de la biomasa utilizada como materia prima y de los productos deseados, de manera que existirán distintos tipos de biorrefinería tendiendo a estos dos conceptos.

De manera general, se puede decir que el proceso global de una biorrefinería consta esencialmente de las siguientes fases:

- ✓ Acondicionamiento y preparación de la biomasa
- ✓ Separación de sus componentes (procesos primarios de biorrefinería), y
- ✓ Subsiguientes pasos de conversión y procesado (procesos secundarios de biorrefinería)

Los **procesos primarios de una biorrefinería** implican la separación de los componentes de la biomasa en productos intermedios (como celulosa, almidón, azúcar, lignina, aceite vegetal, biogás, fracciones proteicas, proteínas individuales, metabolitos vegetales y microbianos). Estos incluyen operaciones de acondicionamiento y descomposición de la biomasa y operaciones de pretratamiento.

Los productos intermedios que se originan durante estos procesos primarios en una biorrefinería se denominan **plataformas** de biorrefinería. Puesto que son la materia prima de los procesos secundarios, estos compuestos tienen una especial relevancia en el sistema global de concepto de biorrefinería, tal que las plataformas suelen ser el principal elemento con el que se clasifican las biorrefinerías: plataforma de aceites, plataforma de azúcares, etc.

Por tanto, los **procesos secundarios de biorrefinería** son los distintos procesos de conversión y procesado adicionales que crean un gran número de productos a partir de los intermedios obtenidos en los procesos primarios. No obstante, es importante indicar que no todas las plataformas identificadas representan un posibilidad real para ser utilizadas en un proceso secundario de biorrefinería, por motivos tecnológicos, económicos o vinculados con determinadas condiciones geográficas.

A continuación, se muestra a modo de esquema un sistema de biorrefinería con las materias primas, plataformas, productos primarios y productos secundarios.

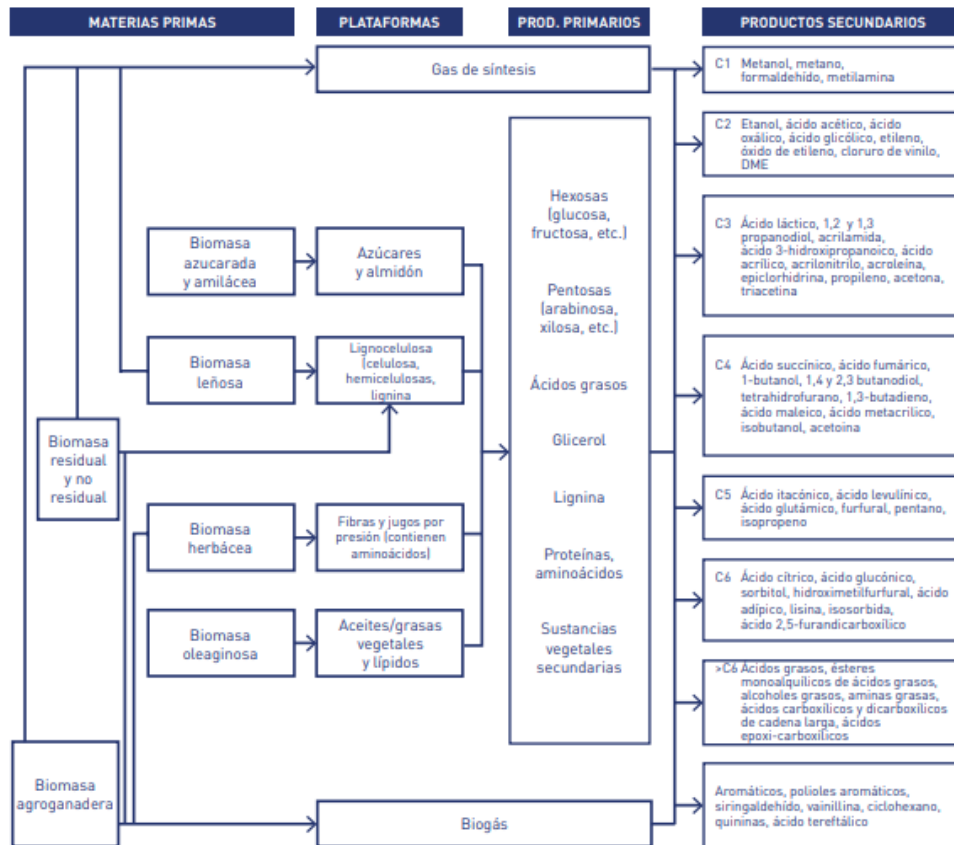


Figura 1. Ejemplo de selección de productos tipo obtenidos en una biorrefinería. Fuente: Manual sobre las biorrefinerías en España.

A pesar del paralelismo utilizado para definir el concepto biorrefinería en base a la definición de las refinerías de la industria petroquímica, la gran diversidad de biomasa existente y la multitud de posibilidades de conversión de esta multiplican los posibles esquemas de operación que pueden desarrollarse en una biorrefinería.

Las biorrefinerías se clasifican en base a **diversos criterios** que pueden encontrarse en la extensa literatura científica existente (Naik y cols. 2010), cuyas posibles clasificaciones se enumeran a continuación:

- ✓ Según el grado de desarrollo tecnológico; donde se distinguen las biorrefinerías avanzadas (*advanced biorrefineries*) respecto a las convencionales (*conventional biorefineries*).
- ✓ En función del tipo de biomasa utilizada; de las cuales se diferencian las biorrefinerías de 1ª, 2ª y 3ª generación (*1st, 2nd and 3rd generation biorefineries*).
- ✓ Según el tipo de proceso de conversión que prevalece; por ejemplo, las biorrefinerías termoquímicas (*thermochemical biorefineries*), biorrefinerías verdes (*green biorefineries*) o biorrefinerías marinas (*marine biorefineries*).

- ✓ O, simplemente, en función de la complejidad del proceso de englobar el desarrollo de productos a partir de varias plataformas, el cual se denomina biorrefinerías con dos plataformas (*two platform concept biorefineries*).

Aunque exista esta clasificación, de acuerdo con el grupo de expertos sobre biorrefinerías de la Agencia Internacional de la Energía (*IEA Bioenergy*, 2009), se ha optado únicamente por clasificar en base a los tres primeros criterios mencionados; es decir, en función del estado tecnológico (implementación), del tipo de materia prima empleada o del principal tipo de proceso de conversión utilizado.

No obstante, dado la alta variedad disponible para la identificación de tipos de biorrefinerías, el grupo de expertos sobre biorrefinerías de la Agencia Internacional de la Energía ha desarrollado un sistema de **clasificación de biorrefinerías**, que se basa en una representación esquemática de las cadenas completas “biomasa hacia el producto final”. Las biorrefinerías, a grandes rasgos, pueden dividirse en dos tipos:

1. **Biorrefinerías dirigidas a la obtención de energía** (*Energy-driven Biorrefinery*); cuya producción está orientada hacia la producción de energía (calor y electricidad) y/o de biocombustibles.
2. **Biorrefinerías dirigidas a la obtención de productos** (*Product-driven Biorrefinery*); cuyo fin es la producción de productos químicos, materiales, alimentos y piensos.

Puesto que el principal objetivo del trabajo es el de estudiar las posibles combinaciones catalíticas del proceso de deshidratación del biobutanol en alquenos, el presente trabajo va a centrarse en la producción de bioalcoholes y biocombustibles en una biorrefinería.

1.1.2.2. *Bioalcoholes y biocombustibles*

Tal y como se ha indicado anteriormente, los **biocombustibles** son una amplia gama de combustibles que se derivan de la biomasa. Los biocombustibles están recibiendo cada vez más atención del público y de los científicos, impulsados por factores como la subida del precio del petróleo, la necesidad de aumentar la seguridad energética y la preocupación por las emisiones de gases de efecto invernadero. de gases de efecto invernadero de los combustibles fósiles ((Shah y Sen, 2011).

Los alcoholes producidos biológicamente, más comúnmente el etanol, y menos comúnmente el propanol y el butanol (estos últimos en auge durante los últimos años), se producen por la **acción de microorganismos y enzimas** mediante la fermentación de azúcares, almidones o de la celulosa (Shah y Sen, 2011).

Según el último estudio de la Agencia Internacional de la Energía (AIE), la producción de biocombustibles convencionales alcanzó los **143.000 millones de litros** (un 4% de incremento interanual), en el año 2017, con un valor energético equivalente de 83 Mtep (Chowdhury y cols. 2019). Además, estos investigadores exponen que, Analizando la tendencia actual de la producción mundial de biocombustibles, la AIE pronosticó un crecimiento del 15%, estimando en 165.000 millones de litros (valor energético total de 97 Mtep) para 2023, 119.000 millones de litros (aproximadamente dos tercios de su producción) provendrán del bioetanol.

A su vez, la Unión Europea (UE) ha establecido un nuevo objetivo vinculante, en forma de directiva sobre energías renovables II (**RED II**), para adquirir al menos el 14% de sus combustibles para el transporte a partir de recursos renovables para 2030 (Directiva del Parlamento Europeo). En Finlandia, concretamente, el objetivo se fijó en un 20% para 2020.

Aunque existan múltiples biocombustibles, el presente trabajo se va a centrar en los biocombustibles bioetanol y biobutanol.

El **bioetanol** es el biocombustible más común en todo el mundo, especialmente en Estados Unidos y Brasil, el cual se considera un prometedor combustible de sustitución, que ofrece una alternativa a la gasolina en el sector del transporte. El uso de bioetanol en la gasolina en 2016 redujo las emisiones de GEI equivalentes de CO₂ del transporte en 43,5 millones de toneladas métricas, el equivalente a retirar 9,3 millones de coches de la carretera durante todo un año (Robak y Balcerek, 2018). A continuación, la Figura 2 muestra la producción de bioetanol mundial en el año 2019.

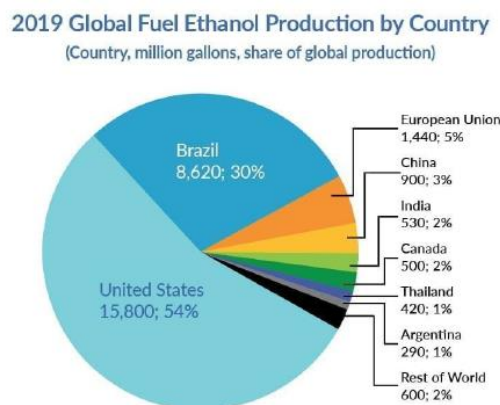


Figura 2. Producción de bioetanol mundial en 2019. Fuente: RFA analysis of public and private data sources.

El bioetanol es uno de los combustibles alternativos **más utilizados** para el transporte en todo el mundo y puede considerarse una alternativa viable al petróleo. Puesto que el bioetanol emite menos cantidades de CO₂, puede mezclarse con la gasolina para oxigenar la mezcla de combustible y así reducir las emisiones de dióxido de carbono. Actualmente, se mezcla deshidratado en cantidades variadas con la gasolina. En Europa existen mezclas con un 5-10% de bioetanol (E5 y E10), mientras que hay mezclas de hasta el 85% en Estados Unidos y Brasil (E85). De hecho, Brasil se convirtió en la primera economía en conseguir un uso sostenible del etanol: En 2003, los automóviles incorporaron una tecnología de motor bivalente para mezclar etanol y gasolina, mientras que en 2008 el consumo de etanol superó el de la gasolina.

El bioetanol se produce principalmente a partir de la biomasa mediante la hidrólisis de la celulosa y la fermentación del azúcar, que procede de cultivos energéticos como el maíz y el trigo, el serrín, las gramíneas, las plantas de sorgo, el maíz, la caña de azúcar, etc. La **principal ventaja** del bioetanol sobre el combustible convencional es su biodegradabilidad, su menor toxicidad, la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y el uso de biomasa renovable ampliamente extendido como sustrato primario (Saha y cols., 2017). Además, también se utiliza como añadido para oxigenar la gasolina normal reemplazando al éter metil terc-butílico (MTBE).

No obstante, este biocombustible presenta los siguientes **inconvenientes** a la hora de ser utilizado en los sistemas convencionales de combustión:

- Debido a su naturaleza higroscópica, es **corrosivo para las tuberías** de gasolina ya existentes.
- Tiene un **nivel de octanaje** mucho más alto que la gasolina, por lo que requiere cambiar el cociente de compresión o la sincronización de la chispa para obtener el rendimiento máximo.
- En **concentraciones superiores al 10%** requiere modificaciones sustanciales de los motores convencionales.
- Requiere gran precaución en su uso debido a su **mayor volatilidad**.
- Se han encontrado **dificultades para combinar con diésel**. Se necesitan surfactantes y/o codisolventes para garantizar la solubilidad del etanol y el diésel.
- Tiene un **punto de inflamabilidad** mucho menor que el diésel.

Con el fin de buscar alternativas para solucionar la problemática de los combustibles fósiles y vistas las complicaciones que genera el bioetanol, otros biocombustibles se

han erguido como posibles candidatos a sustituirlos. Entre los posibles compuestos, el **biobutanol** se presenta como una alternativa atractiva.

De ahora en adelante, el trabajo se centrará única y exclusivamente en el biobutanol, como biocombustible o molécula plataforma, y en su valorización catalítica al actuar como molécula plataforma.

1.1.3. Obtención del biobutanol a partir de la biomasa

El **1-butanol** (de ahora en adelante, butanol) es un alcohol primario con una estructura de $C_4H_{10}O$. También conocido como butil alcohol, n-butanol o butan-1-ol. El butanol es un líquido incoloro con un olor característico y es completamente miscible con disolventes orgánicos y parcialmente miscible con agua. Se denomina **biobutanol** al butanol producido a partir de biomasa.

La producción de biobutanol se inició a **finales del siglo XIX**. Fue la segunda fermentación más importante del mundo después de la producción de bioetanol durante la Segunda Guerra Mundial. En 1945, se informó de que dos tercios del biobutanol utilizado industrialmente se producía mediante fermentación en Estados Unidos. Sin embargo, la producción de biobutanol dejó de ser competitiva en la **década de 1960** debido al aumento de las materias primas y a los productos petroquímicos más baratos (Ibrahim y cols. 2017).

El biobutanol tiene un **gran potencial** en el mercado mundial para sustituir al bioetanol como líder del mercado de biocombustibles. Se estima que, hoy en día, se producen 5,1 millones de toneladas de biobutanol en el mundo. En general, se emplea como disolvente de pinturas, lacas, barnices, resinas naturales y sintéticas, gomas, aceites vegetales, tintes y alcaloides. Se utiliza como sustancia intermedia en la fabricación de productos químicos y farmacéuticos, y en las industrias de cuero artificial, textiles, gafas de seguridad, pastas de caucho, barnices de laca, impermeables, películas fotográficas y perfumes.

A la hora de usarlo como combustible se añade como **aditivo de la gasolina en Estados Unidos y Brasil**. Existen plantas en el mundo, como la de COBALT Technologies en California, que desde 2009 produce biobutanol de segunda generación. También se produce en muchas plantas de producción de bioetanol. De hecho, existen planes para comercializar un combustible que contenga 85% de etanol y 15% de butanol (E85B). A continuación, se muestra las mayores instalaciones de biobutanol en el mundo en 2015.



Figura 3. Plantas de producción de butanol en el mundo. Fuente: Kujawska y cols., 2015.

1.1.4. Biobutanol como combustible

En el siguiente apartado se desarrollarán los aspectos más relevantes del biobutanol como combustible, destacando el principal proceso de producción hoy en día y las principales ventajas y desventajas de este producto como biocombustible.

1.1.4.1. Procesos de producción: Fermentación Acetona-Butanol-Etanol (ABE)

La ruta predominante para la formación de butanol es el **proceso de fermentación ABE** (acetona-butanol-etanol). La producción de butanol por vía fermentativa emplea diferentes tipos de bacteria, siendo la bacteria *Clostridia acetobutylicum* la más utilizada en el ámbito industrial, puesto que presenta el mayor potencial para la producción eficiente de butanol. Fue desarrollado por el químico Chaim Weizmann y fue el proceso principal utilizado para producir acetona, que se necesitaba para fabricar cordita, una sustancia esencial para la industria británica durante la Primera Guerra Mundial (Wilkins y Atiye, 2012).

El proceso de fermentación ABE, se encuentra relacionado con los procesos de fermentación llevados a cabo por levaduras en la producción de vinos, cerveza, o combustibles; en estos procesos las levaduras fermentan azúcares para producir etanol. Sin embargo, y a diferencia de lo que ocurre en las fermentaciones industriales clásicas; los organismos que llevan a cabo la fermentación ABE son anaerobios estrictos.

La fermentación se desarrolla en general siguiendo fundamentalmente **dos etapas**, acidogénesis y solventogénesis. En la primera el acetil-CoA se convierte en productos intermedios y ácidos. En esta etapa se produce la conversión bacteriana bajo ciertas condiciones de pH y con limitación de ciertos iones. Como productos intermedios, la acidogénesis produce acetaldehído y butiraldehído, compuestos que después se oxidan

o se reducen para dar otros, que en las reacciones de oxidación son compuestos como acetona, el acetato o CO₂ y en las de reducción metabolitos como butanol, butirato o etanol.

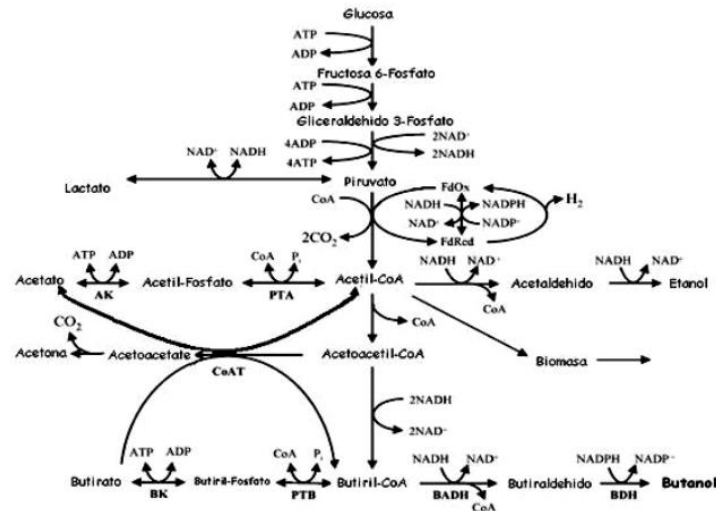


Figura 4. Ruta metabólica en *Clostridium acetobutylicum*. Fuente: Cardona y Jaramillo, 2011.

En la actualidad, varios de los actores involucrados en la producción de biobutanol están desarrollando modificaciones del proceso ABE original. Por ejemplo, trabajando con cepas *Clostridium* no modificadas genéticamente que favorecen de manera natural la producción de n-butanol frente a la acetona y al etanol (*Optinol*), enfocándose en la ingeniería metabólica cepas *Clostridium* para optimizar el rendimiento de n-butanol (*Green Biologics*) o incluso usando péptidos autoinductores para controlar la producción de n-butanol (*Butrolix*).

1.1.4.2. Ventajas e inconvenientes

En cuanto a sus propiedades como biocombustible, presenta más ventajas de ser usado como combustible que el bioetanol o biodiésel. Se presentan a continuación.

- Tiene una **volatilidad menor** a la del bioetanol.
- **No es miscible** en agua.
- **No es corrosivo**.
- Presenta una **mayor viscosidad** que el etanol.
- Al ser **menos inflamable**, es más seguro de manejar.
- Tiene un **octanaje similar al de la gasolina**.
- El hecho de no ser corrosivo y el elevado octanaje permite ser **utilizado en vehículos de gasolina** sin modificación del motor

- Por último, existe la posibilidad de **adaptar las plantas de bioetanol** ya existentes para que produzcan biobutanol.

No obstante, hoy en día existen una serie de complicaciones para que el biobutanol se afiance entre las tecnologías de producción de biocombustibles. Se exponen a continuación.

- Su **capacidad calorífica** es todavía menor que la de la gasolina o diésel.
- Las **tecnologías actuales de fermentación**, como la previamente mencionada ABE, tienen **rendimientos muy bajos** en la extracción de butanol puro.
- Al compararlo con el etanol, a pesar de ser mucho más eficiente como combustible alternativo, el **costo** de producirlo es mucho mayor que el del etanol.
- En cuanto a su toxicidad, aún se necesitan más para ser aceptado como combustible primario.

1.1.5. Biobutanol como molécula plataforma

Además de como biocombustible o biocarburante, el biobutanol también presenta un gran potencial como molécula plataforma en la producción de otros productos químicos.

Una ruta prometedora para la valorización del butanol es su **deshidratación hacia los isómeros de buteno**, típicamente catalizada por materiales ácidos como las zeolitas, siendo la zeolita ZSM-5 la que muestra los mayores rendimientos hacia los butenos hasta la fecha (Palla y cols., 2016).

Estos butenos son útiles en la industria de los polímeros o pueden ser oligomerizados en hidrocarburos de mayor peso molecular, por ejemplo, para la **producción de combustibles para aviones** (Kim y cols., 2015). Además, Como se sabe, estos catalizadores han demostrado ser muy prometedores para las reacciones de deshidratación catalizadas por ácido de otros alcoholes (Guo y cols., 2010).

Además de las zeolitas ampliamente utilizadas, en los últimos años se están explorando algunos **otros catalizadores ácidos** para la síntesis de butenos a partir de 1-butanol; como el aluminosilicato amorfo (Palla y cols., 2016), silicatos en lámina (Ballantine y cols., 1984), γ -Al₂O₃ (Kang y cols., 2015), TiO₂ y V₂O₅ soportados en MCM-41 (Choi y cols., 2013), TiO₂ soportado en carbono (Cyganiuka y cols., 2015) y Zn-Mn-Co modificado γ -Al₂O₃ (Zhang y cols., 2019)-

Sin embargo, a menudo están limitados por las condiciones severas y los grandes tiempos de contacto requeridos, dando lugar a la desactivación del catalizador

(Cyganiuka y cols., 2015). Desde un punto de vista mecánico, la conversión catalítica del butanol hacia los butenos corresponde a la deshidratación intramolecular, mientras que la deshidratación intermolecular da lugar al dibutil-éter, que se ve favorecido a temperaturas más bajas, normalmente por debajo de ($<200^{\circ}\text{C}$) (Pérez-Maciá y cols., 2016).

Todas las transformaciones químicas del butanol para obtener diferentes productos químicos de especial interés requieren el uso de catalizadores, sustancias químicas que no interfieren en la reacción salvo para acelerarla, para su formación. Es por ello por lo que se hará una introducción y revisión de los conceptos básicos de la catálisis y en especial de la catálisis heterogénea. Después, se analizarán los diferentes métodos de síntesis y caracterización de catalizadores heterogéneos. Por último, puesto que las rutas más interesantes de valorización de butanol (concretamente, para obtener butenos) necesitan catalizadores de naturaleza ácida, el presente trabajo también contendrá una revisión de los más atractivos para estas rutas catalíticas.

1.2. Catálisis heterogénea

1.2.1. Importancia de la catálisis

1.2.1.1. Introducción. Conceptos básicos

La **catálisis** es un fenómeno conocido desde tiempos ancestrales, aunque no así su teoría o características; el cual hoy en día juega un papel fundamental en la fabricación de la gran mayoría de productos químicos utilizados por nuestra sociedad. El término catálisis, propuesto en 1835 por Jöns Jakob Berzelius (1779-1848), proviene de las palabras griegas *kata* que significa abajo y *lyein* que significa aflojar. Berzelius escribió que con el término catálisis se refería a "la propiedad de ejercer sobre otros cuerpos una acción muy diferente a la diferente de la afinidad química. Por medio de esta acción producen descomposición en los cuerpos, y forman nuevos compuestos en cuya composición no entran" (Wisniak, 2010).

En términos generales, la catálisis permite acelerar toda clase de reacción química mediante una sustancia química llamada **catalizador**, el cual es el encargado de modificar la velocidad de una reacción química sin experimentar cambio alguno en sí misma, tal y como lo definió Ostwald en 1901. Éste ayuda a acortar el tiempo de reacción además de la energía de activación (E_a), tal y como se aprecia en la siguiente figura (Figura 5).

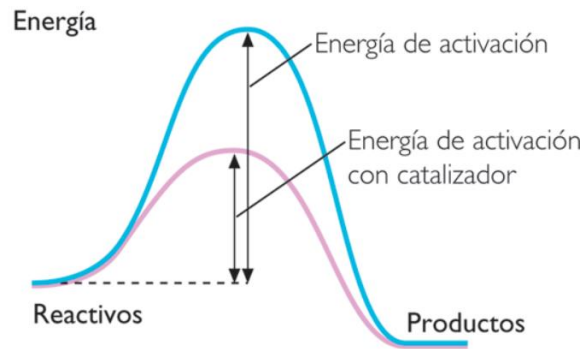


Figura 5. Comparativa de la Energía de Activación (E_a) requerida para que se dé una reacción química con y sin catalizador.

Un catalizador sólido está constituido por un componente o fase activa, el soporte y un promotor o promotores. La **fase activa** es el responsable de acelerar la reacción principal, estos pueden ser metales de transición, óxidos de metales de transición, sulfuros de metales de transición, sólidos ácidos y polímeros funcionalizados.

El **soporte** es un material de área superficial elevada, que facilita la dispersión del componente activo y lo estabiliza, que se usa cuando el área superficial es pequeña. Algunos de los soportes más usados son alúmina, sílice, zeolitas y carbón activado.

Los **promotores** suelen incorporarse a la composición del catalizador en concentraciones muy pequeñas y se clasifican en texturales y químicos, estos mejoran la actividad y selectividad del componente activo.

Existen varios tipos de catálisis:

- **Catálisis homogénea:** El catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase. Son reacciones en fase gaseosa o en disolución; por ejemplo, la catálisis ácido-base.
- **Catálisis heterogénea:** La reacción se produce en una región interfacial. Así, para una reacción donde los reactivos están en fase gaseosa o disolución, el catalizador se suele presentar en forma de sólido-
- **Catálisis enzimática:** Reacciones bioquímicas cuya velocidad se incrementa por la acción de las enzimas, que son proteínas formando una dispersión coloidal. Aunque formalmente es homogénea, presenta características propias de la catálisis heterogénea, como la existencia de centros activos.

Los fenómenos de catálisis presentan una serie de características comunes:

- a) El **catalizador se recupera al completarse la reacción sin haberse consumido**. Esta característica no siempre se cumple en su totalidad, puesto

que el catalizador se puede recuperar como una especie distinta, por ejemplo, formando un complejo con los productos de la reacción.

- b) **Pequeñas cantidades** de catalizador producen un aumento importante de la velocidad de reacción.
- c) Los catalizadores **no varían la constante de equilibrio de la reacción**, K .
- d) La **acción** de los catalizadores puede ser **general o específica**. La acción general corresponde a catalizadores que actúan sobre muchas reacciones de este o distinto tipo y es un comportamiento típico de la catálisis homogénea, mientras que la acción específica es más propia de la catálisis heterogénea o enzimática.

Debido a la temática del presente trabajo, de ahora en adelante únicamente se va a hacer hincapié en el fenómeno de catálisis heterogénea.

1.2.1.2. *Catálisis heterogénea*

La **catálisis heterogénea**, en la que una reacción se lleva a cabo, tanto en fase gaseosa gas-líquido o líquido, sobre un catalizador sólido, está en el centro de mira de las actuales industrias químicas y energéticas.

La mayoría de los procesos químicos, tanto los ya establecidos como los emergentes, se realizan utilizando nanomateriales funcionales como catalizadores. Además, campos emergentes como la nanoelectrónica y la conversión y el almacenamiento de energía se basan en la aplicación de nanomateriales similares.

La actividad catalítica de estos materiales suele residir en los sitios superficiales de los metales (óxido, sulfuro), y el uso eficiente de los metales y el espacio disponible requiere partículas pequeñas, situadas en un soporte mayoritariamente inerte para mejorar la estabilidad térmica del catalizador. El campo de la síntesis de catalizadores, también conocido como preparación de catalizadores o fabricación de catalizadores, tiene como objetivo establecer la composición y estructura deseadas de estos materiales (de Jong, de Jongh, & Munnik, 2015).

Estos autores también indica la relevancia económica que la catálisis tiene en la industria. Por ejemplo, los estudios de mercado de 2013 han estimado que las ventas totales de catalizadores entre 15.000 y 19.000 millones de dólares al año, y que aumentan 4-5% al año. Además, el valor añadido que crean los catalizadores en la conversión de materias primas en productos como combustibles y combustibles y productos químicos es mucho mayor.

1.2.2. Síntesis de catalizadores heterogéneos

La elaboración de catalizadores sólidos constituye el **know-how** de todo proceso catalítico, pues gran parte de sus propiedades y su influencia en el proceso principal dependen de las condiciones experimentales de su obtención.

Los catalizadores sólidos pueden prepararse en **polvos, gránulos, cilindros, anillos y esferas**. A veces se mezclan el soporte y el catalizador en estado polvo y después se le da a la mezcla la forma adecuada; en otros casos, se dispone el material activo sobre la superficie del soporte, al que previamente se le ha dado la forma conveniente (Rodríguez-Gregorich y Ramos-Sánchez, 2011).

Existen muchas técnicas que se aplican en el laboratorio y a nivel industrial para la preparación de catalizadores, como puede ser: deposición y reducción en fase líquida y en fase gaseosa, intercambio iónico, humedad incipiente, método de deposición precipitación, método sol-gel, método de reacción superficial controlada, introducción de metales en materiales mesoporosos vía síntesis in situ, electrodeposición, etc. (Nores-Pondal, 2009). El método de preparación del catalizador afecta la dispersión del metal, y esto puede ser crucial para alcanzar la selectividad y actividad deseadas en un cierto proceso químico.

Los **métodos de humedad incipiente involucran la impregnación** de los carbones con una solución de una sal del metal a utilizar, o de un complejo organometálico, seguido por una etapa de secado y reducción para que las partículas metálicas logren anclarse a la superficie del carbón. La reducción del metal se realiza en fase gas con H₂.

Por otro lado, el **método de deposición-reducción** en fase líquida involucra la deposición de los precursores metálicos a una determinada temperatura, a lo que le sigue la reducción de los mismos con el uso de algún agente reductor, como por ejemplo borohidruro de sodio, formaldehído, etilenglicol, etc. Este método resulta ser muy utilizado, ya sea por su simplicidad, por su costo, y por el hecho de que es bastante sencillo llevarlo a una mayor escala.

Por lo general, con este método se logran **catalizadores con fases metálicas bien dispersas y con cargas metálicas relativamente elevadas**. Un estudio sistemático y comparativo de preparación de catalizadores por deposición en fase gaseosa y humedad incipiente, se llevó a cabo para preparar catalizadores para hidrogenación de cinamaldehído (Lashdaf y cols., 2003).

Por otro lado, el uso de precursores organometálicos en el método de **reacción superficial controlada** se prefiere cuando se necesita obtener partículas metálicas muy pequeñas y con buena interacción en sistemas bimetálicos. Cuando se busca obtener elevadas cargas metálicas, la deposición por precipitación también resulta efectiva.

La **deposición en fase vapor** es un método reconocido por dar como resultado catalizadores bien dispersos. Sin embargo, este método tiene limitaciones importantes: se lleva a cabo en dos etapas, sólo se logran bajas cargas metálicas y además, se hace difícil llevarlo a una escala mayor.

La **electrodeposición** presenta limitaciones debidas a la dificultad que existe en controlar la carga metálica y alcanzar tamaños de partículas pequeños.

La **técnica sol-gel** es adecuada para obtener catalizadores activos y selectivos. Esta técnica se ha aplicado a estudios sobre la hidrogenación de cinamaldehído, hidrogenación de acroleína, e hidrogenación de crotonaldehído, obteniéndose muy buenos resultados.

Para concluir, se puede afirmar que existen muchas vías para la obtención de catalizadores que resultan ser efectivas, a través de las cuales se logran catalizadores con dispersiones metálicas variadas, de buena selectividad y actividad respecto de la reacción en la que se lo ponga a prueba.

1.2.3. Caracterización de catalizadores heterogéneos

En el presente subapartado se procede a presentar las técnicas de caracterización de catalizadores heterogéneos más relevantes:

1.2.3.1. Espectroscopía de Absorción Atómica

La **Espectroscopía de Absorción Atómica** es una técnica de análisis instrumental, capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos comprendidos en el sistema periódico. Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, siendo los distintos procedimientos utilizados para llegar al estado fundamental del átomo lo que diferencia las técnicas y accesorios utilizados.

La técnica más utilizada es la de Absorción Atómica, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire acetileno u óxido nitroso-acetileno.

Otra técnica de atomización es la electrotérmica, que utiliza el horno de grafito como accesorio. El método consiste en colocar la muestra diluida dentro de un tubo de grafito, que luego es calentado con una resistencia eléctrica pasando por distintos intervalos de temperatura para secar, calcular y finalmente atomizar la muestra a 2.200-2.700°C.

La técnica hace uso de la espectrometría de absorción para evaluar la concentración de un analito en una muestra. Se basa en la ley de *Beer-Lambert*. En resumen, los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía (luz de una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía (longitud de onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular y, en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento.

Como la cantidad de energía que se pone en la llama es conocida, y la cantidad restante en el otro lado (el detector) se puede medir, es posible, a partir de la ley de *Beer-Lambert*, calcular cuántas de estas transiciones tienen lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide.

1.2.3.2. Análisis Térmico

Bajo la denominación de **Análisis Térmico** se agrupan una serie de técnicas en las cuales se sigue una propiedad de la muestra, en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura controlado. Éste puede consistir en calentar o enfriar a una determinada velocidad, o mantener la temperatura constante, o una combinación de ambas.

Entre las técnicas más comunes de Análisis Térmico destacan:

- ✓ Termogravimetría (TG)
- ✓ Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El **Análisis termogravimétrico o TGA** es una técnica que permite el análisis cualitativo y cuantitativo de sustancias sometiéndolas a una temperatura elevada. El dispositivo TGA ayuda a evaluar cambios en la masa con respecto al cambio de temperatura. De esta manera, se pueden determinar varios parámetros físicos y químicos pertinentes a una sustancia en particular. El TGA puede utilizarse juntamente con otras, como el ATD, para obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de la muestra.

En un **Análisis Térmico Diferencial (ATD)** se somete a una variación de temperatura tanto a la muestra como a un material de referencia, que es inerte desde el punto de vista térmico, físico y químico. Éste mide la diferencia de temperatura entre la muestra

y el material de referencia, en función del tiempo (cuando la temperatura es constante) o de la temperatura alcanzada en cada momento. Se trata de una técnica cualitativa que permite detectar si se dan procesos endotérmicos o exotérmicos en una muestra, e indica la temperatura a la cual tienen lugar estos cambios energéticos.

1.2.3.3. Difracción de Rayos X

El **Espectro Electromagnético** es un conjunto de ondas que van desde las ondas con mayor longitud como las ondas de radio hasta los que tienen menor longitud como los rayos Gamma. Las características propias de cada tipo de onda no sólo es su longitud de onda, sino también su frecuencia y energía.

		Longitud de onda	Frecuencia	Energía
Radio	Muy Baja Frecuencia	> 10 km	< 30 Khz	< 1.99 e-29 J
	Onda Larga	< 10 km	> 30 Khz	> 1.99 e-29 J
	Onda media	< 650 m	> 650 Khz	> 4.31 e-28 J
	Onda corta	< 180 m	> 1.7 Mhz	> 1.13 e-27 J
	Muy alta frecuencia	< 10 m	> 30 Mhz	> 2.05 e-26 J
	Ultra alta frecuencia	< 1 m	> 300 Mhz	> 1.99 e-25 J
Microondas		< 30 cm	> 1.0 Ghz	> 1.99 e-24 J
Infrarrojo	Lejano / submilimétrico	< 1 mm	> 300 Ghz	> 199 e-24 J
	Medio	< 50 μ m	> 6.0 Thz	> 3.98 e-21 J
	Cercano	< 2.5 μ m	> 120 Thz	> 79.5 e-21 J
Luz Visible		< 780 nm	> 384 Thz	> 255 e-21 J
Ultravioleta	Cercano	< 380 nm	> 789 Thz	> 523 e-21 J
	Extremo	< 200 nm	> 1.5 Phz	> 993 e-21 J
Rayos X		< 10 nm	> 30.0 Phz	> 19.9 e-18 J
Rayos Gamma		< 10 pm	> 30.0 Ehz	> 19.9 e-15 J

Figura 6. Espectro electromagnético.

La **difracción de rayos X** es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Esta técnica es útil cuando la muestra a determinar es cristalina. En el caso de los carbones activados, material amorfo, puede ser interesante a la hora de determinar impurezas superficiales.

1.2.3.4. Espectroscopías IR y UV-visible-NIR

Al igual que para la absorción atómica en las **espectroscopías IR y UV-visible-NIR** se calculan cuántas transiciones de electrones tienen lugar a partir de la ley de *Beer-Lambert*, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento

que se mide. También al igual que la absorción atómica, las determinaciones obtenidas mediante espectroscopía de ultravioleta-visible se realizan en medio acuoso. Mientras que los infrarrojos se pueden utilizar tanto en medio acuoso como sobre un sólido.

1.2.3.5. *Análisis elemental*

El **análisis elemental** es una técnica que proporciona el contenido total de los diferentes elementos de la tabla periódica presentes en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas (2-3 mg). La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1.000°C.

1.2.3.6. *XPS*

La **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)** es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopías electrónicas.

El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie (en los primeros 10 nm de profundidad).

1.2.3.7. *Microscopía electrónica: SEM y TEM*

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos: reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.).

La **microscopía electrónica de transmisión (TEM)** es una técnica de la microscopía por el que un haz de electrones se transmite a través de una muestra ultrafina, interaccionando con esta mientras que lo atraviesa. Se forma una imagen de los electrones transmitidos a través de la muestra, magnificados y enfocados por una lente y aparece en una pantalla la proyección de la imagen, una pantalla fluorescente o la mayoría de los TEMs, más un monitor, o en una capa de película fotográfica.

El **Microscopio electrónico de barrido (SEM)**, es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la

muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el SEM la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

1.2.4. Catálisis ácida

La catálisis ácida se engloba dentro del tipo de catálisis llamado **catálisis ácido-base**, la cual se denomina porque la reacción química es catalizada por un catalizador ácido o básico. Este tipo de catálisis se basa en la teoría propuesta por Brønsted y Lowry en 1923, la cual describe las interacciones ácido-base en términos de transferencia de protones entre especies químicas. Un ácido de Brønsted-Lowry es cualquier especie que puede donar un protón, mientras que una base es cualquier especie que puede aceptar un protón.

Cuando se da esta catálisis en un medio, los efectos más importantes son los provocados por los iones hidronio ($[H_3O^+]$) o hidroxilo ($[OH^-]$) de la solución. Si estos son los únicos efectos, es decir, si estos dos tipos de iones son los únicos catalizadores efectivos presentes, la catálisis ácido-base se denomina **específica**. Sin embargo, la catálisis ácido-base implica la transferencia de un protón a o desde una molécula de sustrato. Por ello, es de esperar que esta catálisis pueda también verse afectada por otros ácidos y bases distintos de H_3O^+ y OH^- . Este hecho se ha podido comprobar experimentalmente y entonces la catálisis ácido-base se denomina **general** (Roig y Burguillo-Muñoz, 1992).

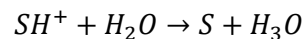
Si estas reacciones se llevan a cabo en un medio ácido fuerte, la concentración de iones hidroxilo resulta tan insignificante que dejan de ejercer una acción catalítica apreciable, con lo que el único catalizador efectivo es el ion hidronio. Así pues, la ecuación de velocidad en este caso queda:

$$v = k_{H^+}[H_3O^+][S]$$

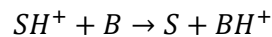
donde k_{H^+} es la constante catalítica para estos iones.

Por otro lado, en la catálisis ácido-base, se debe tener en cuenta el efecto que la fuerza iónica ejerce sobre la disociación de ácidos y bases débiles, lo que se denomina **efecto salino secundario**. El grado de disociación de un ácido débil varía al variar la concentración de sales en disolución, y puesto que la velocidad de reacción depende de la concentración de ion hidrógeno, que a su vez procede de la disociación del ácido, es evidente que la velocidad de reacción dependerá de la concentración de sal (Roig y Burguillo-Muñoz, 1992).

En cuanto a los **mecanismos de reacción de una catálisis ácida**, estos suponen usualmente dos etapas: la primera en la que tiene lugar una transferencia protónica al sustrato S, y la segunda, una transferencia protónica desde el sustrato protonado SH⁺. La transferencia protónica inicial puede partir de un ion hidronio H₃O⁺ o de alguna otra especie ácida presente, representada por BH⁺. En la segunda, la transferencia protónica desde SH⁺ puede ser a una molécula de agua o alguna especie básica B presente. La especie a la que SH⁺ transfiere el protón, en la segunda etapa es de importancia primordial en cuanto se refiere a las leyes cinéticas que se derivan. Si la transferencia es a una molécula de disolvente, es decir, si el proceso es



se dice que el mecanismo es **protolítico**. Si por el contrario, la transferencia protónica en la segunda etapa es a una molécula de soluto



el mecanismo se llama **prototrópico**. En este último caso se da catálisis general. Sin embargo, en el caso de un mecanismo protolítico, la catálisis puede ser específica o general, según las circunstancias.

Estos sólidos catalíticos son activos en múltiples tipos de reacciones químicas, entre las cuales se pueden destacar: reacciones de deshidratación, condensación, hidratación, esterificación, isomerización y craqueo (García-Bosch, 2019). La mayoría de estas, las cuales están ya involucradas en procesos industriales, emplean sólidos ácidos como: **resinas de intercambio iónico** (amberlitas), **zeolitas y óxidos metálicos como MnO, B₂O₃, Al₂O₃, TiO₂/SiO₂, ZrO₂ y el Nb₂O₅** (Tanabe y Hölderich, 1999).

En la catálisis ácida cobra especial interés el uso de materiales sólidos para trabajar en fase heterogénea de manera que se logre la **sustitución de los ácidos inorgánicos** muy usados también en el sector industrial, como lo son el ácido fluorhídrico o el ácido sulfúrico (García-Bosch, 2019).

En el caso de las **zeolitas**, que son ampliamente aplicadas en la industria petroquímica, estos materiales presentan una alta estabilidad térmica y química, pero su actividad queda ciertamente restringida en reacciones orgánicas donde los tamaños moleculares de los reactivos permitan acceder a los pequeños poros, dando lugar a una menor eficiencia de catalítica para muchos procesos (Clark, 2002). No obstante, aun presentando ciertos inconvenientes, las zeolitas son posiblemente los **catalizadores ácidos más frecuentes en bibliografía**, estudiándose desde reacciones del tipo de deshidratación hasta las esterificaciones (Climent y cols., 2014).

Al igual que las zeolitas, las **resinas de intercambio iónico** son ampliamente usadas en la industria química. Este material se define como un polímero orgánico cuyas propiedades vienen definidas no sólo por la naturaleza del monómero y por el grado de polimerización y entrecruzamiento, sino también por los grupos funcionales específicos que puedan ser incorporados en la matriz polimérica (García-Bosch, 2019).

Un aspecto muy estudiado es el anclaje del **ácido sulfúrico a la resina**, por sulfonación del copolímero con ácido sulfúrico concentrado o ácido clorosulfónico (Gates, 2008) o mediante copolimerización con compuestos aromáticos que contienen grupos de ácido sulfónico. Además de esta funcionalidad, las resinas también se pueden anclar con compuestos básicos, redox o incluso metales de forma que se obtenga otro tipo de propiedades en el material catalítico. En otro sentido, estas posibles funcionalizaciones de las resinas pueden cambiar sus propiedades químicas, como la estabilidad térmica, por ejemplo, al incorporar grupos que retiren electrones como los halógenos (Br y Cl) como dopantes (Antunes y cols., 2015).

En cuanto a la **catálisis ácida metálica**, cobran especial relevancia los metales de transición como **Ru, Pt, Ag, Cu, Ni, Pd, Zn, Mg, o Cr**, ya que estos en su estado reducido tienen la propiedad de catalizar reacciones de hidrogenación y deshidrogenación (Cheong y cols., 2016). Además, estos metales requieren el uso de un soporte con el fin de aumentar la dispersión de nanopartículas metálicas.

Frecuentemente en la **síntesis de cetonas** se emplean metales como el Ru y el Ir, puesto que este proceso es llevado a cabo mediante la deshidrogenación de alcoholes secundarios (Valdés y cols., 2018). A su vez, a través de reacciones de hidrogenación se obtienen procesos de alto valor añadido, tales como la **gamma valerolactona que se produce mediante la hidrogenación del ácido levulínico** (siendo este compuesto considerado una de las más importantes moléculas plataformas), se destaca el uso de Ru como metal activo, seguido por el Pd y el Pt, obteniendo altos rendimientos de este proceso químico (Yan y cols. 2015).

Otras reacciones de hidrogenación que también están catalogadas como interesantes en el campo de la catálisis heterogénea con moléculas plataforma son las **hidrogenaciones del 5-hidroximetil furfural o la del furfural**, donde se emplean los metales antes citados, como Ru, Pd o el Cu. En la hidrogenación del furfural, específicamente se utilizan los metales antes indicados, dependiendo del producto de interés y las selectividades. Además, recientemente se ha incluido Ni y la combinación de varios metales, con el fin de aumentar los rendimientos y bajar los costes (Wang y cols., 2018).

Tras haber realizado una breve descripción de algunos de los sistemas catalíticos más utilizados en la industria química, el presente trabajo se centrará en aquellos que se utilicen o con los que se obtengan resultados atractivos en el **proceso de deshidratación del biobutanol en butenos**, producto con un futuro prometedor en varios sectores, entre los que se destaca la aviación.

2. Objetivos

El objetivo general del presente trabajo es el de realizar una **revisión bibliográfica de los posibles sistemas catalíticos** que se utilizan en el ámbito científico para la reacción de **deshidratación del biobutanol** para la obtención de productos con aplicación industrial, en especial el buteno y el dibutil éter.

Con este fin, tras haber llevado a cabo una introducción, donde se exponen los aspectos más relevantes de la biomasa, biorrefinerías, biocombustibles, y de la catálisis heterogénea; el trabajo continuará se centrará en la parte de mayor interés del estudio. Se pasará a analizar la **reacción de deshidratación de los alcoholes**, en general, y la del **butanol**, en particular.

Después, se expondrán los sistemas catalíticos más utilizados para la reacción mencionada. Dado que se conoce que los catalizadores ácidos son los que mejores resultados han dado, según los estudios disponibles en bibliografía, se centrará el estudio en los sistemas catalíticos de **zeolitas, aluminosilicatos y heteropoliácidos** (polioxometalatos). Además, también se analizará la **deshidratación intermolecular del butanol**, donde se obtiene como producto principal el dibutil éter.

3. Sistemas catalíticos para la deshidratación del biobutanol

El presente apartado del trabajo estudiará la deshidratación intra e intermolecular del biobutanol para ser utilizado como molécula plataforma, con el fin de obtener **butenos y dibutil éter**, respectivamente. El buteno ha adquirido especial interés como alternativa al queroseno para ser utilizado como combustible en la aviación. El proceso se basa en la mencionada deshidratación del biobutanol, para luego, mediante un proceso de oligomerización, transformarlo en combustible. Por otro lado, el dibutil éter tiene hoy en día como disolvente en muchas reacciones orgánicas, puesto que es poco reactivo, como aditivo de diésel o para fabricar pesticidas.

Este apartado comenzará con una descripción del proceso de deshidratación intramolecular del butanol, para luego continuar y analizar los diferentes sistemas catalíticos que existen en día en la bibliografía. Por último, se llevará a cabo la misma metodología para la deshidratación intermolecular del biobutanol y los sistemas catalíticos que se utilizan.

3.1. Deshidratación intramolecular de butanol: butenos

3.1.1. Conceptos generales de la reacción

La reacción que se va a estudiar en el presente trabajo es el de la **deshidratación de alcoholes**, en este caso, del butanol. Este proceso, también llamado síntesis de alquenos por deshidratación, ocurre cuando los alcoholes se calientan en presencia de cantidades catalíticas de ácidos experimentan una reacción de deshidratación que los convierte en alquenos. Esta reacción es un equilibrio entre los reactivos (el alcohol de partida) y los productos (el alqueno y el agua)

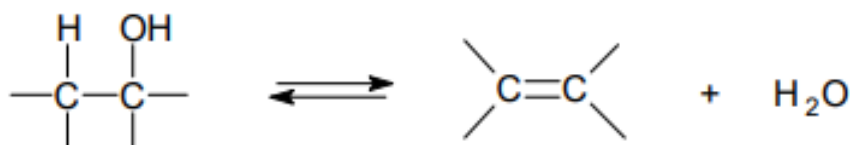


Figura 7. Esquema general de la síntesis de alquenos por deshidratación de alcoholes.

Los alquenos, frecuentemente llamados olefinas, son hidrocarburos insaturados que pueden ser acíclicos y cíclicos. Se caracterizan por tener al menos un doble enlace con cero a cuatro sustituyentes y, dependiendo de éstos, pueden formar estereoisómeros. El doble enlace se encuentra formado por un enlace σ y uno π . Este doble enlace puede favorecer diferentes reacciones de adición, muy útiles para la construcción de una gran cantidad de compuestos de interés biológico e industrial (Ávila-Zárraga y cols., .2010).

Además de ser utilizados para ser inyectados en la mezcla de combustibles, estos compuestos también son utilizados en los procesos de alquilación de gasolinas o en la producción de productos de mayor valor añadido.

Para realizar este procedimiento se utiliza un ácido mineral para extraer el grupo hidroxilo (OH⁻) desde el alcohol, generando una carga positiva en el carbono del cual fue extraído el Hidroxilo el cual tiene una interacción eléctrica con los electrones más cercanos (por defecto, electrones de un hidrógeno en el caso de no tener otro sustituyente) que forman un doble enlace en su lugar.

Existen múltiples ejemplos de reacciones de deshidratación de alcoholes en la bibliografía.

3.1.2. Deshidratación intramolecular del butanol

El presente trabajo se va a centrar en la deshidratación del butanol, además de destacar los sistemas catalíticos más utilizados para la reacción. A continuación, se procederá a analizar brevemente la reacción de deshidratación del butanol.

El **esquema general** de reacción para la deshidratación del 1-butanol (**Figura 8**) se supone que es una vía paralela consecutiva que consiste en la deshidratación directa del 1-butanol a 1-buteno (vía A) y una conversión de 1-butanol mediada por éter hacia el 1-buteno (vía B + C) (Gunst y cols., 2019). Para dar cuenta de la formación de isómeros de 2-buteno, el esquema de reacción se amplía con reacciones de isomerización de doble enlace (vías F, I y J), la deshidratación directa del butanol hacia los 2-butenos (vías D y G) y la descomposición del di- n-butil éter hacia los 2-butenos (vías E y H), tal y como se recoge en la literatura (John y cols., 2017).

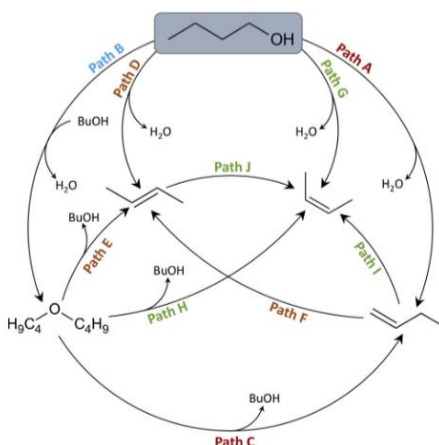


Figura 8. Esquema simplificado de la reacción de deshidratación del 1-butanol hacia los isómeros del buteno, excluyendo la formación de iso-buteno. Formación de n-buteno (rojo), di-n-butil éter (azul), cis-2-buteno (verde) y trans-2-buteno (naranja). Fuente: Gunst y cols., 2019

La deshidratación del butanol produce una mezcla de butenos: **1-buteno**, **cis-2-buteno** y **trans-2-buteno**. La siguiente figura muestra la estructura de los mencionados compuesto químicos (**Figura 9**).

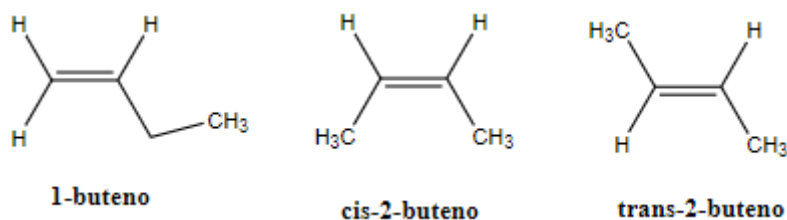


Figura 9. Estructura química del 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno.

La cantidad relativa de cada uno de estos productos puede ser determinada experimentalmente. Calculando la energía relativa de cada isómero se puede estimar su estabilidad relativa. Si la estabilidad termodinámica de los isómeros coincide con la distribución de productos observada experimentalmente, se dice que la reacción está bajo un **control termodinámico**. De lo contrario, se dice que está bajo un **control cinético**.

Para comparar la **estabilidad termodinámica** de estos productos, se debe determinar la geometría y conformación más estable para cada uno de los productos obtenidos en la deshidratación del butanol. Se procede a realizar una comparación entre los 3 productos.

Para el caso del **1-buteno**, existen tres conformaciones para el 1-buteno en equilibrio. La forma de simetría C_s , en la que el grupo metilo eclipsa al doble enlace, tiene un plano de simetría (**Figura 10**).

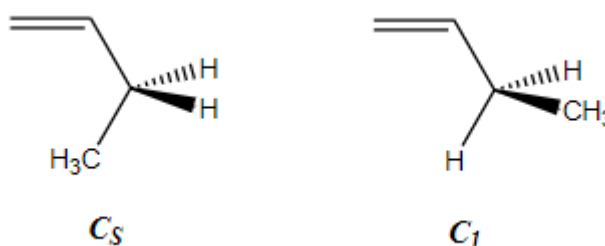


Figura 10. Forma de simetría C_s para el 1-buteno.

La forma C_1 no tiene ningún plano de simetría y hay dos posibles conformaciones rotacionales que la presentan (que son imágenes especulares). Las dos formas de simetría deberían tener aproximadamente la misma energía, aunque los cálculos más modernos indican que la forma C_1 es la más estable.

Por último, se procederá a analizar las dos configuraciones de 2-buteno que se obtiene como producto en la deshidratación del butanol (**Figura 11**).

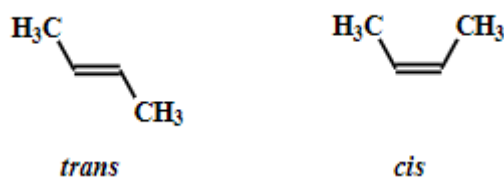


Figura 11. Isómeros trans- y cis-2-buteno.

El **trans-2-buteno** es más estable que el isómero cis, como podría esperarse debido a la repulsión entre los grupos metilo en este último. El isómero cis tiene tres posibles conformeros rotacionales, obtenidos por rotación de los metilos (**Figura 12**).

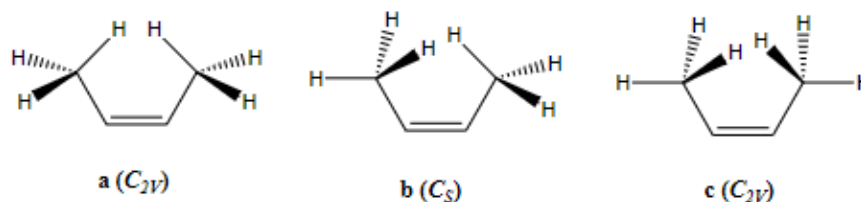


Figura 12. Conformeros rotacionales del isómero cis-2-buteno.

Los cálculos más precisos realizados hasta ahora indican que la forma **a** (C_{2v}) (con ambos hidrógenos eclipsando el doble enlace) es ligeramente más estable que las otras dos (**b**, C_s y **c**, C_{2v}). Aparentemente el efecto favorable obtenido al eclipsar el doble enlace es suficiente para sobreponerse a la repulsión de Van der Waals entre los dos hidrógenos.

Tras realizar una breve descripción de la reacción de deshidratación, en general, y la del butanol, en concreto, se expondrá a continuación los sistemas catalíticos más utilizados descritos en bibliografía para esta reacción.

3.2. Zeolitas

Desde un **punto de vista geológico**, las zeolitas son minerales de origen volcánico, formados a partir de la deposición de ceniza volcánica en lagos de aguas de contenido alcalino. Fue en 1756 cuando el geólogo y mineralogista Axel F. Cronstedt distinguió las zeolitas como un grupo mineralógico en sí, con unas propiedades características comunes a todos los componentes de dicho grupo.

Tras descubrir que la estilbita, de origen volcánico, al ser calentada, perdía agua y la desprendía en forma de vapor rápida y visiblemente, decidió nombrar al grupo de minerales como zeolitas, expresión procedente de las palabras griegas **zeo** (hervir) y **lithos** (piedra).

Desde un **punto de vista químico**, las zeolitas son una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto aniónico rígido, con cavidades, canales y poros bien definidos. Las zeolitas tienen aluminio, silicio y oxígeno en su armazón estructural; y en los poros encontramos cationes metálicos y moléculas de agua (Calleja-Cortés, 2009).

Las zeolitas se estructuran en redes cristalinas tridimensionales, compuestas de tetraedros del tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co$) unidos en los vértices por un átomo de oxígeno. En la **Figura 13** se presenta las principales unidades estructurales de las zeolitas.

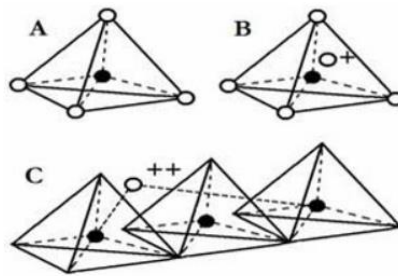


Figura 13. Unidades estructurales básicas de las zeolitas, siendo A) Tetraedro con un átomo de Si (círculo lleno) en el centro y átomos de oxígeno en los vértices; B) Tetraedro con átomo de Al sustituyendo el Si y unido a un catión monovalente para compensar la diferencia de carga entre el Si y el Al; y C) Átomo Palente para balancear las cargas entre el Al y el Si en una cadena múltiple de tetraedros. Fuente: Curi y cols., 2006.

Los átomos de aluminio y silicio que forman la estructura de las zeolitas tienen una coordinación tetraédrica entre ellos, a través de átomos de oxígeno compartidos por ambos. todas ellas tienen una fórmula general que viene dada por $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O$. La **unidad primaria de construcción** de estas estructuras, son los tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$ unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales. Los tetraedros que forma el silicio con el oxígeno son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí formando estructuras tridimensionales.

El reemplazo de algunos de estos tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ por los $[AlO_4]^{5-}$ (es decir, la sustitución de átomos de Si (IV) por Al (III)) provoca un desequilibrio eléctrico, que se compensa con los cationes M (metálicos), que neutralizan las cargas negativas provocadas por el esqueleto principal del aluminosilicato. Los tetraedros pueden combinarse compartiendo dos, tres o cuatro (todos) de sus vértices, dando lugar, así, a muchas estructuras diferentes.

Dejando atrás ya las unidades de construcción primarias, muchas zeolitas basan su estructura en una unidad de construcción más amplia, que consiste en conformadas en

anillos sencillos de 4, 5, 6, 8, 10, 12 tetraedros y anillos dobles de 4, 6 y 8 tetraedros y poliedros más grandes de silicio y aluminio unidos entre sí. La **Figura 14** muestra estas unidades secundarias mencionadas.

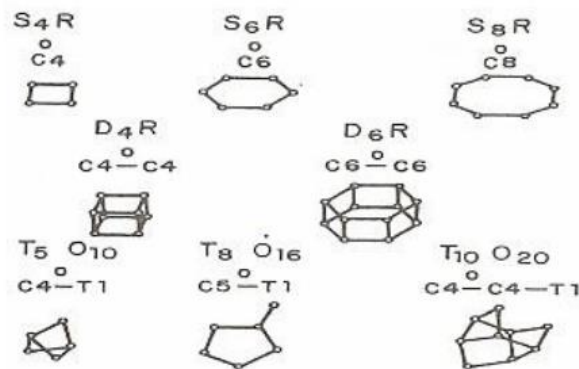


Figura 14. Unidad estructural secundaria. Fuente: Jiménez-Cedillo, 2004.

En cuanto a sus propiedades, una de las propiedades que destaca a las zeolitas naturales es su **alta capacidad de intercambio iónico** (Costafreda-Mustelier y cols., 2018), propiedad que ha llamado la atención de muchos investigadores y científicos por lo que ha sido estudiada en el área médica como desintoxicante, antioxidante, antidiarreico, coadyuvante entre otros, reportándose su uso tanto en animales como en humanos (Laurino y Palmieri, 2015). Se la ha estudiado también en el área de la agricultura, como mejoramiento de suelos y como parte de fertilizantes demostrando efectividad en el incremento de la productividad de diferentes tipos de cultivos de importancia económica o en zootecnia se usa para mejorar la cría y nutrición de animales (Salcedo-Rivera, 2021).

Además de la propiedad de intercambio iónico, las zeolitas tienen una **estructura porosa alcanzando un alto porcentaje de poros**, semejante a un tamiz del cual toma el nombre de “tamiz molecular” y posee una gran capacidad de absorción (Costafreda-Mustelier, 2014).

De todas las aplicaciones que tienen las zeolitas, una de ellas es ser utilizadas como catalizadores en reacciones químicas. Entre ellas, destaca la aplicación en la **deshidratación del butanol en butenos**.

En general, las zeolitas son los sólidos ácidos más empleados en este tipo de reacciones, siendo, en particular, la **zeolita ZSM-5** la que más destaca, debido a que es la que produce mayores rendimientos hacia los butenos (Sun y cols., 2012). Además de estas también son ampliamente estudiados catalizadores basados en óxidos metálicos (Hong y cols., 2016) o incluso zeolitas o sílices dopadas con dichos óxidos.

Existen múltiples de estudios en la bibliografía que reportan interesantes investigaciones alrededor de esta reacción. Palla y cols., 2016 utilizaron catalizadores de **zeolitas del tipo HZSM-5** (ZSM23, ZSM55 y ZSM80, respectivamente) para la reacción analizada, ofreciendo interesantes conclusiones. H-ZSM-5 es una zeolita de poro medio tridimensional que consiste en canales de anillos de 10 miembros rectos y en zigzag (International Zeolite Association: Structural Databases). Por ejemplo, a medida que el ratio Si/Al incrementaba, mayor era la conversión de butanol, con un 96,4% utilizando el catalizador ZSM80. Esta relación tiene especial relevancia a la hora de identificar los sitios ácidos dentro del catalizador, sabiendo que la acidez cobra importancia en la reacción de deshidratación de alcoholes a alquenos (Gunst y cols., 2019). Además, la superficie BET también se veía incrementada. No obstante, se apreció que la selectividad disminuyó con el incremento de Si/Al para los hidrocarburos C₃-C₄.

En cuanto al **efecto de la temperatura y WHSV** (*weight hourly space velocity*), estos autores muestran varias conclusiones. Respecto al buteno formado, era el principal compuesto de los hidrocarburos C₃-C₄ generados por debajo de 523 K. La selectividad hacia buteno fue aumentando con el incremento de la temperatura, llegando a su valor máxima a 523 K.

Por otro lado, los autores de Reviere y cols., 2020 realizaron utilizaron **catalizadores de zeolitas y γ -Al₂O₃ para la reacción de deshidratación del butanol y etanol**. Se basaron en zeolitas tipo H-ZSM-5, las cuales son conocidas por su fuerte acidez, selectividad y estabilidad térmica. Los autores concluyeron que tanto la HZSM-5 como la γ -Al₂O₃ son catalizadores activos en las reacciones de deshidratación de estos alcoholes, presentando la zeolita mayor actividad que la alúmina, la cual también cataliza reacciones secundarias.

Además, empleando HZSM-5, la reactividad del 1-butanol y del etanol difiere significativamente: normalmente se alcanza la plena conversión del 1-butanol antes de que se convierta el 50% del etanol. Esta diferencia en la reactividad del etanol y el 1-butanol sobre la HZSM-5 puede estar relacionada con las diferentes afinidades protónicas o estabildades de iones de carbonio de estos alcoholes, propiedades que pueden utilizarse indistintamente como descriptores de reactividad sobre el HZSM-5.

Los autores previamente mencionados Gunst y cols., 2019, también realizaron estudios con **zeolitas del tipo ZSM-5** para determinar la influencia del ratio Si/Al en la actividad, selectividad y cinética de la reacción (con un ratio de 15, 25, 40 y 140). La investigación mostró una disminución de la actividad del catalizador por sitio activo con el aumento de la relación Si/Al, sin afectar al perfil de selectividad. La fuerza media de adsorción del

NH_3 en los sitios catalíticos indicó que el aumento de la relación Si/Al da lugar a una adsorción más débil en los sitios ácidos.

A su vez, Gunst y cols., 2017 llevaron a cabo una investigación exhaustiva de la **conversión de tres isómeros de butanol a isómeros de buteno**, a saber, 1-butanol, 2-butanol e isobutanol, sobre una **zeolita H-ZSM-5**. Concretamente, este catalizador era una zeolita NH_4 -ZSM-5 con un ratio de Si/Al de 25. Eligieron este catalizador por su alta estabilidad y actividad, basándose en estudios previos realizados, como por ejemplo el que llevaron a cabo Varvarin y cols., 2013. Asimismo, El mismo modelo de catalizador fue utilizado por John y cols., 2015 para la deshidratación del 1-butanol, permitiendo así una comparación directa con los resultados teóricos obtenidos en ambos estudios para la deshidratación del butanol.

Entre las conclusiones más relevantes, destaca que, independientemente del isómero de butanol utilizado, se observan altas selectividades hacia los butenos en condiciones de reacción suaves, obteniendo los mejores resultados para el isobutanol, puesto que no se formó ningún producto secundario. Además, estos investigadores analizaron el efecto del agua en la reacción, la cual no tuvo influencia significativa en la actividad y selectividad. Este hecho ratifica la viabilidad del uso de butanol como molécula plataforma, puesto que el contenido de agua es una de las principales preocupaciones a la hora de utilizar este tipo de corrientes.

Por lo tanto, estos autores expresan que la zeolita H-ZSM-5 muestra un **alto potencial como catalizador para estas reacciones**, ya que presenta una alta actividad y una baja tendencia a la desactivación. Como dato interesante, se obtiene la conversión total del isobutanol a 523K.

Por otro lado, los previamente mencionados autores John y cols., 2015, utilizaron también un sistema catalítico basado en **zeolitas del tipo H-ZSM-5**. Estos indican que la molécula de butanol puede adsorberse tanto en el canal recto como en el canal sinusoidal de la estructura H-ZSM-5. Basándose en estudios teóricos anteriores sobre la fisorción y protonación de alcoholes en H-ZSM-5, estos han demostrado que no existe una preferencia energética por la adsorción de 1-butanol en el canal recto o sinusoidal de la zeolita (Nguyen y cols., 2011).

A su vez, los previamente mencionados Varvarin y cols., 2011, analizaron la deshidratación del butanol a hidrocarburos (incluyendo butenos) sobre zeolitas (**zeolitas ZSM-5, ZSM-11, zeolitas-L y zeolitas-Y**). Los autores concluyeron que todas las zeolitas estudiadas catalizaron eficazmente la transformación de n-butanol en hidrocarburos (incluido el buteno) con un 100% de su conversión a 300-350°C. El

rendimiento de hidrocarburos líquidos sobre H-ZSM-5 y H-ZSM-11 en el poro medio es mayor que sobre zeolitas -L y -Y en poro grande debido a un mayor contenido de sitios ácidos y una estructura porosa adecuada. Según los resultados obtenidos, la H-ZSM-5 es capaz de proporcionar un rendimiento de hidrocarburos del 50-55 % en peso a partir del alcohol gastado con una carga en el catalizador de hasta 20 mmol butanol/(g_{cat}·h).

Por último, Makarova y cols, 1994, mediante su espectroscopia FTIR y sus estudios cinéticos a bajas presiones (menos de 1 kPa) y temperaturas (380-460 K), sugirieron un mecanismo de reacción para las reacciones de deshidratación del 1-butanol con zeolita ZSM-5. En sus estudios de deshidratación observaron la formación tanto de dibutil éter como de buteno. Sus experimentos cinéticos con catalizadores ZSM-5 de diferentes tamaños de cristales (<0,1-20µm) revelaron la ausencia de cualquier limitación de difusión para las moléculas del reactivo y del producto. Su estudio comparativo para la deshidratación de butanol y dibutil éter indicó tasas similares para la **producción de buteno a partir de ambos reactivos**, lo cual indica la buena disposición de este sistema catalítico para la reacción.

En definitiva, una vez analizados los estudios realizados en la literatura en relación al uso de zeolitas como catalizador en la reacción de deshidratación del butanol, se concluye que es una de las **apuestas más atractivas como catalizador para la reacción** debido a los **excelentes resultados** que se han identificado.

3.3. Aluminosilicatos

Unas desventajas que pueden tener las zeolitas son las limitaciones difusionales y la restringida accesibilidad cuando intervienen moléculas grandes (Corma y cols., 1996). Una alternativa a estos sistemas catalíticos son los **aluminosilicatos**. Un aluminosilicato es cualquiera de una gran cantidad de minerales naturales o compuestos artificiales que contienen **alúmina** (Al₂O₃) y **sílice** (SiO₂), y posiblemente también de otros elementos, típicamente un metal alcalino como Na o Ca.

Muchos de los aluminosilicatos naturales son minerales muy comunes, y aunque comparten la misma composición química básica, pueden tener **diferentes propiedades físicas** debido a la forma en que están dispuestos los átomos o las moléculas.

Aunque la síntesis de los primeros materiales mesoporosos a partir de aluminosilicatos estuvo limitada por problemas de estabilidad térmica, en 1992 se produjo un importante avance en el campo de estos catalizadores. En ese año, la compañía Mobil Oil sintetizó una nueva familia de materiales, denominados M41S con una distribución ordenada de

poros, incluyendo materiales hexagonales (MCM-41), cúbicos (MCM-48) y laminares (MCM-50) (**Figura 15**).

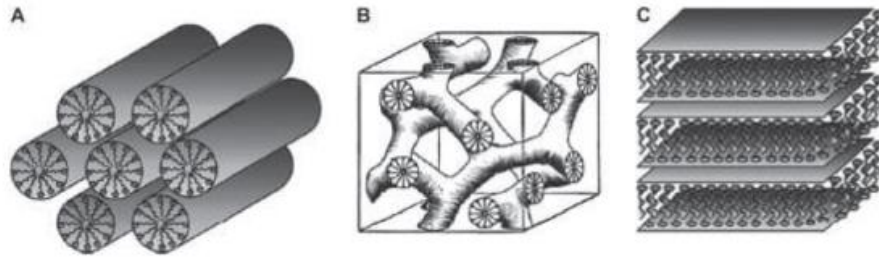


Figura 15. Las estructuras de los materiales de la familia M41S: A) MCM-41, B) MCM-48 y C) MCM-50. Burness LT (Ed), Mesoporous Materials: Properties, Preparation and Applications, (2007), New York, Nova Science Publishers, Inc.)

Estos sólidos mesoporosos ordenados se sintetizaron usando surfactantes como agentes directores de estructura y ofrecen la posibilidad de controlar la relación Si/Al, además de ajustar el tamaño de sus canales en un rango de valores entre 20 y 100 Å (Ulagappan y cols., 1996).

3.3.1. Aluminosilicato mesoporoso MCM-41

De todos los materiales mencionados, el más utilizado es el **MCM-41**, con una estructura hexagonal. Se sintetiza mediante adición de la disolución de un surfactante amónico, CTACL (cloruro de cetiltrimetilamonio)/OH ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3NOH/Cl$) a una disolución ácida de silicato sódico para formar un gel (**Figura 16**) que se mezcla con agua y se calienta a 100°C durante 144 h. Cuando los materiales mesoporosos ácidos se preparan con un metal trivalente, como por ejemplo aluminio, este se añade en forma de $Na_2Al_2O_4$ a la disolución del surfactante.

En la literatura se han descrito muchos métodos sobre la síntesis de MCM-41 mediante diferentes condiciones (Martín-Aranda y Cejka, 2010). Una característica de estos materiales es que sus paredes no presentan orden a corta distancia, y que sus propiedades se asemejan más a las de una sílice-alúmina amorfa que a las de una zeolita, teniendo, en consecuencia, menor acidez en comparación con la de las zeolitas.

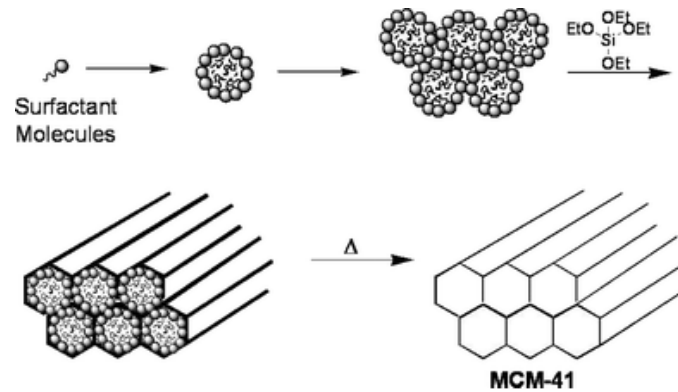


Figura 16. Síntesis del material mesoporoso MCM-41.

Estos materiales mesoporosos tienen importancia en reacciones entre **moléculas voluminosas** como, por ejemplo, en condensaciones de Friedländer (Durán-Valle y cols., 2012), condensaciones de Michael (Calvino-Casilda y cols., 2009), isomerización de olefinas (Hartmann y cols., 1996), oligomerización (Ulagappan y Rao, 1996), epoxidación de olefinas (Antonelli y Ying, 1995) y formación de acetales (Pérez-Mayoral y cols., 2009) y de alquilglucósidos (Abe y cols., 1995). Recientemente los materiales mesoporosos también se han usado para la liberación controlada de fármacos (Doi y cols., 1996), ya que las redes de puentes siloxanos y grupos silanoles libres, les confieren propiedades adecuadas para albergar moléculas huésped.

3.3.2. Materiales SBA (Santa Barbara Amorphous)

Los materiales de tipo **SBA** se sintetizan mediante una **ruta ácida** (Tanev y Pinnavaia, 1995), destacando los llamados SBA-1 y SBA-3, de estructura análoga al MCM-41, y SBA-15, de estructura hexagonal plana (Huo y cols., 1996).

Entre estos materiales destaca la **estructura hexagonal en dos dimensiones denominada SBA-15**, que posee un elevado ordenamiento de grandes canales mesoporosos uniformes (de hasta 500 Å) con paredes mesoporosas (típicamente entre 30 y 90 Å) que los hace térmica e hidrotérmicamente más estables respecto a los materiales M41S. Éstas tienen áreas superficiales en el rango de 400 y 900 m²/g y poros con forma cilíndrica y el diámetro uniforme; el tamaño de sus poros es de entre 3 y 4 nm hasta 30 nm (Cattaneo y cols., 2016). Una de las ventajas de estas paredes gruesas estriba en la posibilidad de incorporar núcleos estables de cristales del óxido metálico constituyente en las mismas.

La **síntesis** de estructuras de tipo SBA-15 se lleva a cabo en medio ácido (pH≈1) empleando como agente director los copolímeros tribloque de Pluronic. El tamaño de poro y el grosor de las paredes del material pueden variarse en función de la temperatura de síntesis (entre 35 y 140 °C) y durante 11 a 72 horas. Tras la reacción, el agente

director de la estructura se puede recuperar mediante extracción con disolventes o por eliminación por calcinación (Stucky y cols., 1998). Además, la estructura SBA-15 presenta microporos que conectan los canales mesoporosos entre sí de forma aleatoria (Van Grieken y cols., 2003). Como resultado de esta doble porosidad, los canales no presentan una superficie uniforme, sino más bien una superficie de textura irregular, tal y como se muestra en la **Figura 17** (Yang y cols., 2003).

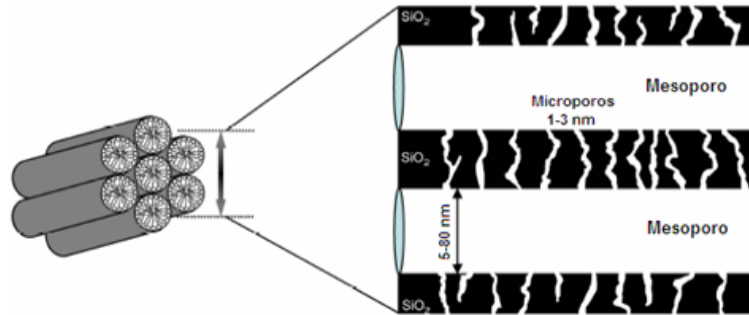


Figura 17. Canales meso y microporosos existentes en silicatos con estructura de tipo SBA-15
Fuente: (Yang y cols., 2003).

A diferencia del MCM-41, la estructura SBA-15 se sintetiza en **medio ácido** en presencia de surfactantes no iónicos tipo Pluronic 123. En un primer paso, tiene lugar la organización de las moléculas de surfactante formando micelas. En segundo lugar, las micelas se agrupan formando cilindros o rodillos. Seguidamente, tiene lugar la formación de las diferentes capas de silicatos alrededor de la interfase de la micela y, por último, se producen una serie de reacciones de condensación y polimerización de las especies de silicio sobre la interfase de los cilindros, originando una estructura de iones silicato-surfactante hexagonal (**Figura 18**).

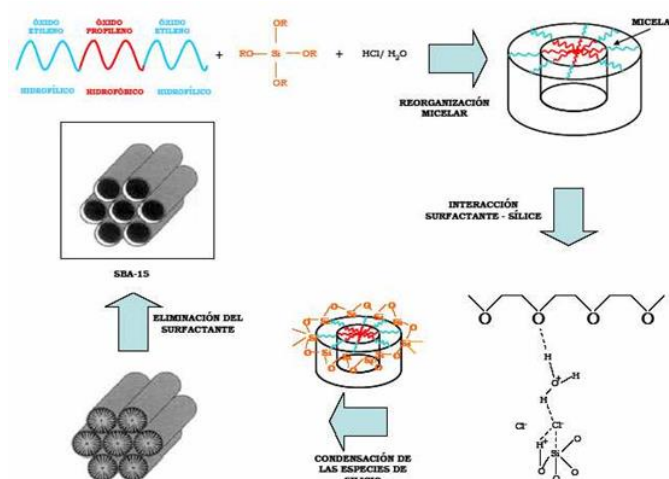


Figura 18. Esquema del mecanismo de síntesis de un silicato mesoporoso SBA-15 (Yang y cols., 2003).

Aunque la estructura SBA-15 es simétricamente equivalente a la de MCM-41, existen **diferencias** entre ambos materiales:

- ✓ El SBA-15 tiene **mayor estabilidad térmica e hidrotérmica**, ya que el grosor de la pared es mayor que la del silicato MCM-41.
- ✓ El **tamaño de poro** del SBA-15 puede aumentarse hasta los 300 Å siendo muy superior al tamaño de los materiales MCM-41.

No obstante, la principal diferencia entre ambas estructuras radica en la presencia de microporos que conectan los canales mesoporosos entre sí de forma aleatoria en el SBA-15. Además, como resultado de esta doble porosidad, los canales presentan una superficie irregular. La presencia de esta microporosidad puede tener interesantes implicaciones en la difusión de reactivos y productos en procesos catalíticos.

Existen **múltiples estudios** en la bibliografía que analizan los sistemas catalíticos que contienen alúmina, silicatos y aluminosilicatos para la reacción de deshidratación del butanol. Los autores West y cols., 2009, analizaron las propiedades de varios sistemas catalíticos (entre ellos un catalizador SiAl) para la deshidratación del butanol en butenos en ambiente que contienen concentraciones altas de agua. Estos concluyeron que los **aluminosilicatos eran apropiados** para ser utilizados como catalizador en la reacción estudiada, añadiendo que mostraban una mayor actividad tras el tratamiento con agua líquida, debido a la formación de sitios de ácido de Brønsted.

A su vez, los autores previamente mencionados de Reviere y cols., 2020, también analizaron las propiedades del **sistema catalítico γ -Al₂O₃** para la reacción estudiada en el presente trabajo. La γ -Al₂O₃ es la más importante de los catalizadores utilizados en la industria, debido a su estabilidad térmica, su bajo coste y su superficie específica relativamente alta (Osman y cols., 2012). Los autores concluyeron que tanto la HZSM-5 como la γ -Al₂O₃ son activas. La HZSM-5 es un catalizador más activo para la reacción de deshidratación, pero a diferencia de la γ -Al₂O₃, también cataliza reacciones secundarias.

Para el caso del catalizador **γ -Al₂O₃ no se producen reacciones secundarias** y la reactividad del 1-butanol y el etanol es similar, además de ser más adecuado para procesar mezclas que la HZSM-5.

Por otro lado, Jeong y cols., 2012, utilizaron **materiales aluminosilicatos mesoporosos sintetizados a partir de ferrierita comercial y catalizadores MCM-41** para la reacción de deshidratación de butanol. Se compararon ambos sistemas catalíticos, obteniendo grandes resultados en ambos. Se concluyó que ambos

catalizadores podrían ser sistemas catalíticos considerablemente atractivos para esta reacción.

Los autores Khan y cols., 2015, también investigaron **las propiedades del catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reacción de deshidratación del butanol bajo condiciones atmosféricas e isotérmicas llevado a cabo en un reactor de microcanales revestidos**. Aunque la investigación se centrara en la influencia del mencionado reactor, los resultados obtenidos con este catalizador fueron excelentes, siendo uno de los sistemas catalíticos más utilizados en la literatura.

Por otro lado, los autores previamente mencionados Choi y cols., 2013, estudiaron la reacción de deshidratación del butanol sobre un catalizador **$\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2/\text{MCM-41}$** preparado mediante deposición de capas atómicas en fase líquida. Estos realizaron diferentes pruebas variando el porcentaje en peso de los óxidos de vanadio y titanio, llegando a obtener **excelentes resultados de conversión y selectividad hacia el buteno**.

A su vez, Haishi y cols., 2011 llevaron a cabo las reacciones de deshidratación del etanol, 1-propanol, 2-propanol y butanol sobre un catalizador mesoporoso de sílice MCM-41. En sus conclusiones destacaron que el catalizador de sílice mesoporoso MCM-41 con Al mostró una excelente actividad catalítica para la deshidratación de alcoholes inferiores hacia las olefinas correspondientes; es decir, las velocidades de reacción fueron muy altas, además de la actividad catalítica, estabilidad y selectividad.

Por otro lado, los autores Pan y cols., 2013, analizaron la reacción de deshidratación de alcoholes sobre un **catalizador de sílice Zr-KIT-6**, utilizando 3 diferentes ratios de Si/Zr (100, 40 y 20). Este tipo de material es una alternativa a los materiales de sílice MCM-41, debido a su estructura de poro tipo *1a3d*, permitiendo así una mayor accesibilidad a los poros para sustratos más voluminosos (Kim y cols., 2005). Los resultados obtenidos demostraron que los materiales Zr-KIT-6 son catalizadores ácidos que muestran una alta actividad, selectividad y durabilidad que podrían ser potencialmente empleados en la deshidratación de alcoholes.

Por último, los previamente mencionados autores Wu y cols., 2019, analizaron la reacción de deshidratación del butanol sobre un catalizador $\text{Zn-Mn-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y únicamente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. **El rendimiento catalítico de $\text{Zn-Mn-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue mucho mejor que el de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$** . La alta de conversión del butanol y la selectividad de los butenos indicaron que el $\text{Zn-Mn-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentaba una excelente actividad a baja temperatura. Esto se debe a los óxidos de zinc, manganeso y cobalto, puesto que estos exhiben una alta actividad en las reacciones de deshidratación de alcoholes, tal y como

lo manifestaron López-Pedrajas y cols., 2018, en su investigación. La temperatura de reacción y el WHSV se optimizaron mediante RSM (*Response Surface Methodology*), y, en las condiciones óptimas, (375°C y un WHSV de 1,67h⁻¹), la selectividad total del buteno alcanzó el 90%, y la tasa de conversión del butanol llegó al 100%, que fueron un 10% y un 6% superiores a los obtenidos utilizando γ -Al₂O₃ sin modificar.

Como conclusión general, los **sistemas catalíticos basados en aluminosilicatos** han mostrado en los últimos años **excelentes resultados en la reacción de deshidratación del butanol a butenos**. No obstante, se observan mejores resultados y un mayor número de casos estudiados **cuando la reacción es llevada a cabo sobre zeolitas**.

3.4. Heteropoliácidos (polioxometalatos)

Los **polioxometalatos (POMs)**, son compuestos polinucleares formados por un heteropolianión que está constituido por oxígeno y un metal de transición. Presentan una **gran variedad de tamaño, composición y forma**. Estos se clasifican en dos categorías: isopolioxometalatos (también denominados homopolioxometalatos), constituidos por oxígeno y un solo metal, como los de estructura Lindqvist [Nb₆O₁₉]⁸⁻; y heteropolioxometalatos, como aquellos basados en la estructura primaria de Keggin [XM₁₂O₄₀]³⁻, que contienen un átomo diferente (Palermo, 2012). Estos últimos son los de mayor aplicación, especialmente en la catálisis ácida y redox.

En la **fórmula general** del heteropolianión Keggin, X representa al heteroátomo, generalmente un elemento de un grupo principal (B³⁺, Si⁴⁺, Ge⁵⁺, P⁵⁺, As⁵⁺) o un metal de transición (Cu, Fe, Co, etc. con diferentes estados de oxidación). M son los átomos periféricos, principalmente son usados Mo⁶⁺ y W⁶⁺ y el factor m=8-n, siendo n la valencia de X. La estructura básica (**Figura 19**) de este heteropolianión consiste en un tetraedro XO₄ rodeado por una red compacta de doce octaedros MO₆. Estos octaedros están organizados en cuatro grupos M₃O₁₃, formados por tres de esos octaedros fusionados por las aristas, con un vértice en común, que es también el vértice del tetraedro central (Blakemore y cols., 1999). O_a, O_b, O_c y O_d son los diferentes tipos de átomos de oxígeno en el tetraedro.

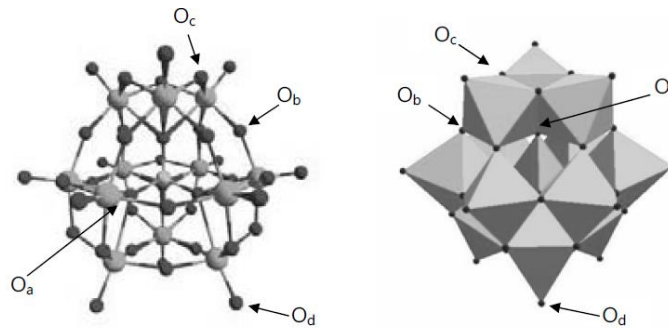


Figura 19. Estructura del heteropolianión Keggin. Fuente: Palermo, 2012.

Los POMs poseen tres tipos de estructura: la **primaria**, que consiste en la estructura Keggin antes mencionada; la **secundaria**, que consiste en los arreglos tridimensionales en que se agrupan los clusters formando celdas unitarias; y la terciaria que es una organización condensada de la estructura secundaria que incluye el agua de cristalización para formar partículas sólidas. La **estructura terciaria** es la encargada de las propiedades estructurales tales como el tamaño de poro y el área superficial.

Respecto a las propiedades de los POMs de Keggin, se destacan su **gran tamaño** (10-12 Å), **peso molecular alto** (1.000-10.000 g/mol) y **carga iónica elevada**. Son electrolitos fuertes, térmicamente estables en aire y poseen volatilidad baja, en determinadas condiciones de reacción. Otra característica de los POMs es que presentan una estructura molecular similar tanto en fase sólida como líquida y sus formas ácidas se disuelven con facilidad en agua y solventes polares. Por otro lado, su síntesis es sencilla y de bajo costo. A continuación, se especifica alguna de las propiedades más relevantes (Palermo, 2012).

3.4.1. Acidez

Los **heteropoliácidos (HPAs) son los ácidos que forman los heteropolianiones cuando se conjugan con protones**, los cuales presentan una baja densidad de carga sobre la superficie de las moléculas esféricas, debido a que la carga negativa del constituyen. De esta manera, la carga negativa no se encuentra completamente sobre la superficie externa del anión. A causa de esta deslocalización de la carga, el heteropolianión presenta una acidez Brønsted relativamente alta, cien veces mayor que el ácido sulfúrico cuando se aplica sólido o en medio no acuoso y mayor que la de los sólidos ácidos clásicos, como alúminas, sílices y zeolitas (Sharma y cols., 1999).

3.4.2. Propiedades redox

Los POMs formados con los primeros metales de transición (V, Nb, Mo, W) en su estado de oxidación más alto, sin electrones d (configuración d^0), son **resistentes a la**

oxidación. Otra propiedad que le confieren estos orbitales d^0 es la facilidad de reducción, que ocurre de manera reversible. Los heteropolianiones Keggin pueden aceptar un número significativo de electrones sin descomponerse, pudiéndose aislar el compuesto reducido en algunos casos.

En cuanto a sus **aplicaciones**, los POMs son estudiados en varias áreas, en medicina por ejemplo son utilizados como agentes antitumorales y antivirales y un campo donde su crecimiento sigue en alza, es la catálisis. La capacidad de los POMs como catalizadores se debe a su habilidad para donar y aceptar electrones, y a su estabilidad en un amplio rango de condiciones de reacción. Son interesantes económica y ambientalmente, tanto a nivel académico como industrial, empleándoselos junto a agentes oxidantes permitidos por la Química Verde, como son oxígeno molecular y peróxido de hidrógeno (Khodaei y cols., 2007).

Existen **múltiples estudios** en la bibliografía que analizan los sistemas catalíticos que contienen HPAs para la reacción de deshidratación del butanol. Micek-Inicka y cols., 2021, utilizaron **HPA tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$) del tipo Keggin soportados sobre TiO_2 polimorfo** como catalizador para la reacción de deshidratación del butanol. Estos tipos de óxidos (los cuales son materiales fotocatalíticos de renombre) (SrO_2 , ZrO_2 y TiO_2) son bastantes comunes como soportes en estos procesos (Pomilla y cols., 2020). Aunque la propia investigación se centre en la influencia del soporte TiO_2 en la reacción, los resultados obtenidos utilizando los HPAs fueron excelentes.

Por otro lado, Kella y cols., 2021, estudiaron la influencia de utilizar **diferentes HPAs (ácido fosfotúngstico (PTA), ácido silicotúngstico (STA), ácido fosfomolibdico (PMA) y ácido silicomolibdico (SMA)) soportados sobre sílice** para la reacción de deshidratación del butanol en un flujo continuo y de flujo discontinuo y de funcionamiento isotérmico en un reactor de lecho fijo a diferentes temperaturas y WHSV. Los resultados de la caracterización detallada indicaron que el aumento de la carga de HPA sobre el soporte de sílice disminuye el área superficial específica y aumenta la fuerza de la acidez y la relación ácido B/L. Además, la selectividad a butenos se incrementó a temperaturas altas. La baja WHSV mejoró la conversión del butanol, la selectividad de los butenos y la isomerización del 1-buteno debido al aumento del tiempo de contacto. Se obtuvo una selectividad del 99,8% de buteno a 673K.

Siguiendo con esta línea, García-Bosch, 2019, estudió la posibilidad de utilizar catalizadores **HPAs (PTA y STA) soportados sobre dos tipos de soportes carbonosos (carbón activo amorfo y grafito de alta superficie cristalino)** para la deshidratación de alcoholes, entre los que se encontraba el butanol. Esta autora expone conclusiones

interesantes: En primer lugar, la deshidratación de butanol (intramolecular) a butenos se favorecía a **temperaturas altas** (la intermolecular se expondrá en el siguiente subapartado), siendo la temperatura óptima a 225°C; y, en segundo lugar, estos catalizadores polioxometalatos producían **actividades catalíticas para la transformación del butanol superiores** a las que presentan las zeolitas comerciales.

Por último, existen múltiples estudios llevados a cabo para reacciones químicas de deshidratación de butanol para dar dibutil éter en la bibliografía. No obstante, estos se expondrán en el **Subapartado 3.5: “Deshidratación intermolecular de butanol: dibutil éter”**.

En definitiva, se concluye que los HPAs son una alternativa interesante para utilizarse como catalizadores en la reacción de deshidratación del butanol en butenos a las zeolitas y aluminosilicatos, debido a **su acidez y propiedades redox**.

3.5. Deshidratación intermolecular de butanol: dibutil éter

Además de lo mencionado en el subapartado 3.1 del presente trabajo, el butanol también puede deshidratarse de forma intermolecular, produciendo **dibutil éter**. Esto depende de cómo se favorece el mecanismo de reacción de ambos procesos catalíticos (**Figura 20**). Para ello, se debe tener en cuenta la **energía de activación** necesario para una de las posibles deshidrataciones (García-Bosch, 2019). La energía de activación correspondiente a la reacción intramolecular es más alta que la de la reacción intermolecular, por lo que la temperatura y la fortaleza ácida favorecen aquella que requiere mayor energía de activación (intramolecular). Es por ello que la deshidratación intramolecular viene catalizada por ácidos.

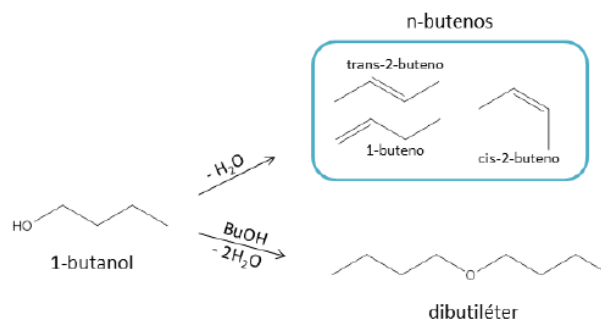


Figura 20. Esquema general de reacción de la deshidratación del 1-butanol. Fuente: García-Bosch, 2019.

En cuanto a los catalizadores que se vienen utilizando para esta deshidratación concreta, destacando dos tipos. Por un lado, se encuentran las **resinas de intercambio catiónico** denominadas **Amberlitas**, las cuales son selectivas en la formación de dibutil

éter (Pérez y cols., 2014). Las resinas de intercambio iónico tienen ciertas ventajas inherentes sobre los catalizadores ácidos y básicos convencionales. Su insolubilidad las hace compatibles con el medio ambiente, ya que el ciclo de carga/regeneración/recarga permite utilizarlas durante muchos años. Al final de la reacción, la resina puede separarse cuantitativamente por filtración y reciclarse (Bahrami y cols., 2013).

No obstante, la **selectividad a dibutil éter** no sólo viene dada por el tipo de catalizador, sino también por la temperatura de reacción; observándose una disminución de la selectividad al dibutil éter al aumentar la temperatura de reacción por encima de los 200°C (Choi y cols., 2013). Esto es lógico por lo que se ha manifestado en varios párrafos anteriores respecto a la energía de activación, siendo favorecida la deshidratación intramolecular a temperaturas altas.

Por otro lado, se encuentran los **polioxometalatos (POMs)**. Tal y como se ha expresado en el apartado anterior, estos aparecen en la literatura tanto para la deshidratación intramolecular como intermolecular del butanol, formando dibutil éter y pudiendo trabajar a temperaturas de unos 200°C con selectividades cercanas al 100% (Park y cols., 2013).

No obstante, se realizará a continuación un análisis más exhaustivo de los estudios de los catalizadores utilizados para esta reacción.

Existen **múltiples estudios** en la bibliografía que analizan los sistemas catalíticos que contienen Amberlitas y HPAs para la reacción de deshidratación intermolecular del butanol. Los previamente mencionados autores Park y cols., 2013, estudiaron las propiedades de los **HPAs (ácido tungstofosfórico) soportados sobre diferentes soportes de sílice**, con sitios fuertemente ácidos y una estructura mesoporosa, para su uso en la deshidratación de butanol a dibutil éter. Se comparó el efecto del soporte de sílice con poros abiertos 3D respecto a otro soporte de sílice SBA-15 y otro soporte de sílice microporoso. Se obtuvieron excelentes resultados de conversión de butanol a dibutil éter, siendo la mejor combinación catalítica la que formaron el ácido tungstofosfórico y el soporte de sílice con poros abiertos 3D. El transporte de moléculas aumentó con el incremento del tamaño de los poros, a menor longitud de los mismos, y el catalizador con estructura 3D mostró una mayor accesibilidad del butanol.

Por otro lado, los autores Kim y cols., 2012, llevaron a cabo estudios relacionados con la **reacción de deshidratación de butanol a dibutil éter utilizando catalizadores HPA del tipo Keggin**. Para ello, se llevaron a cabo las investigaciones con los cationes metálicos Co^{2+} , B^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} . Estos obtuvieron resultados prometedores, destacando el hecho de que el rendimiento del dibutil éter aumentó con el incremento de la de la fuerza

ácida de los catalizadores. Se concluyó que la fuerza ácida de los catalizadores HPA, que se controló fácilmente cambiando el heteroátomo (Co^{2+} , B^{3+} , Si^{4+} , P^{5+}), desempeñó un papel importante en la reacción de deshidratación.

Además, los previamente mencionados autores Choi y cols., 2011, realizaron una investigación acerca de la utilización catalizadores $\text{H}_3\text{PMo}_{12} - x\text{W}_x\text{O}_{40}$ ($x = 0, 3, 6, 9, 12$) del tipo Keggin y $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18} - x\text{W}_x\text{O}_{62}$ ($x = 0, 3, 9, 15, 18$) del tipo Wells–Dawson en la reacción de deshidratación del butanol a dibutil éter en un reactor discontinuo. Además de dar resultados excelentes, se observó que La fuerza del ácido (temperatura del pico de desorción) aumentó con el incremento del contenido de tungsteno en ambos catalizadores HPA. Estos también concluyeron que las correlaciones entre la temperatura del pico de desorción (lo cual indica la fuerza del ácido) y la actividad catalítica revelaron que la conversión del butanol y el rendimiento del dibutil éter aumentaban con el aumento de la temperatura del pico de desorción (con el aumento de la fuerza del ácido), independientemente de la identidad de los catalizadores HPA. Se concluyó que la fuerza ácida de los catalizadores HPA afectaba de forma dominante afectaba al rendimiento catalítico en la reacción de estudio.

En cuanto a las **resinas de intercambio catiónico**, Pérez-Maciá y cols., 2015, realizaron estudios para analizar el **equilibrio termodinámico de la reacción de deshidratación del butanol a dibutil éter**. Estos experimentos fueron llevados a cabo a 4MPa y en un intervalo de temperatura de 413-463K utilizando una **resina de intercambio iónico Amberlita-70**. Estos autores observaron que la deshidratación intermolecular se favorecía a estas temperaturas, tal y como se ha mencionado anteriormente. Destacan que, debido a la escasa aparición de subproductos y buteno, se podría esperar un buen nivel de conversión del butanol en dibutil éter en los procesos industriales de eterificación.

Por otro lado, los previamente mencionados autores Pérez y cols., 2014, estudiaron la **deshidratación en fase líquida de butanol a dibutil éter sobre resinas de intercambio iónico de diferente morfología (Amberlitas 15, 35, 16, 36, 70, 39, 31, 121, 46, CT482 y Dowex 2, 4 y 8)**, con el fin de discutir la relación entre las propiedades de las resinas y su comportamiento catalítico. Estos concluyeron que estas resinas eran catalizadores adecuados para la reacción de estudio. A su vez, indican que la actividad aumenta con una mayor capacidad ácida (esto se debe a que son resinas sobresulfonadas, lo cual les da más acidez) y con valores medios de volumen de polímero hinchado (0,823-1,245 cm^3/g).

Por último, Pérez-Maciá y cols., 2016 realizaron un estudio cinético de la reacción de la **deshidratación intermolecular del butanol a dibutil éter sobre una resina de intercambio iónico Amberlita 70**. Decidieron trabajar con esta resina, puesto que se consideró la más apropiada para el uso industrial debido a su estabilidad térmica (hasta 463 K), su alta selectividad al dibutil éter y su adecuada actividad, además de querer analizar el posible efecto inhibitor del agua. Se obtuvieron resultados positivos utilizando la Amberlita como catalizador.

En definitiva, se concluye que tanto las resinas de intercambio iónico (Amberlitas) como los catalizadores HPAs son una **alternativa interesante** para utilizarse como catalizadores en la reacción de deshidratación intermolecular del butanol a dibutil éter, debido a la disposición que presentan a temperaturas menores de 200°C, donde se favorece la deshidratación intermolecular del butanol.

4. Conclusiones

Tal y como se expone en el **Apartado 2: “Objetivos”**, el presente trabajo realizado trata sobre los diferentes sistemas catalíticos que tienen utilidad en la reacción de deshidratación intramolecular (para obtener butenos) e intermolecular (para obtener dibutil éter) del butanol, con el fin de que estos productos puedan servir para ser aplicados a nivel industrial.

No obstante, el trabajo no sólo se ha centrado en este aspecto. El primer punto del trabajo ha sido el de realizar un estado del arte de la situación energético global actual y conocer la alta dependencia que hay con los combustibles fósiles (los cuales tienen fecha de caducidad), para la cual una fuente renovable es la **biomasa**. Ésta abarca un gran conjunto heterogéneo de materias orgánicas, tanto por su origen como por su naturaleza, que puede emplearse para obtener energía. Otro concepto de especial relevancia del trabajo es el de **biorrefinería**, que se considera la industria de aprovechamiento de biomasa para su conversión en biocombustibles, energía y bioproductos.

De la biorrefinería se obtienen los denominados **biocombustibles**, una amplia gama de combustibles que derivan de la biomasa. Existen varios biocombustibles, los cuales el **biodiésel** y **bioetanol** son los más utilizados a nivel mundial, siendo Estados Unidos y Brasil los mayores exportadores del mundo. El bioetanol se mezcla (deshidratado) en cantidades variadas con gasolina (por ejemplo, el E85 en Estados Unidos y Brasil). Sin embargo, presenta algunos inconvenientes, como su corrosividad y su alto nivel de octanaje.

Para solucionar estos problemas recientemente ha surgido el interés en el **butanol**, o **biobutanol** cuando éste proviene de una fuente renovable como es la biomasa, pues es una alternativa muy interesante y a tener en cuenta en un futuro como biocombustible, debido a sus **propiedades similares a las de la gasolina**, tales como su baja volatilidad, octanaje similar a la gasolina, menos inflamable, el hecho de no ser corrosivo, etc.

Además de como biocombustible, el biobutanol también puede utilizarse como **molécula plataforma**; es decir, presenta propiedades para ser destinado a la producción de otros productos químicos que actualmente son derivados del petróleo. Entre estos procesos para obtener productos químicos, destaca la reacción de deshidratación intramolecular e intermolecular, donde se obtienen **butenos (1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno) y dibutil éter**, respectivamente. Estos butenos son útiles en la industria de los polímeros o pueden ser oligomerizados en hidrocarburos de

mayor peso molecular, por ejemplo, para la **producción de combustibles para aviones**. El dibutil éter, en cambio, es eficaz para aumentar el **número de octano del combustible** y también para **limitar la emisión de partículas, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno**.

Todas las transformaciones químicas del butanol para obtener diferentes productos químicos de especial interés requieren el uso de catalizadores. Además, como es el caso de la reacción de deshidratación del butanol, se ha estudiado la **catálisis heterogénea**, la cual tanto en fase gaseosa gas-líquido o líquido, sobre un catalizador sólido. Concretamente para esta reacción la **catálisis ácida** cobra especial importancia, la cual se denomina porque la reacción química es catalizada por un catalizador ácido o básico.

Es ahora cuando se analiza el objetivo principal del presente trabajo. Tras hacer una revisión bibliográfica de los sistemas catalíticos que se utilizan en la reacción de deshidratación intramolecular e intermolecular del biobutanol, se desprenden las siguientes conclusiones:

- ✓ Todos los autores que se han encontrado en la literatura que estudian la reacción de estudio utilizan **catalizadores ácidos**, tal y como se expuso en la introducción.
- ✓ Teniendo en cuenta que existen tanto la deshidratación intramolecular como la molecular, se han encontrado dos parámetros clave que influyen en que se favorezca una u otra: **La temperatura de reacción y el tipo de catalizador utilizado**.
- ✓ A temperaturas menores o cercanas a **200°C**, se favorece la reacción de deshidratación **intermolecular** del butanol para dar dibutil éter, mientras que para temperaturas mayores de **200°C** se favorece la deshidratación **intramolecular** de butanol a butenos.
- ✓ Para la deshidratación intramolecular del butanol, se han identificado **3 grupos de catalizadores** que dan resultados interesantes:
 - En primer lugar, se encuentran las **zeolitas**, que son una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto aniónico rígido, con cavidades, canales y poros bien definidos. Este grupo es el más utilizado para la reacción intramolecular, debido a su acidez, estabilidad, selectividad a buteno y alta actividad catalítica. Destacan dentro de este grupo las zeolitas del tipo **ZSM-5**.
 - En segundo lugar, se encuentran los **aluminosilicatos**, que son aquellos compuestos que contienen Al_2O_3 y SiO_2 . No obstante, no se observan tan

buenos resultados como los materiales zeolíticos, además de haberse encontrado un número menor de casos de estudio que utilizaban estos materiales.

- Por último, se encuentran los **polioxometalatos** (POM) y, en concreto, los **heteropoliácidos** (HPA), que son compuestos polinucleares formados por un heteropolianión que está constituido por oxígeno y un metal de transición. Estos son una alternativa a las zeolitas, por su **acidez y propiedades redox**.
- ✓ Para la deshidratación intermolecular del butanol, se han identificado **2 grupos de catalizadores** que dan buenas prestaciones para convertir el butanol en dibutil éter:
 - En primer lugar, se encuentran los **polioxometalatos** (POM) y, en concreto, los **heteropoliácidos** (HPA), que son compuestos polinucleares formados por un heteropolianión que está constituido por oxígeno y un metal de transición. Estos son una alternativa a las zeolitas, por su **acidez y propiedades redox**.
 - En segundo lugar, se encuentran las **resinas de intercambio iónico** y, concretamente, las **Amberlitas** han sido las que mejores resultados han dado.

5. Referencias bibliográficas

- Abe, T.; Taguchi, A.; Iwamoto, M. Non-Silica-Based Mesoporous Materials. 1. Synthesis of Vanadium Oxide-Based Materials. *Chem. Mater.* **1995**, 7,8, 1429-1430.
- Antonelli, D.M.; Ying, J.Y. Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2014-2017.
- Antunes, B.M.; Rodrigues, A.E.; Lin, Z.; Portugal, I.; Silva, C.M. Alkenes oligomerization with resin catalysts. *Fuel Process. Technol.* **2015**, 138,86-99.
- Ávila-Zárraga, J.G.; Cano, S.; Gavilán-García, I. Obtención de alquenos aplicando los principios de la química verde. *Educ. quím. Universidad Nacional Autónoma de México.* **2010**, 21(2), 183-3^o foros. ISSN 0187-891-X.
- Bahrami, K.; Khodaei, M.M.; Naali, F.; Yousefi, B.H. Synthesis of polysubstituted pyridines via reactions of chalcones and malononitrile in alcohols using Amberlite IRA-400 (OH⁻). *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 5293-5298.
- Balat, M., Balat, M. Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen. *Int. J. of Hydrogen Energ.* **2009**, 34, 3589-3603.
- Ball, M. The hydrogen economy- Vision or reality? *Int. J. of Hydrogen Energ.* **2015**, 40, 7903-7919.
- Ballantine, J.A.; Purnell, J.H.; Thomas, J.M. Sheet silicates: broad spectrum catalysts for organic synthesis. *Mol. Catal.* **1984**, 26, 37-56.
- Blakemore, P.R.; Kocienski, P.J.; Morley, A.; Muir, K. A synthesis of hexoxadiene. *J. Chem. Soc. Perkin Transaction.* **1999**, 8, 955-968.
- Bi, J.D.; Guo, X.W.; Liu, M.; Wang, X.S. High effective dehydration of bio-ethanol into ethylene over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts. *Catal. Today.* **2010**, 149, 143-147.
- Calleja-Cortés, A. La importancia de las zeolitas. Universidad de Salamanca. *CT 1*, **2009**, 211-227.
- Calvino-Casilda, V.; Martín-Aranda, R.M.; López-Peinado, A.J. Microwave assisted green synthesis of long-chain 1-alkylimidazoles and medium -chain 1-alkyl-2-methylimidazoles with antiviral properties catalyzed by basic carbons. *Catal. Lett.* **2009**, 129, 281-286.
- Cardona, C.A., Jaramillo, J.J. Análisis de la producción de biobutanol en la fermentación acetobutílica con *Clostridium saccharoperbutylacetonicum*. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* **2011**, 58, 36-45.

- Cattaneo, A.S.; Ferrara, C.; Villa, D.C.; Angioni, S.; Milanese, C.; Capsoni, D.; Grandi, S.; Mustarelli, P.; Allodi, V.; Mariotto, G.; Brutti, S.; Quartarone, E. SBA-15 mesoporous silica highly functionalized with propylsulfonic pendants: a thorough physico-chemical characterization. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 2019, 219-229.
- Cheong, J.L.; Shao, Y.; Tan, S.J.R.; Li, X.; Zhang, Y.; Lee, S.S. Highly Active and Selective Zr/MCF Catalyst for Production of 1,3-Butadiene from Ethanol in a Dual Fixed Bed Reactor System. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, 4, 4887-4894.
- Choi, H.; Bae, J.H.; Kim, D.H.; Park, Y.K.; Jeon, J.K. Butanol Dehydration over V2O5-TiO2/MCM-41 Catalysts Prepared via Liquid Phase Atomic Layer Deposition, *Mater.* **2013**, 6, 1718-1729.
- Choi, J.H.; Kim, J.K.; Park, D.R.; Park, S.; Yi, J.; Song, I.K. Etherification of n-butanol to di-n-butyl Ether over H3PMo12-xWxO40 (x=0, 3, 6, 9, 12) Keggin and H6P2Mo18-xWxO62 (x=0, 3, 9, 15, 18) Wells-Dawson heteropolyacid catalysts. *Catal. Commun.* **2011**, 14, 48-51.
- Chowdhury, R., Ghosh, S., Manna, D., Das, S., Dutta, S., Kleinstueber, S., Sträuber, H., Hassan, M. K., Kuittinen, S., Pappinen, A. Hybridization of sugar-carboxylate-syngas platforms for the production of bio-alcohols from lignocellulosic biomass (LCB) – A state-of-the-art review and recommendations. *Energy Convers. Manage.* **2019**, 200, 112111.
- Clark, J.H. Solid Acids for Green Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 791-797.
- Climent, M.J.; Corma, A.; Iborra, S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chem.* **2014**, 16, 516-547.
- Corma, A.; Grande, M.S.; González-Alfaro, V.; Orchilles, A.V. Cracking Activity and Hydrothermal Stability of MCM-41 and its Comparison with Amorphous Silica-Alumina and a USY Zeolite. *J. Catal.* **1996**, 159, 375-382.
- Costafreda-Mustelier, J.L. Tectosilicatos con características especiales: Las zeolitas naturales. Fundación Gómez Pardo. *Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía. Universidad Politécnica de Madrid.* **2014**.
- Costafreda-Mustelier, J.L.A.; Martín-Sánchez, D.A.; Costafreda-Velázquez, J.L.; Prado-Govea, R.; Iván-Tobón, J.; Álvarez-Gutiérrez, Y.; Bello-Vásquez, L.A.; Vattuone, M.E.; Gargiulo, M.F.; Crosta, S. Las zeolitas naturales de Iberoamérica. Madrid: *Fundación Gómez Pardo*, **2018**.
- Curi, A.; Granda, W.J.V.; Lima, H.M.; Sousa, W.T. Las zeolitas y su aplicación en la descontaminación de efluentes mineros. *Inf. tecnol. v.17 n.6 La Serena* **2006**, 111-118.

- Cyganiuka, A.; Klimkiewicz, R.; Bumajdad, A.; Ilnicka, A.; Lukaszewicz, J. P. Nanostructured composite TiO₂/carbon catalysts of high activity for dehydration of n-butanol. *Mater. Sci. Eng., B*. **2015**, 198, 35–42.
- de Jong, K. P., de Jongh, P. E., & Munnik, P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 6687–6718.
- de Reviere, A.; Gunst, D.; Sabbe, M.; Verbeckmoes, A. Sustainable short-chain olefin production through simultaneous dehydration of mixtures of 1-butanol and ethanol over HZSM-5 and γ -Al₂O₃. *J. Ind. and Eng. Chem.* **2020**, 89, 257-272.
- Demirbas, T., Demirbas, A.H. Bioenergy, green energy. Biomass and biofuels. *Energy Sources Part A*. **2010**, 32, 1067-1075.
- Doi, T.; Miyake, T. Synthesis of a novel mesoporous VPO compound. *Chm. Commun.* **1996**, 14, 1635.
- Durán-Valle, C.J.; Madrigal-Martínez, M.; Martínez-Gallego, M.; Fonseca, I.M.; Matos, I.; Botelho do Rego, A.M. Activated carbon as a catalyst for the synthesis of N-alkylimidazoles and imidazolium ionic liquids. *Catal. Today*. **2012**, 187, 108-114.
- García-Bosch, N. Catalizadores ácidos basados en poloxometalatos aplicados en transformaciones de derivados de la biomasa. Programa de Doctorado en Ciencias. *Universidad Nacional de Educación a Distancia (U.N.E.D.)* Madrid, junio de **2019**.
- Gates, B.C., Handbook of Heterogeneous Catalysis. *Wiley-VCH*. **2008**, 278-285.
- Gunst, D.; Alexopoulos, K.; Van der Borght, K.; John, M.; Galvita, V.; Reyniers, M.F.; Verberckmoes, A. Study of butanol conversion to butenes over H-ZSM-5: Effect of chemical structure on activity, selectivity and reaction pathways. *App. Catal. A: Gen.* **2017**, 539, 1-12.
- Gunst, D.; Sabbe, M.; Reyniers, M.F.; Verbeckmoes, A. Study of n-butanol conversion to butenes: Effect of Si/Al ratio on activity, selectivity and kinetics. *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, 582, 117101.
- Haishi, T.; Kasai, K.; Iwamoto, M. Fast and Quantitative Dehydration of Lower Alcohols to Corresponding Olefins on Mesoporous Silica Catalyst. *Chem. Lett.* **2011**, 40, 614-616.
- Hartmann, M.; Pöpl, A.; Kevan, L. Ethylene Dimerization and Butene Isomerization in Nickel-Containing MCM-41 and AlMCM-41 Mesoporous Molecular Sieves: An Electron Spin Resonance and Gas Chromatography Study. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9906-9910.
- Hassan, M.H., Kalam, M.A. An overview of biofuel as a renewable energy source: development and challenges. *Procedia Eng.* **2013**, 56, 39-53.

- Hong, E.; Sim, H.I.; Shin, C.H. The effect of Bronsted acidity of WO₃/ZrO₂ catalysts in dehydration reactions of C₃ and C₄ alcohols. *Chem. Eng. J.* **2016**, 292, 156-162.
- Huo, Q.; Margolese, D.I.; Stucky, G.D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 5, 1147-1160.
- Ibrahim, M.F., Ramli, N., Bahrin, E. K., Abd-Aziz, S. Cellulosic biobutanol by Clostridia: Challenges and improvements. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, 79, 1241-1254.
- IEA Bioenergy: T42: 2009:01. Biorefineries: adding value to the sustainable utilisation of biomass. Agencia Internacional de la Energía. Enlace: <http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Task-42-Booklet.pdf>. Consultado el día 19 de marzo de 2022.
- International Zeolite Association: Structural Databases. (Accedido el 20 de Agosto de 2022). <http://www.iza-structure.org/databases/>
- Isikgor, F.H.; Becer, C.R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.* **2015**, 6, 4497.
- Jeong, S.; Kim, H.; Bae, J.H.; Kim, D.H.; Peden, C.H.F.; Park, Y.K.; Jeon, J.K. Synthesis of butenes through 2-butanol dehydration over mesoporous materials produced from ferrierite. *Catal. Today.* **2012**, 185, 191-197.
- Jiménez-Cedillo, M.J. Caracterización de minerales zeolíticos mexicanos. *Universidad Autónoma del Estado de México*, **2004**.
- John, M.; Alexopoulos, K.; Reyniers, M.F.; Marin, G.B. Mechanistic insights into the formation of butene isomers from 1-butanol in H-ZSM-5: DFT based microkinetic modelling. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7.
- John, M.; Alexopoulos, K.; Reyniers, M.F.; Marin, G.B. Reaction path analysis for 1-butanol dehydration in H-ZSM-5 zeolite: Ab initio and microkinetic modelling. *J. Catal.* **2015**, 330, 28-45.
- Kella, T.; Vennathan, A.A.; Dutta, S.; Mal, S.S.; Shee, D. Selective dehydration of 1-butanol to butenes over silica supported heteropolyacid catalysts: Mechanistic aspect. *Mol. Catal.* **2021**, 516, 111975.
- Khan, Y.; Marin, M.; Karinen, R.; Lehtonen, J.; Kanervo, J. 1-Butanol dehydration on microchannel reactor: Kinetics and reactor modelling. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, 137, 740-751.
- Khodaei, M.M.; Bahrami, K.; Khedri, M. The efficient and chemoselective MoO₃-catalyzed oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with H₂O₂. *Can. J. Chem.* **2007**, 85, 7-11.

- Kim, Y.T.; Chada, J.P.; Xu, Z.R.; Pagan-Torres, Y.J.; Rosenfeld, D.C.; Winniford, W.L.; Schmidt, E.; Huber, G.W. Low-temperature oligomerization of 1-butene with H-ferrierite. *J. Catal.* **2015**, 323, 33–44.
- Kim, J.K.; Choi, J.H.; Song, J.H.; Yi, J.; Song, I.K. Etherification of n-butanol to di-n-butyl ether over HnXW12O40 (X= Co²⁺, B³⁺, Si⁴⁺ and P⁵⁺) Keggin heteropolyacid catalysts. *Catal. Commun.* **2012**, 27, 5-8.
- Kim, T.W.; Kleitz, F.; Paul, B.; Ryoo, R. MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: Facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7601-7610.
- Kujawska, A., Kujawski, J., Bryjak, M., Kujawski, W. ABE fermentation products recovery methods-A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, 48, 648-661.
- Lashdaf, M.; Krause, A.O.I.; Lindblad, M.; Tiitta, M.; Venäläinen, T. Behaviour of palladium and ruthenium catalysts on alumina and silica prepared by gas and liquid phase deposition in cinnamaldehyde hydrogenation. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 241, 65-75.
- Laurino, C.; Palmieri, B. Zeolite: “the magic stone”; main nutritional, environmental, experimental and clinical fields of application. *Nutr. Hosp.* **2015**, 32(2), 573-581. ISSN 0212-1611.
- López-Pedrajas, S.; Estévez, R.; Schnee, J.; Gaigneaux, E.M.; Luna, D.; Bautista, F.M. Study of the gas-phase glycerol oxidehydration on systems based on transition metals (Co, Fe, V) and aluminium phosphate. *Mol. Catal.* **2018**, 455, 68-77.
- Malarova, M.A.; Paukshtis, E.A.; Thomas, J.M.; Williams, C.; Zamaraev, K.I. Dehydration of n-Butanol on Zeolite H-ZSM-5 and Amorphous Aluminosilicate: Detailed Mechanistic Study and the Effect of Pore Confinement. *J. Catal.* **1994**, 149, 36-51.
- Manual sobre las biorrefinerías en España. Ministerio para la Transición Ecológica y Reto Demográfico. Gobierno de España. Febrero de **2017**.
- Martín-Aranda, R.M.; Cejka, J. Recent Advances in Catalysis Over Mesoporous Molecular Sieves. *Top. Catal.* **2010**, 53, 141-153.
- Micek-Ilnicka, A.; Ogrodowicz, N.; Filek, U.; Kusior, A. The role of TiO₂ polymorphs as support for the Keggin-type tungstophosphoric heteropolyacid as catalysts for n-butanol dehydration. *Catal. Today.* **2021**, 380, 84-92.
- Naik, S.N., Vaibhav V. G., Prasant K. R., Ajay K. D. Production of first- and second-generation biofuels: a comprehensive review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, 14, 578-597.

- Nguyen, C.M.; Reyniers, M.F.; Marin, G.B. Theoretical Study of the Adsorption of the Butanol Isomers in H-ZSM-5. *J. Phys. Chem. C*. **2011**, 115, 8658-8669.
- Nores-Pondal, F.J. Tesis Doctoral: Propiedades de materiales para el conjunto membrana/electrodo de pilas de combustión PEM, *Universidad Nacional de General de San Martín*, **2009**.
- Osman, A.I.; Abu-Dahrieh, J.K.; Rooney, D.W.; Halawy, S.A.; Mohamed, M.A.; Abdelkader, A. Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Appl. Catal., B*. **2012**, 127, 307-315.
- Palermo, V. Síntesis y caracterización de Heteropoliácidos constituyendo materiales híbridos para su aplicación como catalizadores en la oxidación ecocompatible de sulfuros. Tesis Doctoral. *Facultad de Ciencias Exactas. Departamento de Química. Universidad Nacional de la Plata, Argentina*. **2012**.
- Palla, V. C. S.; Shee, D.; Maity, S. K., Conversion of n- butanol to gasoline range hydrocarbons, butylenes and aromatics. *Appl. Catal. A: Gen*. **2016**, 526, 28-36.
- Pan, Q.; Ramanathan, A.; Snavelly, W.K.; Chaudhari, R.V.; Subramaniam, B. Synthesis and Dehydration Activity of Novel Lewis Acidic Ordered Mesoporous Silicate: Zr-KIT-6. *Ind. Eng. Chem Res*. **2013**. 52, 15481-15487.
- Park, D.S.; Yun, D.; Choi, Y.; Kim, T.Y.; Oh, S.; Cho, J.H.; Yi, J. Effect of 3D open-pores on the dehydration of n-butanol to di-n-butyl ether (DNBE) over a supported heteropolyacid catalyst. *Chem. Eng. J*. **2013**, 228, 889-895.
- Pérez, M.A.; Bringué, R.; Iborra, M.; Tejero, J.; Cunill, F. Ion exchange resins as catalysts for the liquid-phase dehydration of 1-butanol to di-n-butyl ether. *Appl. Catal. A: Gen*. **2014**, 482, 38-48.
- Pérez-Maciá, M.A.; Bringué, R.; Iborra, M.; Tejero, J.; Cunill, F. Thermodynamic equilibrium for the dehydration of 1-butanol to di-n-butyl ether. *Chem. Eng. Res. Des*. **2015**, 102, 186-195.
- Pérez-Maciá, M.A.; Bringué, R.; Iborra, M.; Tejero, J.; Cunill, F. Kinetic Study of 1-Butanol Dehydration to Di-n-butyl Ether over Amberlyst 70. *AIChE J*. **2016**, 62 3-194.
- Pérez-Mayoral. E.; Martín-Aranda, R.M.; López-Peinado, A.J.; Ballesteros, P.; Zukal, A.; Cejka, J. Green Synthesis of Acetals/Ketals: Efficient Solvent-Free Process for the Carbonyl/Hydroxyl Group Protection Catalyzed by SBA-15 Materials. *Top. Catal*. **2009**, 52, 148-152.
- Pomilla, F.R.; Farnaz, F.; García-López, E.I.; Marci, G.; Mahjoub, A.R.; Kritsov, I.; Liotta, L.F.; Palmisano, L. Keggin heteropolyacid on BN and C₃N₄: Comparison between catalytic and photocatalytic alcohol dehydration. *Mater. Sci. Semicond. Process*. **2020**, 112. Doi: 10.1016/j.mssp.2020.104987.

- Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources – Analysis of the final compromise text with a view to agreement, accessed **19 February 2022**. https://www.consilium.europa.eu/register/en/content/out/?amp;typ=ENTRY&i=LD&DOC_ID=ST-10308-2018-INIT.
- Robak, K., Balcerek, M. Review of Second-Generation Bioethanol Production from Residual Biomass. *Food Technol. Biotechnol.* **2018**, 56 (2), 174-187.
- Rodríguez-Gregorich, A.; Ramos-Sánchez, L.B. Catálisis Heterogénea: Preparación de catalizadores sólidos (Parte I). *Tecnología Química*, versión online ISSN 2224-6185. **2011** Vol. 31 no.2.
- Roig, G.; Burguillo-Muñoz, F.J. Capítulo 24 Catálisis del libro Físicoquímica para Farmacia y Biología, editado por Masson-Salvat Medicina. **1992**, 637-681.
- Romero Salvador, A. Aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles. *R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat.* **2010**, Vol. 104, Nº 2, 331-345.
- Saha, K., Maheswari, U. R., Sikder, J., Chakraborty, S., da Silva, S. S., dos Santos, J.C. Membranes as a tool to support biorefineries: Applications in enzymatic hydrolysis, fermentation and dehydration for bioethanol production. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, 74, 873-890.
- Salcedo-Rivera, V.E. Estudio de las propiedades físicas de zeolita natural de tipo clinoptilolita para reemplazo parcial del cemento portland. Trabajo de tesis. *Facultad de Ingeniería Civil y Mecánica. Universidad Técnica de Ambato, Ecuador.* Enero **2021**.
- Shah, Y.R., Sen, D.J. Bioalcohol as green energy. *Int. J. Cur. Sci. Res.* **2011**, 1(2), 57-62.
- Sharma, N.; Gupta, R.; Kumar, M.; Gupta R.R. Synthesis of fluorophenothiazines via Smiles rearrangement and their conversion into sulfones. *J. Fluorine Chem.* **1999**, 98, 153-157.
- Shen, Y., Yoshikawa, K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis-a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, 21, 371-392.
- Stucky, G.D.; Zhao, D.; Yang, P.; Lukens, W.; Melosh, N.; Chmelka, B.F. Using the organic-inorganic interface to define pore and macroscale structure. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 117,1.
- Sun, D.; Li, Y.; Yang C.; Su, Y.; Yamada, Y.; Sato, S. Production of 1,3-butadiene from biomass-derived C4 alcohols. *Fuel Process. Technol.* **2020**, 197, 106193.

- Sun, H.; Blass, S.; Michor, E.; Schmidt, L. Autothermal reforming of butanol to butenes in a staged millisecond reactor: Effect of catalysts and isomers. *App. Catal. A: Gen.* **2012**, 445, 35-41.
- Tanabe, K.; Hölderich, W.F. Industrial application of solid acid-base catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, 181, 399-434.
- Tanev, T.; Pinnavaia, T.J. Access in Nanoporous Materials, Eds.: T. J. Pinnavaia, M. F. Thorpe, Plenum Press, New York. **1995**.
- Tema 5: Catálisis Heterogénea y Cinética Electrónica Química Física III. Departament de Química Física. Universitat de Valencia.
- Ulagappan, N.; Rao, C.N.R. Mesoporous phases based on Sn O₂ and TiO₂. *Chem. Commun.* **1996**, 14, 1685-1686.
- Ulagappan, N.; Neeraj, Raju, B.V.N.; Rao, C.N.R. Preparation of lamellar and hexagonal forms of mesoporous silica and zirconia by the neutral amine route: lamellar-hexagonal transformation in the solid state. *Chem. Commun.* **1996**, 19.
- Valdés, H.; García-Eleno, M.A.; Canseco-Gonzalez, D.; Morales-Morales, D. Recent Advances in Catalysis with Transition-Metal Pincer Compounds. *Chem. Cat. Chem.* **2018**, 10, 3136-3172.
- Van Grieken, R.; Calleja, G.; Stucky, G.D.; Melero, J.A.; García, R.A.; Iglesias, J. Supercritical fluid extraction of a nonionic surfactant template from SBA-15 materials and consequences on the porous structure. *Langmuir.* **2003**, 19, 3966-3973.
- Varvarin, A.M.; Khomenko, K.M.; Brei, V.V. Conversion of n-butanol to hydrocarbons over H-ZSM-5, H-ZSM-11, H-L and H-Y zeolites. *Fuel.* 2013, 106, 617-620.
- Wang, Y.; Prinsen, P.; Triantafyllidis, K.S.; Karakoulia, S.A.; Trikalitis, P.N.; Yopez, A.; Len, C.; Luque, R. Comparative Study of Supported Monometallic Catalysis in the Liquid-Phase Hydrogenation of Furfural: Batch Versus Continuous Flow. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 6, 9831-9844.
- Wen, Z.; Wu, M.; Lin, Y.; Yang, L.; Lin, J.; Cen, P. Artificial symbiosis for acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation from alkali extracted deshelled corn cobs by co-culture of *Clostridium beijerinckii* and *Clostridium cellulovorans*. *Microb. Cell Fact.* **2014**, 13, 92.
- West, R.M.; Braden, D.J.; Dumesic, J.A. Dehydration of butanol over solid acid catalyst in high water environments. *J. Catal.* **2009**, 262, 134-143.
- Wilikns, M.R., Atiye, H. Fermentación. En Nurhan Turgut Dunford (ed.). Bioproductos alimentarios e industriales y bioprocesamiento. Wiley pág. 195. ISBN 9781119946052.

- Wisniak, J. The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel. Educ. Quím. Universidad Nacional Autónoma de México, ISSN 0187-893-X. 2010, 21, 60-69.
- Wu, J.; Liu, H. J.; Yan, X; Zhou, Y. J.; Lin, Z. N.; Mi, S.; Cheng, K. K.; Zhang, J.A. Efficient Catalytic Dehydration of High-Concentration 1-Butanol with Zn-Mn-Co Modified γ -Al₂O₃ in Jet Fuel Production. *Catal.* **2019**, 9 93.
- Yan, K.; Yang, Y.; Chai, J.; Lu, Y. Catalytic reactions of gamma-valerolactane: A platform to fuels and value-added chemicals. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 179, 292-304.
- Yang, C.M.; Zibrowius, B.; Schmidt, W.; Schüth, F. Consecutive Generation of Mesopores and Micropores in SBA-15. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1772-1773.