

TESIS DOCTORALES

DESARROLLO DE NANOMATERIALES PARA SU APLICACIÓN COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE VALORIZACIÓN DE BIOETANOL

INTRODUCCIÓN

Ante el inminente agotamiento de los recursos fósiles y el gran impacto medioambiental que conlleva el uso de los mismos, la sociedad del s. XXI demanda un cambio gradual de una economía basada en fuentes fósiles –fundamentalmente carbón, petróleo y gas natural– a una basada en recursos sostenibles y procesos respetuosos con el medio ambiente. Esta sustitución pasa por el desarrollo de procesos industriales complejos basados en la biomasa como materia prima, lo que se conoce como biorefinerías. En estas, la biomasa se aprovecha simultáneamente como fuente de energía y como plataforma de productos de alto valor añadido, del mismo modo que ocurre actualmente en las refinerías de la industria petroquímica.

El bioetanol, obtenido por fermentación de los azúcares contenidos en plantas (primera generación) o a partir de residuos lignocelulósicos (segunda generación), se posiciona como uno de estos derivados de la biomasa con un enorme potencial como precursor de productos de interés aplicado, como alternativa a los de origen petroquímico. La obtención de etanol a partir de la biomasa se conoce desde hace muchos años, y es ya un proceso explotado industrialmente. Aunque su uso como aditivo de gasolina o combustible está ampliamente estudiado y establecido en algunos países como Brasil, la implantación de una industria basada en bioetanol sustituta del petróleo como materia prima para la obtención de productos químicos de valor añadido es un campo mucho menos extendido. No obstante, en un futuro probablemente el bioetanol se convierta en una importante materia prima, como han sugerido numerosos estudios [1, 2] y como se demostró en Brasil en el año 2010 con la puesta en marcha de una planta de producción de

etileno a partir de bioetanol con una capacidad anual de 200.000 toneladas [3].

La viabilidad de la implantación industrial de estos procesos de valorización de bioetanol implica el desarrollo de catalizadores heterogéneos, respetuosos con el medio ambiente, que integren alta actividad y selectividad, estabilidad suficiente y bajo coste. Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad a la cual una reacción química alcanza el equilibrio sin sufrir cambios químicos irreversibles en el transcurso de la reacción en la que actúa y que tras esta, es recuperado. En función del tipo de catalizador utilizado, se pueden obtener diferentes productos de elevado valor añadido partiendo del etanol (Figura 1). Considerando estas premisas, en la presente Tesis Doctoral se han diseñado y desarrollado nuevos nanomateriales para ser aplicados en la valorización catalítica del bioetanol mediante dos rutas: la deshidrogenación para rendir acetaldehído, y la condensación, para obtener 1-butanol. Para el primer caso se empleó un reactor de lecho fijo operando a presión atmosférica, mientras que la condensación de bioetanol se estudió en fase líquida en un reactor tipo tanque agitado.

DESHIDROGENACIÓN DE BIOETANOL

El principal producto obtenido con la reacción de deshidrogenación de etanol es el acetaldehído. Debido a su alta reactividad química, el acetaldehído encuentra aplicación industrial como intermedio en la síntesis de varios productos tales como el ácido acético, anhídrido acético, crotonaldehído, y la piridina, entre otros. En la mayor parte del mundo es un producto petroquímico, obtenido mediante el proceso Wacker, en el cual se ge-

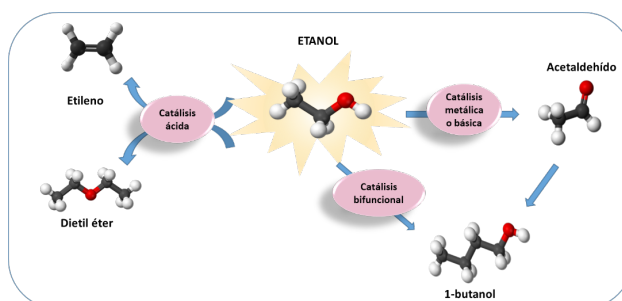


Figura 1. Alternativas para la valorización del bioetanol en función del tipo de catálisis aplicada.

neran residuos clorados y requiere un alto coste energético. Existe, por tanto, una necesidad de desarrollar nuevas rutas de síntesis compatibles con el medio ambiente y a partir de recursos renovables. Los catalizadores adecuados para esta reacción están basados en materiales con propiedades básicas, o bien en determinados metales de transición. Así, en la bibliografía se ha descrito la deshidrogenación de etanol mediante los clásicos óxidos de metales alcalino-térreos o el óxido de zinc. El inconveniente de los óxidos metálicos es que tienden a catalizar reacciones secundarias (deshidratación, condensación) relacionadas con la acidez aportada por el catión metálico o con la presencia de grupos hidroxilos superficiales, disminuyendo así la selectividad al producto de la deshidrogenación. En el caso concreto del óxido de zinc, se sabe que estas nanoestructuras pueden presentar gran variedad de orientaciones cristalinas en las que varía la relación de caras expuestas. Estas, a su vez, pueden presentar una química superficial característica que suele repercutir en el comportamiento catalítico de estos materiales, lo cual es un tema ampliamente discutido y que genera cierta controversia en la comunidad científica. Con el fin de aportar algo de luz a este respecto, en la presente investigación se estudiaron nanoestructuras de óxido de zinc con diferentes orientaciones cristalinas, y, por tanto, distintas relaciones de caras expuestas, para ser aplicadas en la transformación de etanol [4]. A partir del estudio comparativo de estos materiales, se determinó que la reacción de deshidrogenación de etanol es sensible a la estructura superficial. En concreto, los resultados derivados de los experimentos catalíticos, así como la caracterización morfológica, estructural y superficial de las muestras, revelaron que la tendencia en la selectividad a los productos minoritarios (etileno y de condensación) estaba relacionada con la presencia de un tipo hidroxilo de carácter ácido localizado en los planos basales de la estructura cristalina hexagonal del óxido de zinc (Figura 2).

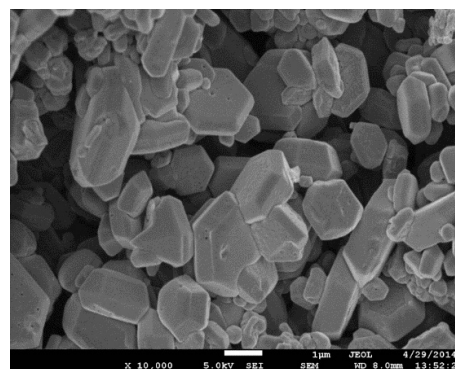


Figura 2. Imagen SEM de una muestra de óxido de zinc que expone mayoritariamente caras basales hexagonales.

Por otro lado, los óxidos metálicos suelen experimentar procesos de desactivación en presencia de agua, la cual acompaña normalmente a los derivados de la biomasa. En este sentido, teniendo en cuenta que el uso de materiales carbonosos podría resultar ventajoso gracias a su carácter hidrofóbico, en la presente Tesis Doctoral se planteó el uso de nanomateriales gráficos para ser empleados, bien directamente como catalizadores, bien como soporte de la fase activa, en la reacción de deshidrogenación de bioetanol. Así, valiéndonos además de la gran versatilidad y la facilidad con la que la química superficial de este tipo de materiales puede ser modificada, se sintetizaron unos materiales de grafeno dopados con nitrógeno y sin dopar, mediante oxidación de un grafito natural con diferentes granulometrías y posterior reducción a alta temperatura (Figura 3).

Con todas las muestras estudiadas el producto mayoritario obtenido fue el de deshidrogenación, el acetaldehído, alcanzándose selectividades cercanas al 100%. En el caso de la muestra tratada en inerte, las conversiones eran bastante inferiores a las obtenidas con los grafenos tratados en NH_3 , lo que indicaba que la inclusión de heteroátomos de N en las láminas de grafeno genera centros básicos que favorecen la reacción de deshidrogenación. Pero además, al comparar el comportamiento

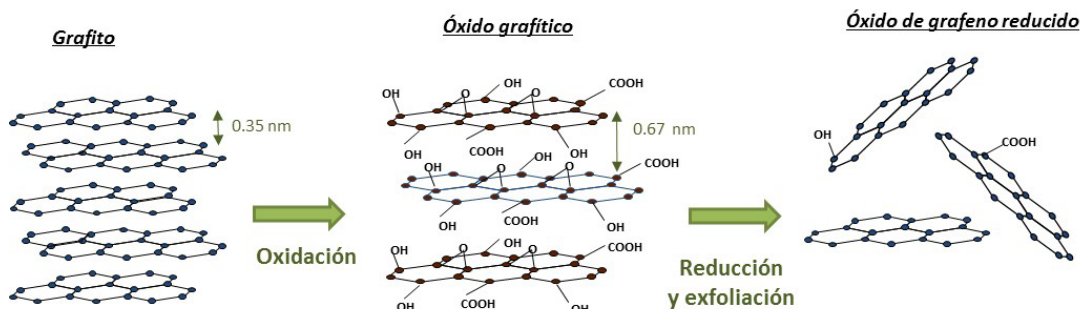


Figura 3. Síntesis de óxido de grafeno reducido a partir de grafito.

catalítico entre los diferentes grafenos dopados con nitrógeno, se encontró también que la tendencia en la conversión de etanol a acetaldehído estaba controlada simultáneamente por el contenido en nitrógeno superficial determinado por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, Tabla I) y por el grado de exfoliación, deducido a partir de los difractogramas de rayos X (Figura 4) o superficie específica de los materiales sintetizados [5].

Tabla I. Composición atómica superficial de los materiales de grafeno obtenida mediante XPS.

Samples	T _{treatment} (K)	O/C ratio	N %
200GO	-	0.37	-
10GORE-a	773	0.039	5.9
100GORE-a	773	0.039	5.6
200GORE-a	773	0.028	3.1
10GORE-b	1173	0.017	2.8
100GOE-a	773	0.178	0

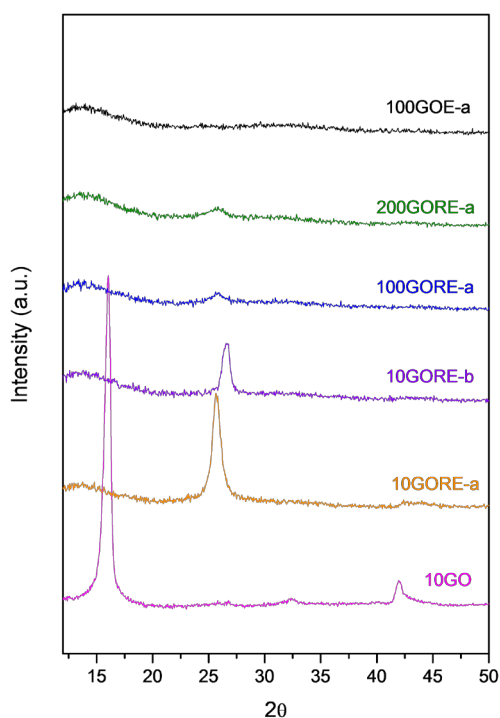


Figura 4. Difractogramas de rayos X de los materiales de grafeno sin dopar, dopados con N y el óxido gráfico de partida.

Si bien se demostró que con los materiales de grafeno funcionalizados con nitrógeno es posible llevar a cabo la deshidrogenación de etanol, lo cierto es que las funcionalidades de nitrógeno requieren elevadas temperaturas (a partir de 400°C) para activar la molécula de etanol, haciendo el proceso poco factible desde un punto de vista práctico. Así, en la etapa siguiente, se planteó el

estudio de algunos de estos materiales como soportes de catalizadores de cobre. La elección de este metal estuvo supeditada, además de a su bajo coste en comparación con otros metales nobles, a sus conocidas propiedades deshidrogenantes en reacciones de deshidrogenación de alcoholes, lo que permite operar a temperaturas relativamente bajas, como se ha recogido en la bibliografía [6] y patentes consultadas. Sin embargo, frecuentemente la aplicación de catalizadores de cobre está limitada por su rápida desactivación causada por la sinterización del metal. Por tanto, la elección de un soporte estable que permita una buena dispersión del metal es fundamental. En la presente Tesis se recogen los resultados obtenidos con los catalizadores de Cu soportados sobre materiales gráficos: grafenos funcionalizados y un grafito comercial de alta superficie [7]. De este estudio se extrajo que, el comportamiento catalítico de estas muestras dependía, en cierto modo, de la estructura y naturaleza del soporte, que promovía diferencias estructurales y en la dispersión de las partículas de Cu soportadas (Figura 5). Como resultado relevante se halló que, en general, estos nanocatalizadores eran más activos, y especialmente más estables que un catalizador de Cu soportado en sílice comercial, siendo estas diferencias más evidentes cuando el agua (10% v/v) estaba presente en la corriente de alimentación (Figura 6).

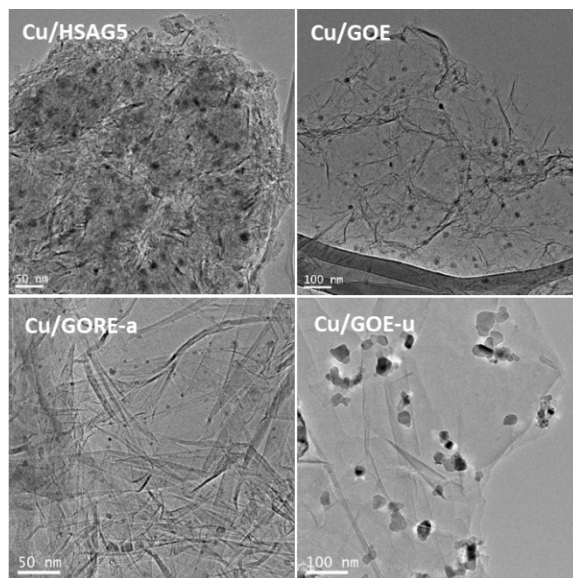


Figura 5. Catalizadores de cobre soportados en un grafito de alta superficie (Cu/HSAG5), en un grafeno sin dopar (Cu/GOE), un grafeno preparado mediante tratamiento con NH₃ (Cu/GORE-a) y un grafeno preparado con urea (Cu/GOE-u).

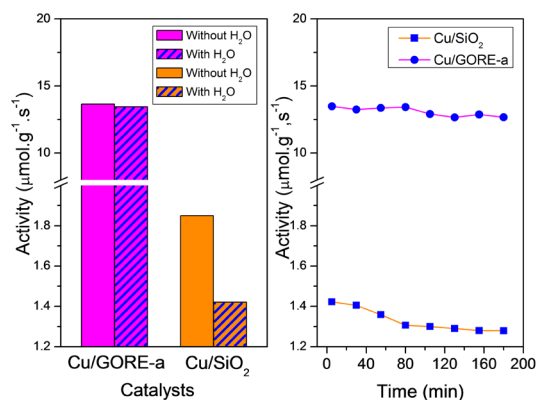


Figura 6. Comparación de la actividad catalítica entre un catalizador de Cu soportado en un grafeno dopado con N (Cu/GORE-a) y una sílice comercial (Cu/SiO₂). Actividad inicial en presencia y en ausencia de agua (izquierda) y estabilidad en presencia de agua (derecha).

CONDENSACIÓN DE ETANOL A BUTANOL

Por otra parte, el acetaldehído obtenido a partir de la deshidrogenación de etanol puede sufrir sucesiva reacción de condensación a través de lo que se conoce como la reacción de Guerbet, rindiendo 1-butanol. Este alcohol C4 se ha planteado muy recientemente en el campo de los biocombustibles como un potencial sustituto del bioetanol, por las numerosas ventajas que presenta sobre este. Si bien existen vías alternativas para su síntesis (la ruta petroquímica a partir del propileno o mediante la fermentación ABE), recientes estudios sugieren que la condensación catalítica de etanol es un proceso más eficiente y sostenible. Sin embargo, debido a la pluralidad y complejidad de reacciones implicadas, y a la alta reactividad química del intermedio acetaldehído (que tiende a sufrir reacciones secundarias), el proceso todavía requiere mejoras respecto al diseño de catalizadores heterogéneos. El reto es encontrar catalizadores que exhiban simultáneamente propiedades hidrogenantes/deshidrogenantes, y además, un equilibrio adecuado entre centros básicos/ácidos. Así pues, en la presente Tesis Doctoral se abordó el desarrollo de una serie de catalizadores bifuncionales compuestos por un metal hidrogenante/deshidrogenante (Cu o Pd) y un componente básico basado en óxido de magnesio. El comportamiento catalítico de estos materiales se evaluó en la condensación de etanol en un reactor tipo Batch a 503 K y a la presión autogenerada a dicha temperatura. Estudios preliminares indicaron que los catalizadores de Pd eran más selectivos a 1-butanol que los de Cu. Se encontró además, que cuando el Pd era soportado sobre un composite Mg-grafeno, se mantenía la fortaleza de los centros básicos

adecuados, y además, se mejoró la dispersión del Pd respecto del catalizador soportado sobre el MgO másico. La combinación de ambos parámetros dio como resultado mejores selectividades hacia 1-butanol.

APLICACIÓN DE CATALIZADORES DISEÑADOS EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DEL 4-NITROFENOL

Por último, algunos de los catalizadores diseñados se aplicaron también en otra reacción relevante desde el punto de vista medioambiental: la reducción del 4-nitrofenol, un contaminante presente en aguas residuales, para la obtención de 4-aminofenol, el cual presenta importantes aplicaciones en la industria farmacéutica. La reacción se ensayó a temperatura ambiente, en medio acuoso y en presencia de NaBH₄ como agente reductor. En concreto, se estudiaron catalizadores de Cu y Pd sobre grafito de alta superficie y grafenos. Se halló que estos materiales grafiticos, especialmente los grafénicos, ofrecían un efecto cooperativo en la actividad catalítica debido principalmente a la habilidad para producir interacciones π - π entre el sustrato a hidrogenar y la superficie del sólido soporte, así como facilitando la transferencia de electrones entre NaBH₄ y el 4-nitrofenol. Además, se relacionó la alta estabilidad mostrada por el catalizador de Cu soportado sobre el grafito comercial de alta superficie, con la estabilización de las nanopartículas metálicas ancladas en los bordes de los planos grafiticos. Un estudio comparativo con los resultados previamente publicados y obtenidos en condiciones similares, reveló que este catalizador sintetizado era superior, en términos de actividad y estabilidad, a muchos de los catalizadores reportados hasta la fecha, incluso los basados en metales nobles como Au y Pd [8]. Estos resultados evidencian el enorme potencial de los materiales grafiticos como soportes de catalizadores heterogéneos en reacciones de diversa índole.

REFERENCIAS

- [1] Posada JA, Patel AD, Roes A, Blok K, Faaij APC, Patel MK (2013). Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries. *Bioresource Technology* 135, 490-499.
- [2] Angelici C, Weckhuysen BM, Bruijninx PCA (2013). Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals. *ChemSusChem* 6, 1595-1614.

- [3] Tullo AH (2011). Braskem's Push. *Chemical & Engineering News* 89, 24-25.
- [4] Morales MV, Asedegbega-Nieto E, Iglesias-Juez A, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A (2015). Role of exposed surfaces over ZnO nanostructures in the catalytic ethanol transformation. *ChemSusChem* 8, 2223-2230.
- [5] Asedegbega-Nieto E, Pérez-Cadenas M, Morales MV, Bachiller-Baeza B, Gallegos-Suarez E, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A (2014). Nitrogen doped graphenes and their applicability as basic catalysts. *Diamond & Related Materials* 44, 26-32.
- [6] Kraus M (1997). Dehydrogenation of alcohols, en: Ertl G, Knözinger H, Weitkamp J (Eds.), *Handbook of heterogeneous catalysis*, vol 4. Wiley-VCH, Weinheim, p. 2159.
- [7] Morales MV, Asedegbega-Nieto E, Bachiller-Baeza B, Guerrero-Ruiz A (2016). Bioethanol dehydrogenation over copper supported on graphene materials and a high surface area graphite. *Carbon* 102, 426-436.
- [8] Morales MV, Rocha M, Freire C, Asedegbega-Nieto E, Gallegos-Suarez E, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A (2017). Development of highly efficient Cu versus Pd catalysts supported on graphitic carbon materials for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol at room temperature. *Carbon* 111, 150-161.

María Virtudes Morales Vargas
Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica