

TESIS DOCTORAL

2017



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

María Virtudes Morales Vargas

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS

Director: Dr. Antonio Guerrero Ruiz

Codirectora: Dra. Esther Asedegbega Nieto

Programa de Doctorado en Ciencias

Enero 2017

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

María Virtudes Morales Vargas

Memoria para optar al grado de
Doctor en Ciencias

dirigida por:

Dr. Antonio Guerrero Ruíz
Catedrático de Universidad
Dpto. de Química Inorgánica
y Química Técnica
Facultad de Ciencias
UNED

Dra. Esther Asedegbega Nieto
Profesor Ayudante Doctor
Dpto. Química Inorgánica
y Química Técnica
Facultad de Ciencias
UNED

Agradedimientos

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

A los doctores Antonio Guerrero Ruiz y Esther Asedegbega Nieto, directores de esta Tesis, por la oportunidad que me han brindado al permitirme desarrollar este trabajo. También quiero reconocerles la confianza depositada en mí desde el principio, su ayuda, su cercanía en el trato y la libertad con la que me han permitido trabajar.

A María, sin la cual todo esto hubiera sido muy diferente. Por todos los momentos que hemos vivido juntas: desde los desesperantes “problemillas” con nuestro equipo... hasta los buenos ratos compartidos en nuestros almuerzos diarios, en congresos, nuestra estancia en Oporto y hasta vacaciones en la playa. Gracias por haber sido una gran compañera de trabajo, y sobretodo, amiga.

A todos mis compañeros del grupo GDMCH de la UNED. Todos habéis contribuido de alguna manera. A Adrián, gracias por estar ahí y por todos los buenos ratos que hemos compartido. Y a los doctores: Eva, por todo su apoyo e interés, en especial en esta recta final; Ángel y Jesús, por su apoyo y consejos; María Pérez, con quien viví mi primer congreso; Vicenta, por el interés mostrado todos estos años.

A la Dra. Inmaculada Rodríguez Ramos por su ayuda y contribución en este trabajo, facilitando el acceso a tantos equipos del instituto de Catálisis y Petroleoquímica.

Al resto de compañeros del GDMCH de Catálisis, a los que están, y a los que se fueron. A Esteban, José Luis, Mayka y Alba, con todos he vivido momentos especiales y de todos guardo buenos recuerdos. Y a los doctores Belén Bachiller y Adolfo Arcoya.

A la Dra. M^a Luisa Rojas Cervantes, no me olvido que fue quien puso el primer peldaño para que llegara aquí.

A la Sociedad Española de Catálisis (SECAT) por la concesión de una beca de iniciación a la investigación, gracias a la cual acabé encontrando mi verdadera vocación. También me siento agradecida por la concesión de otra beca para la elaboración del trabajo de fin de máster de investigación.

A la Universidad Nacional de Educación a Distancia, por la concesión de un contrato de personal investigador en formación, y de una estancia breve.

A la Universidade do Porto, por permitirme realizar una estancia predoctoral. A la Prof. Cristina Freire y a Mariana Rocha, por acogerme en su grupo.

Finalmente, a mis amigos, en especial a Eva, por escucharme siempre. A mis padres, por su aportación para que llegue hasta aquí. A Pepe, por animarme a empezar este camino, y por todo su apoyo.

“When Kepler found his long-cherished belief did not agree with the most precise observation, he accepted the uncomfortable fact. He preferred the hard truth to his dearest illusions. That is the heart of science”

Carl Sagan

“Nobody ever figures out what life is about, and it doesn’t matter. Explore the world. Nearly everything is really interesting if you go into it deeply enough”

Richard Feynman

Tabla de contenidos

Tabla de contenidos

0.	Resumen/Abstract.....	v
1.	Introducción.....	1
2.	Objetivos.....	57
3.	Metodología experimental.....	63
4.	Deshidrogenación catalítica de bioetanol.....	103
5.	Condensación catalítica de bioetanol.....	199
6.	Aplicación de catalizadores de Cu y Pd soportados en materiales gráficos en la reacción de reducción de 4-nitrofenol.....	237
7.	Conclusiones generales.....	281
	Anexos.....	293

Capítulo 0

Resumen/Abstract

Contenido del capítulo

0.1.	Resumen	V
0.2.	Abstract	XI

0.1. Resumen

Ante el inminente agotamiento de los recursos fósiles y el gran impacto medioambiental que conlleva el uso de los mismos, la sociedad del siglo 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. En lo que al campo de catálisis concierne, la viabilidad de la implantación industrial de estos procesos de valorización de bioetanol implica el desarrollo de catalizadores heterogéneos, compatibles con el medio ambiente, que integren alta actividad y selectividad, estabilidad suficiente y bajo coste. 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. Los resultados obtenidos en el estudio de ambas reacciones se recogen en los capítulos 4 y 5, respectivamente.

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 síntesis orgánica. En la mayor parte del mundo es un producto petroquímico, obtenido mediante el proceso

Wacker, en el cual se generan 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 alcalinotérreos 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. 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.

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. Tras analizar el comportamiento catalítico de estos materiales y relacionarlo con la caracterización de los mismos, se encontró 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) y por el grado de exfoliación o superficie específica de los materiales sintetizados.

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 673 K) 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 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 el capítulo 4 de la presente memoria se recogen los resultados obtenidos con los catalizadores de Cu soportados sobre materiales gráficos: grafenos funcionalizados y un grafito comercial de alta superficie. 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 en las partículas de Cu soportadas. 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.

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 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, teniendo en cuenta estas premisas, y tras haber realizado una minuciosa revisión bibliográfica, 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 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. Estos resultados se exponen en el capítulo 5.

Por último, siguiendo la línea fundamental abordada por la presente Tesis Doctoral, consistente en el desarrollo de catalizadores heterogéneos para ser integrados en procesos que impliquen mejoras medioambientales, algunos de los

catalizadores diseñados se aplicaron también en otra reacción relevante desde el punto de vista medioambiental. Esta consistió en 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 NaBH_4 como agente reductor. En concreto, se estudiaron catalizadores de Cu y Pd sobre grafito de alta superficie y materiales de grafeno. Se halló que estos materiales gráfiticos, 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 NaBH_4 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 gráfiticos. 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 la mayoría de catalizadores reportados hasta la fecha, incluso los basados en metales nobles como Au y Pd. Estos resultados se recogen en el capítulo 7 de la presente memoria.

0.2. Abstract

Faced with the imminent depletion of fossil resources and the large environmental impact associated with their use, the 21st century society demands a gradual change from an economy based on fossil sources –mainly coal, oil and natural gas– to one based on sustainable resources and processes compatible with the environment. This substitution involves the development of complex industrial processes based on biomass feedstock, which is known as bio-refineries. In these refineries, biomass is used simultaneously as an energy source and as a platform for high value-added products, in the same manner as occurs in the petrochemical refining industry.

Bioethanol, obtained by fermentation of the sugars contained in plants (first generation) or from lignocellulosic waste (second generation), is highly considered as one of these derivatives from biomass with a great potential as a precursor of products of interest applied as an alternative to those of petrochemical origin. As far as the field of catalysis is concerned, the feasibility of the industrial implementation of these bioethanol valorization processes involves the development of heterogeneous catalysts compatible with the environment, combining high activity and selectivity, sufficient stability and low cost. Given these premises, in this present Doctoral Thesis, the design and development of new nanomaterials have been carried out for their use in the catalytic valorization of bioethanol following two routes: dehydrogenation to yield acetaldehyde, and condensation, to obtain 1-butanol. In the first case, a fixed bed reactor operating at atmospheric pressure was employed, while the condensation of bioethanol was studied in liquid phase in a stirred tank reactor. The results obtained in the study of both reactions are given in chapters 4 and 5, respectively.

The main product obtained from ethanol dehydrogenation reaction is acetaldehyde. Owing to its high chemical reactivity, acetaldehyde offers industrial application as an intermediate in organic synthesis. In great part of the world it is a petrochemical product, obtained by the Wacker process, wherein chlorinated waste

is generated and high energy cost is required. There is therefore a need to develop new synthesis routes compatible with the environment and from renewable resources. Catalysts suitable for this reaction are based on materials with basic properties, or on certain transition metals. Thus, in the literature dehydrogenation of ethanol by classical alkaline earth metal oxides or zinc oxide have been described. The disadvantage of metal oxides rests in the fact that they tend to catalyze secondary reactions (dehydration, condensation) linked with the acidity provided by the metallic cation or with the presence of the surface hydroxyl groups, reducing thereby the selectivity towards the dehydrogenation product. In the case of zinc oxide in particular, it is known that these nanostructures can present a great variety of crystalline orientations in which the relation of exposed faces vary. These, in turn, may present a characteristic surface chemistry that usually has repercussion on the catalytic behavior of these materials, being a subject widely discussed that generates certain controversy in the scientific community. In order to provide some insights in this respect, in the present investigation we studied zinc oxide nanostructures of different crystalline orientations, and, therefore, different exposed face ratios, applied in the transformation of ethanol. From the comparative study of these materials, it was determined that the ethanol dehydrogenation reaction is structure sensitive. In particular, the results derived from the catalytic experiments, as well as the morphological, structural and surface characterization of the samples, revealed that the tendency in the selectivity to minority products (ethylene and those of condensation) was related to the presence of a hydroxyl specie of acidic character located at the basal planes of the hexagonal crystalline structure of zinc oxide.

On the other hand, the metal oxides usually undergo deactivation processes in the presence of water, which is normally present in the biomass derivatives. In this sense, taking into account that the use of carbonaceous materials could be advantageous due to its hydrophobic character, in the present Doctoral Thesis the use of graphitic nanomaterials was proposed to be employed either directly as catalysts or as support of the active phase, in the ethanol dehydrogenation reaction. Thus, considering in addition the great versatility and

simplicity with which the surface chemistry of this type of materials can be modified, nitrogen doped and undoped graphenic materials were synthesized by oxidation of natural graphite samples of different granulometries and posterior reduction at high temperature. Upon analyzing the catalytic behavior of these materials and relating it to their characterization results, it was found that the tendency in the conversion of ethanol to acetaldehyde was simultaneously controlled by the surface nitrogen content determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and by the degree of exfoliation or specific surface area of the synthesized materials.

Although it has been proven that nitrogen-functionalized graphenic materials can be used for the dehydrogenation of ethanol, nitrogen functionalities require high temperatures (from 673 K) in order to activate the ethanol molecule, making it an unfeasible process from a practical point of view. Hence, in the next stage, the study of some of these materials as supports for copper catalysts was considered. The choice of this metal was subject, in addition to its low cost in comparison with other noble metals, to its known dehydrogenating properties in reactions of dehydrogenation of alcohols, which permits operating at relatively low temperatures, as has been reported in the literature and Patents. However, the application of copper catalysts is often limited by their rapid deactivation caused by the sintering of the metal. Thus, the choice of a stable support which allows a good dispersion of the metal is essential. In Chapter 4 of the present manuscript, the results obtained with the Cu catalysts supported on graphitic materials: functionalized graphene and a commercial high surface area graphite are collected. From this study it was found that the catalytic behavior of these samples depended, in a certain manner, on the structure and nature of the support, which favored structural differences in the supported Cu particles. As a relevant result it was found that, in general, these nanocatalysts were more active, and especially more stable than a catalysts base on Cu supported on commercial silica supported, these differences being more evident when water (10% v/v) was present in the feedstream.

On the other hand, the acetaldehyde obtained by the dehydrogenation of ethanol can undergo successive condensation reaction through what is known as the Guerbet reaction, yielding 1-butanol. This C4 alcohol has recently been proposed as a potential substitute for bioethanol in the field of biofuels, because of the numerous advantages it offers. Although there are alternative routes for its synthesis (the petrochemical route from propylene or by ABE fermentation), recent studies suggest that catalytic condensation of ethanol is a more efficient and sustainable process. Nonetheless, due to the plurality and complexity of the reactions involved, and to the high chemical reactivity of the acetaldehyde intermediate (which tends to undergo side reactions), the process still requires improvement in the design of heterogeneous catalysts. The challenge lies in finding catalysts that simultaneously exhibit hydrogenation / dehydrogenating properties, and also, an adequate balance between basic / acid centers. Hence, keeping all these in mind, and having carried out a deep literature revision, in this present Doctoral Thesis, the development of a series of bifunctional catalysts composed of a hydrogen/dehydrogenating metal (Cu or Pd) and a basic component based on magnesium oxide was approached. The catalytic behavior of these materials was evaluated in the condensation of ethanol in a Batch reactor at 503 K and the autogenerated pressure at the mentioned temperature. Preliminary studies indicated that Pd catalysts were more selective to 1-butanol than those based on Cu. Furthermore, it was found that when the Pd was supported on a Mg-graphene composite, the strength of the suitable basic centers was maintained, and at the same time, the dispersion of the Pd with respect to the catalyst supported on the bulk MgO was improved. The combination of both parameters resulted in improved selectivities towards 1-butanol. These results are discussed in Chapter 5.

Finally, following the fundamental subject addressed by the present Doctoral Thesis, consisting of the development of heterogeneous catalysts for their integration in processes implying environmental improvements, some of the catalysts designed were also applied in another reaction, relevant from the environmental point of view. This consisted in the reduction of 4-nitrophenol, a pollutant present in waste water, to obtain 4-aminophenol, which offers important

applications in the pharmaceutical industry. The reaction was run at room temperature, in aqueous medium and in the presence of NaBH_4 as reducing agent. In particular, Cu and Pd catalysts supported on high surface graphite and graphene were studied. It was found that these graphitic materials, especially the graphenic, offered a cooperative effect on the catalytic activity mainly due to the ability to produce π - π interactions between the substrate to be hydrogenated and the surface of the support solid, as well as facilitating the transfer of electrons between NaBH_4 and 4-nitrophenol. In addition, the high stability exhibited by the Cu supported on high surface commercial graphite catalyst was related to the stabilization of the metal nanoparticles anchored at the edges of the graphitic planes. A comparative study with the previously published results obtained under similar conditions revealed that this synthesized catalyst was superior, in terms of activity and stability, to the majority of catalysts reported to date, including those based on noble metals such as Au and Pd. These results are summarized in Chapter 7 of this manuscript.

Capítulo 1

Introducción

Contenido del capítulo

1.1. Biomasa y biorefinerías.....	5
1.2. El bioetanol como molécula plataforma	9
1.2.1. Obtención de bioetanol a partir de la biomasa	9
1.2.2. Valorización catalítica del bioetanol.....	12
1.2.2.1. Reacciones de deshidratación de bioetanol	14
1.2.2.2. Deshidrogenación de bioetanol a acetaldehído	15
1.2.2.3. Condensación de bioetanol a 1-butanol	19
1.3. Catálisis heterogénea.....	25
1.3.1. Catalizadores sólidos básicos en las nuevas rutas de valorización de la biomasa.....	27
1.3.1.1. Basicidad superficial en sólidos.....	27
1.3.1.2. Óxido de magnesio	29
1.3.1.3. Óxido de zinc.....	29
1.3.2. Catalizadores basados en materiales carbonosos.....	32
1.3.2.1. Estructura de los materiales carbonosos.....	33
1.3.2.2. Grafito de alta superficie	36
1.3.2.3. Grafeno	38
1.3.2.3.1. Síntesis de materiales de grafeno	39
1.3.2.3.2. Grafeno dopado con nitrógeno	41
1.4. Referencias bibliográficas	45

1.1. Biomasa y biorefinerías

No cabe duda de que vivimos en una época en la que los problemas medioambientales han adquirido más importancia que nunca. Gran parte de estos problemas están relacionados con el uso de la energía, particularmente con los procesos de combustión asociados al transporte. La inmensa mayoría de los combustibles y productos químicos empleados en la actualidad provienen de recursos fósiles no renovables, como el carbón, el petróleo o el gas natural. Estos son responsables de la emisión de, entre otros contaminantes, los gases de efecto invernadero, causantes del tan preocupante cambio climático global de nuestros días. Además, es ampliamente conocido que estas fuentes fósiles son un recurso que acabará agotándose en un futuro no muy lejano [1]. Al mismo tiempo, la demanda de energía mundial sigue incrementándose cada año, debido al aumento de la población mundial y al desarrollo de países emergentes como China, India o Brasil. Así pues, nuestra sociedad actual demanda más que nunca un cambio gradual de una economía basada principalmente en el petróleo y gas natural, a un modelo energético basado en recursos renovables y sostenibles.

A pesar de que las energías renovables tales como la eólica o fotovoltaica se están posicionando como una alternativa viable a las fuentes energéticas tradicionales para la generación de energía eléctrica, la situación es más complicada cuando se analiza la problemática ligada al transporte. Si bien se está comenzando a usar la energía eléctrica en los vehículos, estos son todavía caros, menos accesibles y con menores prestaciones que los vehículos que usan combustibles líquidos de origen petroquímico (gasolinas y gasóleos). Es aquí donde la biomasa tiene un importante papel que desempeñar como una alternativa sostenible para la producción de estos carburantes. Puesto que es la única fuente de energía renovable basada en carbono, la biomasa se plantea como la única alternativa a los combustibles líquidos [2].

El término biomasa se refiere normalmente a toda la materia orgánica susceptible de aprovechamiento energético. Según la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588, puede ser catalogada como “todo material de origen

biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización”. Así pues, es una definición muy heterogénea que engloba desde todo tipo de cultivos hasta los posibles desechos generados, tanto de origen animal como vegetal. La biomasa es un recurso de origen renovable que, aunque en su aprovechamiento como combustible también genera CO₂ –uno de los principales gases de efecto invernadero–, el balance total de carbono en su uso es neutro. Esto es así ya que el carbono que se libera durante su combustión forma parte de la atmósfera actual, el cual captan los organismos fotosintéticos para su crecimiento, y no del subsuelo, capturado en épocas remotas (combustibles fósiles), de modo que se considera que la combustión de la biomasa no contribuye al efecto invernadero. Además de representar una fuente de materia y energía inagotable y de sus ventajas medioambientales, el aprovechamiento de la biomasa también conlleva mejoras desde el punto de vista económico y social: revitaliza las economías rurales con la consiguiente generación de empleo al favorecer la puesta en marcha de un nuevo sector agrícola, rentabiliza el aprovechamiento de tierras con poco valor agrícola y permite la reducción de los excedentes agrícolas.

Si bien es en los últimos años cuando la biomasa ha resurgido como un precursor de combustibles sintéticos más respetuosos con el medio ambiente, la realidad es que el ser humano ha utilizado la biomasa desde la antigüedad como suministro de alimentos y energía, así como para extraer productos químicos valiosos, tales como medicamentos, compuestos saborizantes y fragancias. Así, durante la segunda mitad del siglo XIX, las grandes industrias químicas utilizaban compuestos naturales para obtener productos químicos y materiales como: ésteres de celulosa, aceite de linaza (linóleum), terpenos, lubricantes y surfactantes. Sin embargo, los productos químicos basados en biomateriales sufrieron una severa competencia con los derivados del petróleo, ya que estos eran más baratos. De hecho, los procesos de síntesis a partir de hidrocarburos derivados del petróleo se han venido optimizando durante más de 100 años [3].

No obstante, como se ha introducido anteriormente, debido a los problemas relacionados con la escasez de reservas de recursos fósiles y al gran impacto

medioambiental que acarrea el uso de los mismos, desde finales del siglo XX se está llevando a cabo un gran esfuerzo para promover el uso de la biomasa como alternativa al petróleo y sus derivados [4]. Se estima que se producen entre 170 y 200 mil millones de toneladas de biomasa en el mundo anualmente, por lo que su capacidad productiva estaría garantizada [5]. Pero, aunque su uso como fuente de energía está cada vez más extendido, que la biomasa reemplace al petróleo como materia prima para la obtención de productos químicos no es una tarea fácil ni inmediata. De hecho, menos de un 10% de la biomasa se destina actualmente para ese fin [6], frente al 36% del petróleo que se usa como materia prima para la síntesis de productos químicos. Además, en la actualidad el mercado de la biomasa está concentrado principalmente en alimentación, industria papelera y maderera. No obstante, del mismo modo que ocurre actualmente en las refinerías de la industria petroquímica, hay estudios que indican que también es factible el aprovechamiento simultáneo de la biomasa como fuente de energía y como precursor de productos químicos de valor añadido [7].

No obstante, en la actualidad aún estamos lejos de conseguir suplantar el petróleo también como suministro de productos químicos. Esta sustitución implica el desarrollo de industrias complejas basadas en la biomasa como materia prima, lo que se conoce como biorefinerías. De este modo, los productos derivados de la biomasa, denominados así moléculas plataforma, proporcionarían una serie de rutas viables para producir productos químicos para la industria aliviando así la fuerte dependencia de los combustibles fósiles [3,8,9]. El concepto de biorefinería se introdujo a principios de este siglo, y desde entonces han surgido varias definiciones. De acuerdo con la Agencia Internacional de la Energía, la biorefinación es “el procesamiento de manera sostenible de biomasa para lograr su conversión en una variedad de productos bio-compuestos (comida, sustancias químicas, materia prima) y bioenergía (biocombustibles y energía eléctrica)”.

Aunque sí que existe base legislativa por parte de la Unión Europea en el caso de la producción de biocombustibles, no ocurre así en el campo de obtención de bioproductos [4]. Tan sólo el Plan de Acción de la Biomasa, publicado por la Comisión Europea en 2005, recoge la “intención de darle la prioridad más elevada a

la investigación sobre biorefinerías, buscando utilidades valiosas a las plantas y haciendo prioritaria también la investigación en el ámbito de la segunda generación de biocombustibles” [10]. Por el contrario, Estados Unidos, país puntero en cuanto al desarrollo de productos y procesos a partir de biomasa, ha elaborado numerosas leyes en materia de utilización de la biomasa como fuente de recursos, siendo su máxima representación la ley EPA [11]. Esta norma supone una pauta estratégica para las tecnologías relacionadas con la biomasa. Además, en EE.UU se ha firmado un compromiso para que las industrias de las biorefinerías suministren el 25% de los productos químicos consumidos para el año 2030.

Se han establecido diferentes prototipos de biorefinerías en función del tipo de biomasa que emplean como materia prima, ya que la composición de esta determina su posterior aplicación y conversión en productos finales o intermedios [4]. De forma general, el primer paso en las biorefinerías implica la separación en tres grandes fracciones: el almidón, los aceites, grasas y proteínas, y la biomasa lignocelulósica. Cada una de estas fases se somete a un tratamiento diferenciado dirigido a la obtención de productos con diferentes aplicaciones: biocombustibles, productos químicos plataforma y productos químicos de alto valor añadido. Las biorefinerías basadas en la transformación de la biomasa lignocelulósica, compuesta principalmente de carbohidratos como celulosa y hemicelulosa y de lignina, son las que tienen mayor proyección industrial puesto se basan en la obtención de biocombustibles de segunda generación (diésel, etanol) [4].

Durante el procesamiento químico de la biomasa lignocelulósica se generan gran cantidad de moléculas orgánicas de bajo peso molecular y elevado ratio oxígeno/carbono con un gran potencial como materia prima de compuestos más complejos como: acetona, ácido acético, fenoles, etanol, furfural, etc [12]. La revalorización de estos compuestos condiciona que la implantación de estas biorefinerías sea económicamente viable [4]. Esto evidencia el importante esfuerzo que se debe realizar, desde el punto de vista científico y tecnológico, por parte de los investigadores en la búsqueda de procesos adecuados para la obtención de compuestos de alto valor añadido a partir de estas moléculas orgánicas. Esto pasa por el desarrollo de catalizadores heterogéneos altamente selectivos que integren

bajo coste y estabilidad suficiente. La presente Tesis Doctoral se centra en el estudio de procesos de revalorización de una de estas moléculas precursoras de productos químicos de valor añadido: el bioetanol.

1.2. El bioetanol como molécula plataforma

El alcohol etílico o etanol es un alcohol de fórmula molecular $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, que se presenta en condiciones normales de presión y temperatura como un líquido incoloro e inflamable.

El etanol tiene aplicaciones en numerosos sectores industriales. Es el principal producto de las bebidas alcohólicas como el vino, la cerveza o los licores. Además de usarse con fines culinarios, el etanol tiene interés en el mercado de los perfumes, cosméticos e industria farmacéutica (es excipiente de algunos medicamentos y también tiene aplicaciones como desinfectante). Es también un buen disolvente, y puede utilizarse como anticogelante. Todas estas alternativas suponen, sin embargo, un porcentaje menor del 15% del etanol producido mundialmente, siendo la mayor parte destinada a su empleo como carburante.

El etanol derivado de la biomasa, denominado bioetanol, representa uno de los productos que más interés ha despertado en los últimos años, debido tanto a sus propiedades como combustible, como a su posible uso como molécula plataforma para la síntesis de productos químicos de interés.

1.2.1. Obtención de bioetanol a partir de la biomasa

La obtención de etanol a partir de la biomasa, se conoce desde hace muchos años y es ya un proceso explotado industrialmente. De la misma manera que lo ocurrido con el resto de derivados de la biomasa, la producción de bioetanol perdió importancia desde mediados del siglo XX, al ser sustituida la síntesis de etanol mediante fermentación natural por una ruta sintética a partir del etileno, un derivado del petróleo. La elevación de los precios del petróleo y la motivación

actual de conseguir una economía basada en recursos sostenibles, han hecho que en la actualidad se trabaje de nuevo en ello, y fundamentalmente en la búsqueda de materias primas renovables para su síntesis.

La ruta más extendida de síntesis de bioetanol es la fermentación, mediante la acción de microorganismos, de azúcares contenidos en plantas como la caña de azúcar o la remolacha, lo que se conoce con el nombre de bioetanol de primera generación. Sin embargo, debido a la competencia con los productos alimentarios y a los requerimientos de terreno para la extensión de los cultivos, en la actualidad la tendencia es hacia una segunda generación, donde la materia prima es la biomasa lignocelulósica, como se comentó en el anterior apartado. Existe una tercera generación de producción de etanol a partir de algas, pero es aún un proceso en sus primeras etapas de investigación.

La producción de bioetanol aumentó desde los 50 millones de metros cúbicos en 2007 a casi 100 millones en 2015, siendo Brasil y Estados Unidos los principales suministradores (Figura 1). En Estados Unidos el bioetanol se produce principalmente a partir del almidón del maíz, mientras que en Brasil se emplea mayoritariamente la caña de azúcar y la melaza. Juntos, estos países son responsables del 80% de la producción mundial de bioetanol. En Europa se están realizando grandes esfuerzos para aumentar su escasa representación del 5% respecto de la producción mundial de bioetanol, pero el biodiesel sigue teniendo más peso en los países europeos, con un 56% de la producción mundial de este biocombustible. También en países emergentes como China, Tailandia o la India, siguen invirtiendo sustancialmente en la biotecnología agrícola e irrumpen como potenciales productores de biocombustibles [13].

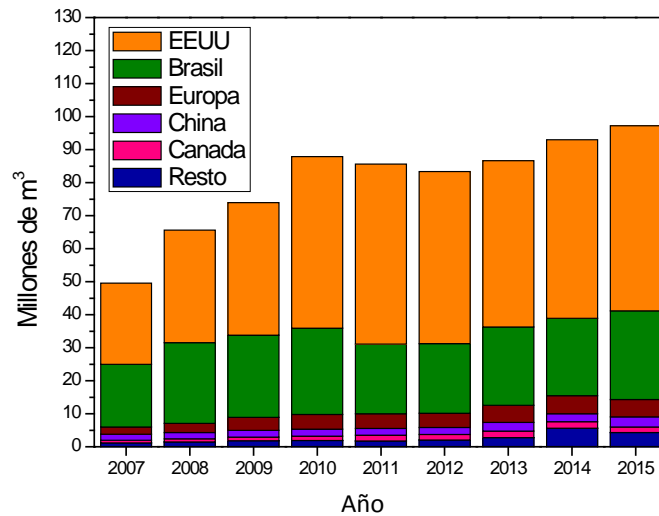


Figura 1. Producción mundial de bioetanol entre los años 2007-2015. Fuente: *Renewable Fuels Association* (análisis de estimaciones públicas y privadas).

Como se indicaba anteriormente, el bioetanol de segunda generación producido a partir de biomasa lignocelulósica surge tanto por cuestiones éticas relacionadas con el uso de alimentos como materias primas así como por la imposibilidad de reemplazar la totalidad de la actual demanda mundial de combustibles empleando únicamente cultivos como el maíz o azúcar. Además, la biomasa lignocelulósica puede suministrarse a gran escala a partir de diferentes materias primas de bajo coste, tales como residuos municipales e industriales, madera y residuos agrícolas [14]. De hecho, la síntesis de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos excede actualmente los 50 millones de toneladas por año, y se espera que aumente en las próximas décadas [15]. Sin embargo, la materia prima basada en lignocelulosa tiene el inconveniente de que requiere unas etapas iniciales de pretratamiento más complejas, lo que encarece el coste de su procesamiento [16]. El desafío es, por tanto, desarrollar tecnologías que hagan viable económicamente este proceso. Existen cuatro etapas en la producción bioetanol basado en material lignocelulósico: pretratamiento, hidrólisis, fermentación y destilación. El proceso de destilación puede concentrar el etanol hasta un 95.6 vol% (89.5 mol%) que corresponde con la composición del azeótropo formado con un punto de ebullición a 78.2 °C. Una purificación mayor por

destilación no es posible, lo que hace necesaria la aplicación de procesos más complejos de purificación [17].

1.2.2. Valorización catalítica del bioetanol

Aunque su uso como biocombustible 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 alto 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 [18,19] 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 mil toneladas [20]. De hecho, la transformación catalítica del etanol en productos de mayor valor añadido ha sido objeto de estudio por la comunidad científica desde hace más de medio siglo.

Por otro lado, desde el punto de vista académico, es también interesante estudiar reacciones de transformación de etanol. En primer lugar, es uno de los compuestos oxigenados más importantes, y su desoxigenación permite obtener información acerca del proceso de eliminación de oxígeno de moléculas más complejas. En segundo lugar, el etanol puede reaccionar dando lugar a diferentes productos y por ello puede ser empleado como test para relacionar los mecanismos de reacción con las propiedades de los catalizadores, concretamente sus propiedades ácido/base [21].

En la Tabla 1 se recogen los principales productos de elevado valor que pueden obtenerse a partir del etanol mediante diferentes reacciones catalíticas así como su aplicación industrial.

Tabla 1. Métodos de obtención y aplicación de los principales productos derivados de la valorización catalítica del etanol.

Compuesto	Reacción (Nombre del proceso)	Industria	Ref.
Acetaldehído	1)Deshidrogenación	Química	22
	2)Oxidación		23
Ácido acético	Oxidación completa (Proceso de Cativa)	Química	24
Acetato de etilo	Deshidrogenación y condensación (Reacción de Tishchenko)	Química	25
Hidrógeno	Reformado	Combustibles	26
Etileno	Deshidratación intramolecular	Polímeros	27
Dietil éter	Deshidratación intermolecular	Combustibles	28
1-butanol	Condensación (Reacción de Guerbet)	Combustibles	29
1,3-butadieno	Condensación (Reacción de Lebedev)	Plásticos	30
Dietoxietano	Acetilación de etanol y acetaldehído	Farmacéutica, cosmética	31

La acidez y basicidad de los catalizadores sólidos son dos importantes factores que influyen en su actividad y selectividad a los diferentes productos. En la Figura 2 se expone un esquema de las diferentes alternativas de valorización del bioetanol en función del tipo de catálisis aplicada.

De manera general, se puede decir que la descomposición de etanol sobre catalizadores sólidos puede ocurrir a través de las siguientes reacciones competitivas [21]: (1) deshidratación intermolecular, que da lugar a dietil éter (DEE) y agua; (2) deshidratación intramolecular, que conduce a la formación de etileno y agua; (3) deshidrogenación, lo que produce acetaldehído e hidrógeno; y (4) descomposición total en CO, H₂, CH₄, C y O. El resto de compuestos posibles a obtener son productos de diferentes reacciones secundarias implicadas, en función del tipo de catálisis aplicada.

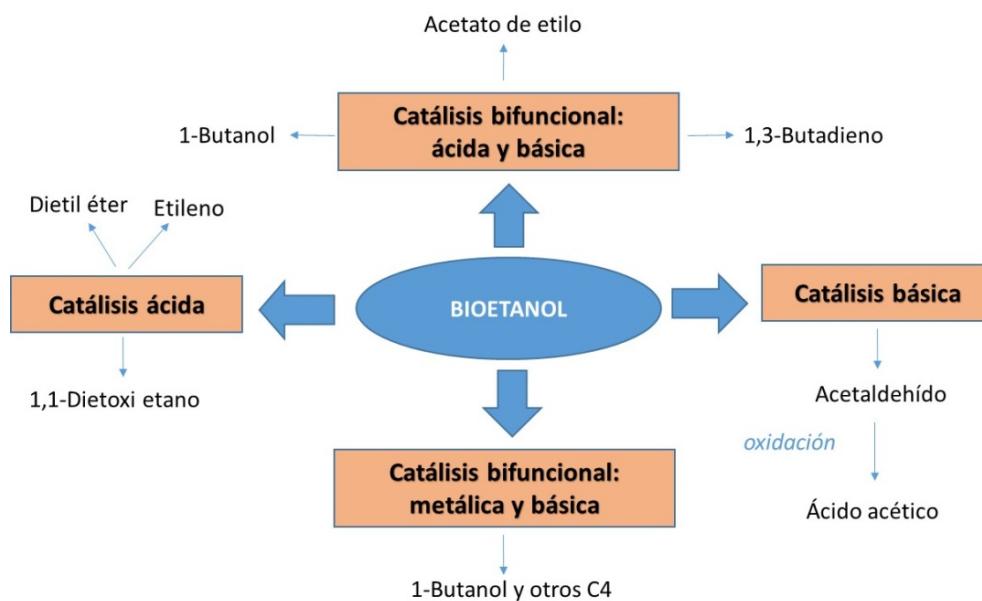
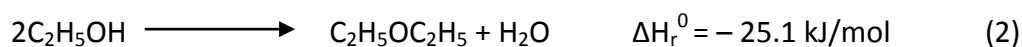


Figura 2. Esquema de las diferentes alternativas de valorización del bioetanol en función del tipo de catálisis aplicada.

1.2.2.1. Reacciones de deshidratación de bioetanol

El proceso de catálisis ácido involucrado en reacciones de deshidratación de bioetanol es probablemente la ruta de valorización del bioetanol más explorada por la comunidad científica. En general, los procesos catalizados por materiales de naturaleza ácida han sido mucho más estudiados que los que implican catálisis básica. Los catalizadores estudiados para los procesos de deshidratación son principalmente óxidos metálicos de naturaleza ácida tales como alúmina [32], titania-alúmina [33], titania-silice [34], zeolitas [35,36] además de heteropoliácidos [37] y también materiales carbonosos modificados con grupos ácidos superficiales como demostró nuestro grupo de investigación [38].

Los posibles productos obtenidos mediante la deshidratación del etanol son el etileno (1) y el DEE (2), obtenidos a través de las reacciones:



La primera reacción es endotérmica, mientras que la segunda es exotérmica. El DEE se produce fundamentalmente a temperaturas relativamente bajas, sin embargo, a altas temperaturas, se ve favorecida la deshidratación intramolecular.

El etileno es un material de crucial importancia en la industria petroquímica. La mayor parte de su producción se destina a la síntesis de plásticos, bien para obtener directamente polietileno, bien como materia prima para monómeros del cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo y poliestireno, y también como copolímero para cauchos. En la mayor parte del mundo sigue siendo un petroquímico, obteniéndose por craqueo térmico de hidrocarburos saturados. Sin embargo, debido al alto coste de producción, en algunos países como Brasil o India, la obtención de etileno a partir de etanol es un proceso ya implantado comercialmente.

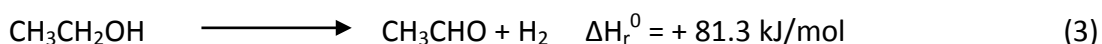
Por su parte, el DEE tiene importantes aplicaciones industriales como disolvente y es particularmente atractivo por sus propiedades como combustible gracias a su elevado poder calorífico y a su alto número de cetano.

1.2.2.2. Deshidrogenación de bioetanol a acetaldehído

El acetaldehído o etanal es un importante intermedio en síntesis orgánica. Se trata de un aldehído, de fórmula molecular CH_3CHO . Debido a su alta reactividad química, se usa principalmente como materia prima en la síntesis de numerosos productos químicos, tales como el ácido acético, el anhídrido acético, el crotonaldehído, la piridina y el ácido peracético, entre otros [39,40]. Cabe mencionar que el consumo de acetaldehído y su empleo como intermediario químico ha cambiado en los últimos años. Mientras que en países como Estados Unidos desde 1993 ya no se usa para la producción de ácido acético, butanol o 2-etil-hexanol, debido a que se han desarrollado otras vías alternativas para la síntesis de estos productos, el consumo de acetaldehído para sintetizar otros productos químicos como ácido periacético o derivados de piridina está aumentando en los últimos años [39].

En la actualidad, la ruta industrial más ampliamente utilizada en la síntesis de acetaldehído es el proceso Wacker [41], mediante la oxidación del etileno empleando como catalizadores cloruros de cobre y paladio en fase homogénea. Esta síntesis, que data de finales de los años 50, produce residuos clorados y requiere de un alto coste energético. Otro método posible, pero menos extendido, es mediante la hidratación del acetileno, que precisa el uso de compuestos de mercurio, el cual es un metal tóxico. Existe, por tanto, una necesidad de desarrollar nuevas rutas de síntesis y catalizadores heterogéneos para su síntesis. No obstante, en algunos países con una industria petroquímica menos desarrollada, el bioetanol ya se emplea como materia prima la síntesis de acetaldehído a pequeña escala [39].

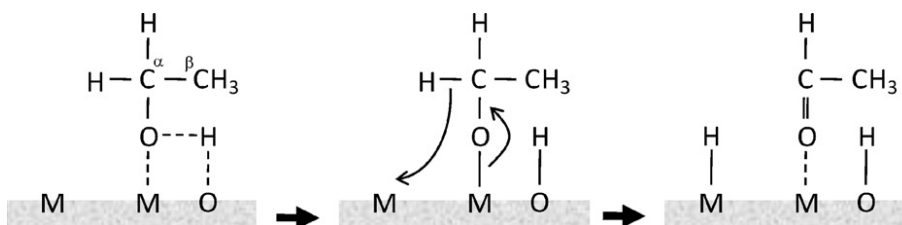
El acetaldehído se puede obtener a partir del etanol mediante un proceso de deshidrogenación o bien por oxidación en presencia de oxígeno (o aire) [42]. En general, los procesos de deshidrogenación oxidativa que implican la presencia de oxígeno conllevan problemas de seguridad relacionados con la posible combustión del alcohol reactante, lo cual es un aspecto crítico a considerar en el caso de la aplicación práctica a mayor escala. Por ello, la deshidrogenación no oxidativa de alcoholes supone un reto de creciente importancia tanto desde el punto de vista práctico así como medioambiental. Asimismo, esta ruta conlleva una serie de ventajas respecto a la oxidativa, como el aumento de la selectividad hacia el aldehído correspondiente puesto que se suprime la formación de productos de mayor grado de oxidación (ácido carboxílico), y además, se evita la formación de agua como subproducto, que frecuentemente desactiva al catalizador y complica los procesos de purificación de los productos. Asimismo, se obtiene hidrógeno como subproducto, el cual podría tener aplicaciones como vector energético. La deshidrogenación de etanol a etanal es un proceso endotérmico (3):



Contrariamente a la reacción de deshidratación de etanol, el proceso de deshidrogenación de etanol rindiendo acetaldehído es un campo mucho menos explorado, a pesar de que esta ruta se ha planteado como prometedora desde el punto de biorefinerías sostenibles [18].

Existen algunas patentes publicadas que describen la reacción de deshidrogenación de etanol rindiendo acetaldehído sobre catalizadores de zinc y cromo, óxidos de metales de tierras raras y mezclas de óxidos de cobre y cromo (ver referencias citadas en [39]). Sin embargo, en la mayoría de los casos, se requiere la posterior regeneración del catalizador.

Varios trabajos en la literatura describen la obtención de acetaldehído sobre materiales de naturaleza básica como óxido de magnesio [43] y óxido de zinc [44]. También se ha descrito la obtención de acetaldehído sobre óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas [45]. León et al. [45] exponen el mecanismo de deshidrogenación de etanol sobre óxidos metálicos como se muestra en el Esquema 1 (mecanismo Ecb1). En su trabajo explican este proceso sobre un óxido mixto MgAlO, pero el mecanismo es extensible a otros óxidos metálicos. En primer lugar, la molécula de etanol es adsorbida sobre un par ácido-base de fuerza media: $Mg^{2+}-O^{2-}$. Posteriormente, la abstracción del hidrógeno adsorbido conduce a un intermedio superficial etoxi, que finalmente se disocia en el aldehído y un hidrógeno tipo hidruro, que implica un sitio ácido vecino.



Esquema 1. Mecanismo de formación de acetaldehído a partir de etanol sobre óxidos metálicos [45]

Si bien los óxidos metálicos tienen capacidad de deshidrogenar la molécula de etanol, generalmente requieren que la reacción se produzca a altas temperaturas (>573 K). La deshidrogenación de etanol también se puede llevar a cabo sobre catalizadores metálicos, permitiendo operar a menores temperaturas que en el caso de los óxidos metálicos, ya los metales tienen superiores propiedades deshidrogenantes [46]. Las propiedades intrínsecas de los metales de transición vienen determinadas la banda d , dando como resultado la obtención

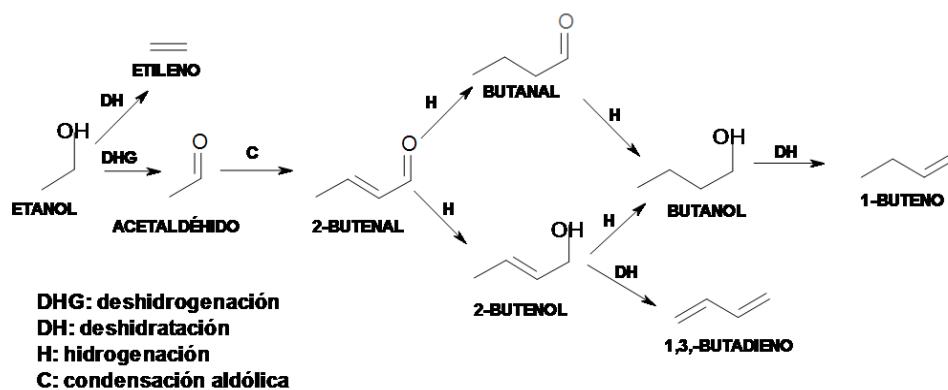
selectiva de los productos y una actividad catalítica característica. Se ha reportado la deshidrogenación de etanol sobre catalizadores de Cu [22, 40], Ag [47], Pd [48], Au [49] y Ru [50]. De entre estos, tal vez el más interesante es el cobre, por su abundancia, su bajo precio y sus altas selectividades al producto de deshidrogenación, superiores a las obtenidas por metales nobles como Pd y Pt [50,51] que tienden a catalizar la reacción de descarbonilación del acetaldehído formado. De hecho, los catalizadores de cobre se han venido utilizando industrialmente en la deshidrogenación de alcoholes desde hace muchos años [52]. Sin embargo, la aplicación de catalizadores de Cu se ha visto limitada por la rápida desactivación que sufre como consecuencia de procesos de sinterización, debido a la baja temperatura Tamman del cobre, que refleja un punto de fusión relativamente bajo: 1356 K [53]. Con el objetivo de mejorar la dispersión de los catalizadores de cobre y así evitar o retrasar el fenómeno de la sinterización, se han venido aplicando promotores estructurales como óxido de cromo (Cr_2O_3) [54], lo que conlleva una satisfactoria estabilidad de estos catalizadores en reacciones de deshidrogenación de alcoholes [55]. Sin embargo, por razones medioambientales, el uso de cromo se está prohibiendo en numerosos países [56].

En esta misma línea, los catalizadores de Cu soportados sobre sílice mesoporosa parece que son bastante apropiados como catalizadores en la reacción de deshidrogenación de etanol siendo los enlaces Si-O-Cu los responsables de mantener la estabilidad del cobre [57]. Pero, el grupo Si-OH puede también catalizar reacciones secundarias como la deshidratación del etanol y la condensación para producir productos C4 [58]. Como consecuencia, se reduce significativamente la selectividad hacia el producto de deshidrogenación. Estos problemas son extensibles a otros óxidos metálicos empleados como soportes, tales como Al_2O_3 o ZrO_2 , debido a la presencia de grupos hidroxilo o sitios básicos/ácidos en sus superficies que pueden interferir en el transcurso de la reacción catalizando reacciones secundarias [59].

Así pues, el reto es encontrar catalizadores de cobre que sean activos y a la vez altamente selectivos, y que sean estables en las condiciones requeridas en la

reacción de deshidrogenación de etanol, empleando además, materiales compatibles con el medioambiente.

Desde el punto de vista académico, es también interesante el estudio de la reacción de deshidrogenación de etanol para obtener acetaldehído, ya que este es el punto de partida de sucesivas reacciones de condensación rindiendo moléculas de cadena más larga como 1,3-butadieno [45] ó 1-butanol [60,61], como se muestra en el Esquema 2. Las características superficiales del catalizador empleado determinan que la reacción siga una ruta u otra. La obtención de 1,3-butadieno a partir de etanol se conoce con el nombre de proceso Lebedev. En este proceso el etanol es deshidrogenado, deshidratado y dimerizado sobre catalizadores MgO/SiO_2 [62]. Aunque en algunas partes del mundo se emplea la síntesis de Lebedev para la obtención de 1,3-butadieno, este es producido habitualmente como subproducto en el craqueo con vapor de agua de derivados del petróleo durante la obtención del etileno. Sin embargo, debido a la tendencia en la búsqueda de procesos de síntesis a partir de recursos renovables, la exploración acerca de materiales idóneos para esta síntesis está recobrando también un mayor interés en los últimos tiempos [19].



Esquema 2. Posibles productos obtenidos a partir de etanol.

1.2.2.3. Condensación de bioetanol a 1-butanol

Como se dijo en el apartado anterior, el acetaldehído formado a partir de la deshidrogenación del etanol, puede verse involucrado en sucesivas reacciones de condensación. Entre estas, probablemente la que mayor interés está despertando

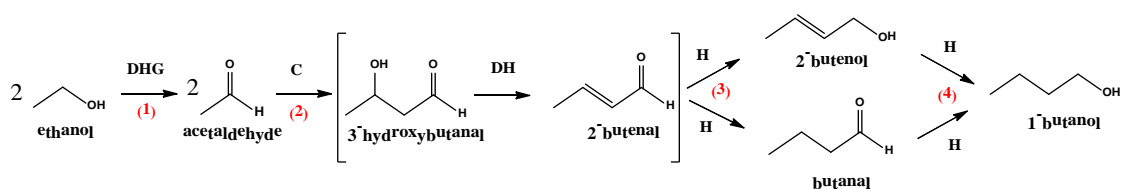
en los últimos años es la que da lugar a la formación de 1-butanol, a través de lo que se conoce como la reacción de Guerbet. En esencia, en este proceso un alcohol primario o secundario reacciona con sí mismo o con otro alcohol para producir un alcohol de cadena más larga.

La síntesis de Guerbet [63] se conoce desde hace más de un siglo, pero es en los últimos años cuando la síntesis de alcoholes de peso molecular elevado a partir de alcoholes de bajo peso molecular (ej. metanol, etanol) ha adquirido un considerable interés debido al potencial empleo de estos compuestos oxigenados en la preparación de combustibles de automoción y también aditivos para estos últimos. En concreto, ha resurgido el interés en el desarrollo de métodos sostenibles de obtención de 1-butanol, ya que este ha irrumpido en el campo de los biocombustibles como un potencial sustituto del bioetanol. El butanol presenta numerosas ventajas frente al etanol, como su menor volatilidad, es inmiscible con el agua, no es corrosivo y por ello su transporte y manipulación son más seguros y, lo que es más importante, tiene un mayor poder calorífico, similar al de la gasolina [64,65]. Además, a diferencia de otros alcoholes, el butanol tiene un ratio aire/combustible similar al de la gasolina, lo que le hace más apropiado para usarse en los vehículos actuales sin ninguna modificación sustancial de los motores de combustión [66]. Además de usarse como aditivo para combustibles líquidos, el butanol se utiliza en la industria química para diversas aplicaciones, como la fabricación de acrilato de butilo, acetato de butilo, glicoles, plastificantes y disolventes. También se emplea como agente extractor en la industria de aromas y fragancias.

Tradicionalmente, el butanol se producía a través de la fermentación bacteriana conocida como acetona-butanol-etanol (ABE), pero en los años 50 este método se sustituyó por la ruta petroquímica conocida como el proceso Oxo, donde el propileno se hidroformila usando un catalizador homogéneo de rodio y empleando gas de síntesis para dar butanal, el cual es hidrogenado posteriormente a 1-butanol [67]. Pero esta ruta de síntesis no duró mucho tiempo debido al aumento de los precios del petróleo, lo que hizo resurgir de nuevo la fermentación ABE en muchos países. No obstante, algunos estudios han puesto de manifiesto las

limitaciones de este proceso, como el bajo rendimiento a 1-butanol y la formación de subproductos (acetona y etanol) [68]. Como alternativa, estos estudios plantean la conversión directa a butanol a partir de etanol como una ruta más favorable, porque la reacción transcurre a través de menos pasos y de una manera más eficiente [68]. Teniendo en cuenta que el bioetanol es un derivado de la biomasa, la conversión catalítica de bioetanol a butanol representa una eficiente alternativa para la producción de combustibles a partir de un recurso renovable.

La síntesis de alcoholes de Guerbet se ha llevado a cabo tradicionalmente empleando bases homogéneas (hidróxidos de metales alcalinos) en presencia de un catalizador metálico [69]. La reacción de Guerbet para obtener 1-butanol a partir de etanol consiste en los pasos siguientes (Esquema 3): (1) la deshidrogenación de etanol a acetaldehído, (2) la condensación aldólica del acetaldehído a crotonaldehído y, por último, los pasos (3) y (4) son hidrogenaciones del producto insaturado, crotonaldehído y 2-butenol o butanal, respectivamente, para dar lugar a 1-butanol. El componente metálico es responsable de la deshidrogenación del etanol así como de las hidrogenaciones de los compuestos C4 intermedios a 1-butanol, mientras que la base homogénea lleva a cabo la etapa de condensación aldólica.

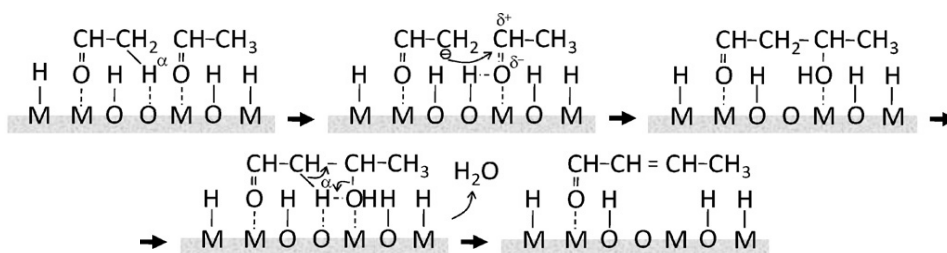


Esquema 3. Mecanismo de condensación de etanol basado en la reacción de Guerbet. DHG: deshidrogenación, C: condensación aldólica; DH: deshidratación, H: hidrogenación.

A pesar de que con los catalizadores homogéneos estudiados en esta reacción se obtienen resultados altamente satisfactorios [70], es ampliamente conocido que el uso de catalizadores heterogéneos es más deseable desde un punto de vista sostenible. En la literatura se pueden encontrar varias revisiones bibliográficas sobre catalizadores heterogéneos empleados en esta reacción [71-

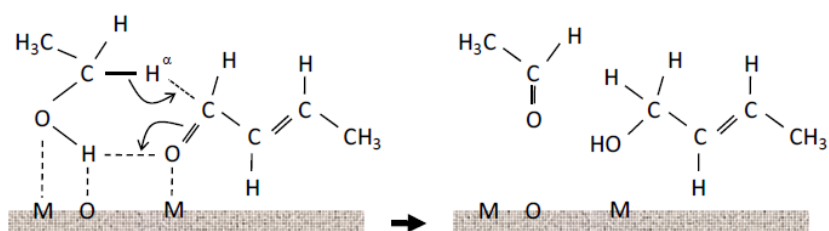
73]. De estas revisiones generalmente se extrae que, debido a la pluralidad y complejidad de las reacciones implicadas, la síntesis de Guerbet requiere sistemas catalíticos que exhiban al mismo tiempo propiedades básicas, ácidas, hidrogenantes y deshidrogenantes. Puesto que se considera que la deshidrogenación es la etapa limitante del proceso, frecuentemente los sistemas catalíticos estudiados incorporan un metal de transición como agente deshidrogenante/hidrogenante, ya que como se comentó en el apartado anterior, estos tienen superiores propiedades deshidrogenantes que los óxidos metálicos. Así, gran parte de los trabajos publicados y patentes describen catalizadores bifuncionales consistentes en un óxido metálico de naturaleza básica y un metal de transición como Cu [74], Ni [75] o Pd [76,77].

En la literatura también se ha descrito la reacción de Guerbet sobre catalizadores heterogéneos en ausencia de metales de transición, tales como óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas. En este caso, la primera etapa, que sería la deshidrogenación de etanol a acetaldehído, tiene lugar a través del mecanismo que se explicó en el anterior apartado (Esquema 1). Posteriormente, la etapa de condensación aldólica sigue un mecanismo como explica M. León [78] en su Tesis Doctoral y que se representa en el Esquema 4. La reacción tiene lugar entre dos moléculas de acetaldehído adsorbidas sobre un par ácido-base $Mg^{2+}-O^{2-}$, comenzando con la sustracción de un hidrógeno α , de carácter ligeramente ácido, de una de las moléculas de acetaldehído. El carbanión resultante (enolato) ataca al carbono electrofílico del acetaldehído adyacente, para formar un aldol, el cual no es estable y rápidamente se deshidrata a 2-butenal, un aldehído α,β -insaturado, el primer producto de la condensación.



Esquema 4. Mecanismo de condensación aldólica sobre óxidos metálicos. Adaptado de [45]

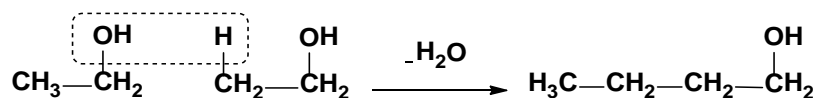
El 2-butenal sigue dos caminos alternativos de hidrogenación: (a) hidrogenación del doble enlace C=C (butanal), (b) hidrogenación del grupo carbonilo C=O (2-butenol). Normalmente, la hidrogenación de enlaces C=C y C=O se entiende en presencia de hidrógeno y de catalizadores metálicos, pero en el caso de óxidos metálicos es ampliamente aceptado que la reducción de aldehídos α,β -insaturados tiene lugar a través del mecanismo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) [79]. Este mecanismo implica la formación de un intermedio cíclico de seis miembros formado por moléculas adyacentes de aldehído y etanol, que resulta en la transferencia de un hidruro (hidrógeno α) de la molécula de etanol, como se muestra en el Esquema 5. Existe una cierta incertidumbre en lo que concierne a los papeles respectivos de los centros ácidos y/o básicos superficiales. No obstante, se han propuesto una serie de variantes para el mecanismo MPV sobre catalizadores heterogéneos dependiendo de la naturaleza química del material empleado. En el caso de óxidos metálicos parece estar claro que el papel de los pares ácido-base es esencial en la formación del intermedio cíclico. Mecanismos análogos se podrían postular para la hidrogenación del butanal a 1-butanol.



Esquema 5. Reducción del enlace C=O por el mecanismo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) [78]

El mecanismo de la síntesis de 1-butanol expuesto hasta ahora se considera un proceso indirecto, en el cual el etanol se transforma en 1-butanol vía acetaldehído. Sin embargo, algunos investigadores [29,80,81] han explicado el mecanismo de síntesis del 1-butanol por condensación directa de dos moléculas de etanol en catalizadores no promovidos por metal de transición, tales como MgO o hidroxiapatitas. En este caso, la reacción transcurre por sustracción de un protón

del carbono β y el ataque nucleófilo a la segunda molécula de etanol, como se muestra en el Esquema 6.



Esquema 6. Dimerización de dos moléculas de etanol.

Aunque la reacción de Guerbet con alcoholes de cadena larga ha sido ampliamente estudiada, los sistemas catalíticos empleados en la reacción de condensación de etanol todavía requieren mejoras respecto a conversión y selectividad, debido principalmente a las numerosas reacciones secundarias que se producen como consecuencia de la alta reactividad del producto intermedio, el acetaldehído. Además de seguir la condensación con sí mismo dando 2-butenal, el acetaldehído puede reaccionar con otra molécula de etanol a través de la reacción de Tishchenko rindiendo acetato de etilo [82], o con dos moléculas de etanol a través de la reacción de acetilación catalizada por centros ácidos dando lugar a 1,1-dietoxietano [31]. Otras reacciones secundarias implicadas están relacionadas con la existencia de centros ácidos superficiales que tienden a catalizar los productos de la deshidratación, DEE o etileno. También el 1-butanol formado puede sufrir sucesivas reacciones de condensación generando alcoholes de cadena más larga.

Dada la importancia de los alcoholes superiores, se siguen necesitando nuevos y mejorados catalizadores para su síntesis. El reto es encontrar catalizadores que exhiban simultáneamente propiedades hidrogenantes/deshidrogenantes, y además, un equilibrio adecuado entre centros básicos/ácidos, para favorecer la selectividad al producto deseado y evitando simultáneamente, en la medida de lo posible, las reacciones secundarias.

1.3. Catálisis heterogénea

Como se ha comentado en el anterior apartado, la reacción de Guerbet ha sido tradicionalmente llevada a cabo empleando una base homogénea en presencia de un catalizador metálico. Una de las principales desventajas asociadas a esta reacción es que el uso de catalizadores básicos homogéneos produce problemas de corrosión en los reactores además de los problemas de separación del catalizador tras la reacción y su reutilización en sucesivos ciclos de reacción. En este sentido, la catálisis heterogénea surge para superar esas limitaciones. No cabe duda que el empleo de catalizadores heterogéneos representa una alternativa más idónea desde el punto de vista medioambiental así como de procesamiento de efluentes.

Sin embargo, los procesos de catálisis heterogénea son bastante más complejos pues es más difícil determinar los mecanismos y los factores cinéticos del proceso. Dado que en este sistema el catalizador está en distinta fase que el reactivo, se suelen tener sistemas gas/sólido o líquido/sólido donde la fase sólida es el catalizador. Brevemente, el proceso de un ciclo catalítico consta de las siguientes etapas:

- a) Transporte de los reactivos desde el seno del fluido a la superficie externa de la partícula de catalizador (Difusión externa).
- b) Transporte de los reactivos a través de los poros de la partícula de catalizador (Difusión interna).
- c) La reacción de las especies adsorbidas para formar los productos.
- d) La desorción de los productos del catalizador (Difusión interna).
- e) El transporte de los productos desde el catalizador al medio de reacción (Difusión externa).

En estas reacciones es más difícil conocer la etapa determinante de la velocidad de la reacción puesto que aunque la reacción química sucede en la tercera etapa de este ciclo, en las etapas b) y d) también tienen lugar cambios químicos. A veces, incluso el transporte de reactivos y productos entre el catalizador y el medio de reacción pueden causar limitaciones de velocidad. Con el

fin de obtener las propiedades catalíticas intrínsecas (cinética de reacción y selectividad) a partir de datos experimentales, es necesario llevar a cabo un buen diseño de las características del reactor y de las condiciones experimentales.

Generalmente, un catalizador actúa disminuyendo la energía de activación de una reacción química, de modo que incrementa la velocidad de la reacción de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Donde K es la constante de equilibrio termodinámico, A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación, R la constante de los gases ideales y T la temperatura.

Por tanto, 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. Se habla de no sufrir cambios irreversibles o permanentes puesto que se sabe que el catalizador interacciona con el sustrato para dar un intermedio de reacción que requiere una energía de activación menor y que tras la reacción el catalizador es recuperado. De esta manera, en presencia del catalizador se sigue un camino de reacción diferente al no catalizado, con lo que varían los factores cinéticos como son la velocidad de reacción y la energía de activación, pero no los factores termodinámicos. Es decir, un catalizador no es capaz de iniciar una reacción no espontánea pero sí es capaz de acelerar una reacción termodinámicamente viable aunque esta sea muy lenta.

Para conocer cómo se involucra el catalizador en la reacción es importante conocer sus propiedades. Algunos parámetros que influyen en el funcionamiento de un catalizador heterogéneo son: la naturaleza del metal (en el caso de catalizadores metálicos), las propiedades ácido-base, el soporte (que permite la dispersión de la fase activa) y el método de preparación (impregnación a humedad incipiente o en exceso de disolvente, intercambio iónico, deposición-precipitación, etc.), entre otros. Muchos de estas variables serán analizadas a lo largo de la presente Tesis Doctoral para los sistemas catalíticos estudiados.

1.3.1. Catalizadores sólidos básicos en las nuevas rutas de valorización de la biomasa

El estudio y diseño de nuevos catalizadores heterogéneos de naturaleza básica es de gran interés en el campo de la valorización de la biomasa [83]. Los catalizadores de carácter básico y su química han sido mucho menos estudiados que los sólidos ácidos. Hay que tener en cuenta que hasta ahora, la mayoría de procesos estudiados implicaban la ruptura de enlaces carbono-carbono a partir del petróleo, lo que normalmente precisa de catalizadores ácidos, mientras que cuando la materia prima es la biomasa, en general, se requiere formar enlaces carbono-carbono, procesos que implican habitualmente la catálisis básica. El estudio de los catalizadores de naturaleza básica está permitiendo el descubrimiento y, sobre todo, el progreso en el desarrollo de catalizadores básicos heterogéneos que ofrecen incluso en algunos casos mejores resultados que los convencionales homogéneos, representados comúnmente por el NaOH. El problema es que, hasta el momento, no se puede competir económicamente a escala industrial con este catalizador, ya que se han desarrollado procesos bien establecidos para operar con él, incluyendo el tratamiento apropiado de los efluentes. Además de resultar más caros, los catalizadores sólidos básicos sufren desactivación y requieren de regeneración. Así pues, el desafío para la aplicación industrial de los catalizadores básicos heterogéneos consiste en descubrir efectos de selectividad inusuales o nuevas reacciones que requieran combinaciones específicas de centros básicos y pares ácido-base, empleando catalizadores económicamente accesibles [83].

Antes de mencionar algunos de los materiales sólidos de naturaleza básica que se emplean como catalizadores, se pasará a definir el concepto de basicidad en sólidos.

1.3.1.1. Basicidad superficial en sólidos

En la bibliografía se han formulado diferentes definiciones de basicidad. Según la teoría de Arrhenius una base es cualquier especie capaz de liberar iones hidroxilo en disolución. Este enfoque propone los hidróxidos metálicos como bases

típicas. Posteriormente, Brønsted [84] definió una base como cualquier especie que es capaz de combinarse con protones. La definición de Brønsted, por tanto, considera un rango más amplio para las bases que la de Arrhenius. En el mismo año, Lewis [85] planteó una perspectiva diferente, definiendo base como cualquier especie que contenga un par de electrones que pueda donar para formar un enlace dativo o de coordinación. Esta definición es la más general de todas y es independiente del medio de reacción. La definición de ácido de Lewis (cualquier especie que tenga un orbital libre disponible, como un protón, un catión metálico o cualquier otra especie catiónica) es más amplia que la de Brønsted (especies dadoras de protones). En cambio, las bases de Lewis y Brønsted coinciden, pues todas las especies con pares electrónicos disponibles son bases tanto de Lewis como de Brønsted.

La basicidad superficial de materiales sólidos se define de forma análoga a la aplicada a las bases convencionales. Por tanto, un centro básico superficial de Lewis es aquel capaz de donar un par electrónico a una molécula adsorbida. De una forma más general, podría decirse que la superficie activa corresponde a centros con densidad electrónica relativamente alta.

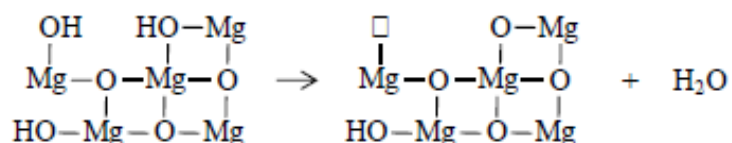
Los catalizadores básicos sólidos como los óxidos e hidróxidos de metales alcalinotérreos, así como metales alcalinos y óxidos soportados sobre óxidos de metales alcalinotérreos, se presentan como prometedoras alternativas a las bases homogéneas por ser relativamente económicos y abundantes. Otros óxidos metálicos que pueden presentar propiedades básicas son ZnO, ZrO₂, TiO₂ y ThO₂. Aunque la mayoría de los catalizadores básicos se presentan como óxidos, siendo los centros básicos los átomos de oxígeno con un par de electrones libres (O²⁻), pueden existir centros básicos constituidos por elementos de distinta naturaleza en los que su reactividad debe ser diferente. Otro tipo de sólidos básicos son las arcillas aniónicas [86] o las zeolitas intercambiadas con metales alcalinos [87].

A continuación se describirán brevemente dos tipos de catalizadores sólidos empleados frecuentemente en reacciones que requieren catálisis básica: el óxido de magnesio y el óxido de zinc.

1.3.1.2. Óxido de magnesio

El óxido de magnesio es uno de los óxidos de metales alcalinotérreos más ampliamente utilizados en reacciones que implican procesos de catálisis básica. Se ha empleado frecuentemente como material referente en procesos que involucran reacciones de condensación aldólica [88,89]. Además, el óxido de magnesio puro o promovido con metales alcalinos también cataliza las reacciones de Cannizzaro y Tischenko [90,91], la condensación de Knoevenagel [92] y reacciones de transesterificación [93], entre otras.

En la literatura se pueden encontrar diferentes procedimientos de síntesis de óxido de magnesio, y además, también se pueden usar diferentes sales precursoras para su síntesis (hidróxido, carbonato, oxalato, cloruro de magnesio, etc.) lo cual repercute directamente en sus propiedades superficiales y en su área superficial. Uno de los métodos más habituales es por descomposición térmica del hidróxido de magnesio [94]. Durante este proceso se produce la deshidroxilación que implica la pérdida de una molécula de agua a partir de dos hidroxilos de capas adyacentes, lo que conduce a la creación de vacantes de oxígeno y de iones de oxígeno coordinadamente insaturados, es decir, a la creación de centros ácidos y básicos, respectivamente (Esquema 7). Estos cambios conllevan tensiones que dan lugar a defectos estructurales y pérdida de cristalinidad y, como consecuencia, a un aumento en el área superficial.



Esquema 7. Descomposición de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en MgO y formación de vacantes de oxígeno [78].

1.3.1.3. Óxido de zinc

El óxido de zinc es uno de los óxidos metálicos de carácter básico más importantes, ampliamente utilizado como catalizador en la industria, siendo un componente esencial del catalizador empleado en la síntesis del metanol [95].

Además, debido a sus propiedades como material semiconductor, ha recibido mucha atención en los procesos de fotocatalisis para la degradación de contaminantes [96].

El óxido de zinc cristaliza principalmente en una estructura tipo wurtzita [97]. Se trata de una estructura cristalina hexagonal, en la que cada ión de zinc está coordinado tetraédricamente a cuatro oxígenos y viceversa. En los prismas hexagonales, las caras polares $(0001)\text{-Zn}$ y $(000\bar{1})\text{-O}$ se localizan perpendicularmente al eje c (caras basales) mientras que las caras apolares $(10\bar{1}0)$ ó $(10\bar{2}0)$ son paralelos a él (caras laterales) (Figura 3). Puesto que el óxido de zinc puede presentar una gran variedad de morfologías y orientaciones, como superficies monocristalinas, nanoestructuras, nanopartículas con diferentes ratios caras polar/no polar, varios trabajos experimentales han tratado de relacionar sus propiedades catalíticas con factores estructurales. Algunos estudios han demostrado que las propiedades catalíticas, como la selectividad [98] o la actividad catalítica [99] cambian dependiendo de las caras expuestas. Por ejemplo, Vohs y Barteau [100,101] llevaron a cabo varios estudios que demuestran la relación existente entre la superficie estructural con las propiedades ácido-base en el ZnO. Encontraron que los ácido acético y propiónico se descomponían preferentemente sobre la cara polar $(0001)\text{-Zn}$ para formar las correspondientes especies carboxilato sobre la superficie. Por el contrario, dedujeron que la cara $(000\bar{1})\text{-O}$ no participaba en la descomposición de estos ácidos, lo que atribuyeron a la ausencia de pares ácido-base accesibles en esta superficie [100].

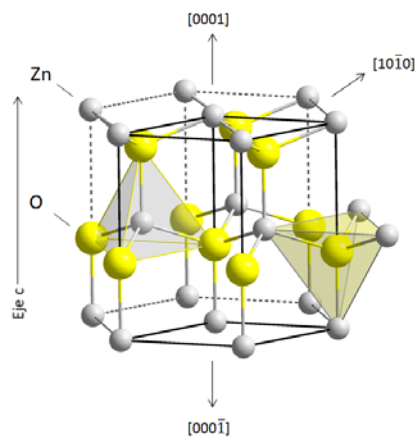


Figura 3. Estructura cristalina del ZnO.

Sin embargo, la mayoría de estos estudios se refieren habitualmente a procesos realizados en condiciones de alto vacío y con superficies monocristalinas. Pero es ampliamente conocido que las partículas de ZnO comprenden un gran número de defectos, tales como bordes, esquinas o vacantes, que no presentan las superficies monocristalinas. De hecho, algunos estudios han demostrado que la química superficial del ZnO depende de la presencia de defectos tales como vacantes aniónicas [98]. Por estas razones, se hace necesario llevar a cabo estudios que relacionen estos factores estructurales con los parámetros catalíticos en condiciones de reacción y con muestras policristalinas.

El óxido de zinc podría ser un prometedor catalizador para la valorización catalítica del bioetanol [98]. La deshidrogenación de etanol sobre ZnO ha sido previamente descrita por Halaway et al. [44]. Estos investigadores estudiaron la descomposición de etanol sobre diferentes muestras de ZnO preparados a partir de diferentes precursores y encontraron que cuanto menor era la acidez del precursor, mayor era la actividad del ZnO hacia la descomposición del etanol. Por su parte, Drouilly et al. [98] estudiaron la naturaleza de los centros activos que conducen a la formación de etileno y acetaldehído a partir de etanol. Estos investigadores encontraron que la concentración de vacantes de oxígeno en el ZnO controla la conversión de etanol. Dedujeron que en el ZnO existen unos centros básicos que consisten en los clásicos pares ácido/base $\text{Zn}^{2+}\text{-O}^{2-}$, en los cuales la densidad electrónica del oxígeno está directamente influenciada por el desprendimiento o captura asociado a la formación o llenado de las vacantes de oxígeno, respectivamente. La deslocalización de los electrones producida a través de la formación de estas vacantes de oxígeno, provoca un aumento de la densidad electrónica de los centros $\text{Zn}^{2+}\text{-O}^{2-}$, aumentando su basicidad. Estos pares ácido/base son los que conducen a la formación de acetaldehído: el centro básico está implicado en la abstracción de un protón de la molécula de etanol, mientras que el centro ácido está implicado en la estabilización del resultante anión intermediario. Teniendo en cuenta que la adsorción de CO_2 se da preferentemente en las caras apolares $(10\bar{1}0)$, estos investigadores deducen que los centros activos responsables de la formación de acetaldehído se localizan en las caras apolares

($10\bar{1}0$) del ZnO. Con respecto al etileno, proponen que el centro ácido Zn^{2+} del correspondiente par ácido/base $Zn^{2+}-O^{2-}$ estaría implicado en su formación. Sin embargo, los autores no descartan que la producción de etileno (o parte de este) sobre la cara $O-(000\bar{1})$ estuviera asociada a las vacantes de oxígeno.

Además de los materiales básicos anteriormente mencionados, en los últimos años se está investigando acerca del dopado o funcionalización de la superficie de nanomateriales de carbón, lo que les posiciona como prometedores sólidos de carácter básico libres de metal. El próximo apartado está dedicado a ellos.

1.3.2. Catalizadores basados en materiales carbonosos

Como se comentó en el apartado 1.2.1 del presente capítulo, el bioetanol procedente de la fermentación de la biomasa contiene cantidades significativas de agua. Según han indicado algunos estudios, si la cantidad de agua que está presente en el etanol reactante es superior al 5% en volumen, se reducen significativamente los costes de su procesamiento [102]. Por tanto, analizar el efecto que tiene la incorporación de agua en la conversión así como en la selectividad es un factor clave para valorar el potencial de un catalizador en reacciones de valorización de bioetanol. Uno de los inconvenientes que se ha observado cuando se usan óxidos metálicos como catalizadores en la valorización catalítica de derivados de la biomasa es que estos pueden experimentar procesos de desactivación en presencia de agua. Así, algunos investigadores observaron una disminución en la conversión de etanol sobre catalizadores TiO_2-SiO_2 cuando el agua está presente [33]. En este sentido, el uso de los materiales carbonosos como catalizadores o soporte de la fase activa, podría resultar ventajoso gracias a su carácter hidrofóbico [103]. De hecho, se han publicado trabajos que demuestran que los materiales carbonosos mantienen su estabilidad en presencia de agua en reacciones de deshidratación de etanol [104]. Además, en general, muchas de las reacciones de valorización de productos derivados de la biomasa se llevan a cabo en medio acuoso, en donde los materiales

carbonosos son estables, y por tanto, relevantes candidatos para ser usados en la formulación de los nuevos catalizadores.

En este mismo sentido, los materiales carbonosos sólidos, que además presentan aplicaciones en multitud de campos, poseen unas propiedades únicas que los hacen idóneos para su uso como soporte de catalizadores. Entre estas destacan, aparte de su estabilidad físico-química e hidrofobicidad antes mencionadas, su carácter inerte, su elevada superficie específica y porosidad accesible, y la facilidad con la que su textura y química superficial pueden ser modificadas permitiendo así, por ejemplo, introducir grupos funcionales que actúen como fase activa o bien faciliten el anclaje de esta [105-107].

Tradicionalmente, los materiales de carbón se han empleado en la industria como soporte de catalizadores, siendo el carbón activado (AC, del inglés, *activated carbon*) y el carbón negro (CB, del inglés, *carbon black*) los más utilizados con aplicaciones en numerosas reacciones. Pero los materiales microporosos como el AC pueden presentar problemas relacionados con la accesibilidad a la fase activa (limitaciones difusionales) lo que se hace particularmente evidente en reacciones llevadas a cabo en fase líquida. Además, suelen presentar impurezas que pueden interferir en el desarrollo de la reacción. En este contexto, los novedosos nanomateriales mesoporosos de carbón como nanotubos, nanofibras o grafenos están planteando nuevas oportunidades en el desarrollo de catalizadores heterogéneos con un gran potencial de aprovechamiento.

1.3.2.1. Estructura de los materiales carbonosos

La configuración electrónica del átomo de carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$) explica la enorme diversidad de estructuras de sus materiales y compuestos. Por un lado, la proximidad energética entre los orbitales de valencia permite tres formas de hibridación distintas: sp^3 , sp^2 y sp , dando lugar a la formación de enlaces carbono-carbono simples, dobles y triples, respectivamente, cada uno de ellos con una distancia y geometría particular. Adicionalmente, su moderada electronegatividad

le permite formar enlaces covalentes con un gran número de elementos: oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, principalmente.

En la naturaleza el carbono sólido se encuentra como carbono amorfo o cristalino y este último en forma de diamante o de grafito. El diamante surge de la unión de átomos de carbono con hibridación sp^3 a través de cuatro enlaces σ en una estructura donde cada átomo de carbono se encuentra en el vértice de un tetraedro regular y de su extensión en el espacio se forma una red tridimensional. Las demás formas alotrópicas (Figura 4) se basan en la hibridación sp^2 de los átomos de carbono.

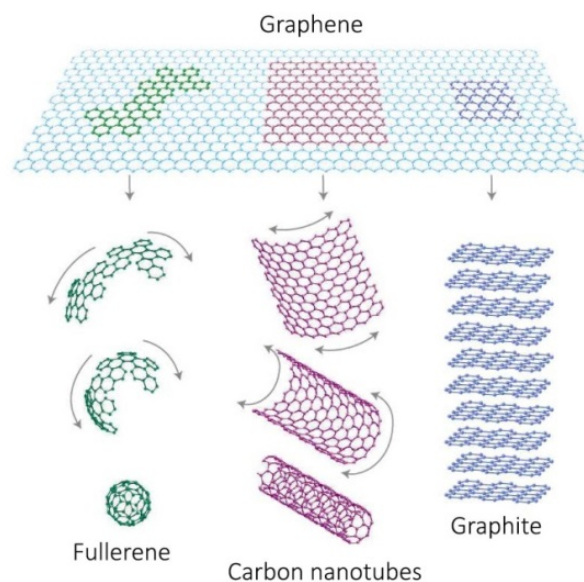


Figura 4. Formas alotrópicas del carbón basadas en la hibridación sp^2 [108].

En esta situación, idealmente los átomos se unen formando hexágonos mediante tres enlaces σ . El orbital p libre, perpendicular a los sp^2 , interacciona con otro orbital p mediante enlaces tipo π que pueden ser aislados o conjugados, como en los alquenos, o deslocalizados como en los aromáticos, aportando en este caso propiedades metálicas al carbón. De la extensión de estas unidades hexagonales en un mismo plano se obtienen láminas de grafeno. Se puede decir que el grafeno es el constituyente básico de todas las nanoestructuras gráficas como el grafito, los nanotubos (CNT), fullerenos (C_{60}), etc. Como se muestra en la Fig. 4, todas estas

formas alotrópicas se pueden construir curvando el grafeno de una manera específica. Además, de los diferentes apilamientos de las láminas de grafeno se forman las nanofibras de carbono (CNF) [109].

El grafito es un semimetal que representa la estructura gráfica más habitual, que surge del apilamiento ordenado de las láminas de grafeno a través de interacciones de tipo Van der Waals (Figura 5). El espaciado interlaminar del grafito a lo largo del eje c es 0.335 nm [110] siendo la distancia del enlace C-C de 0.142 nm. Debido a la hibridación sp^2 , cada átomo de carbono posee un orbital p libre que se emplea en un enlace π con otros átomos de carbono. De esta manera, los enlaces π se extienden a lo largo de todo el plano, con lo que los electrones libres tienen libertad de movimiento de un enlace a otro. Es por ello que el grafito es considerado un conductor de la electricidad a lo largo del plano basal ab , y no en la dirección perpendicular, eje c , debido a la relativamente elevada separación entre los planos. Por eso se dice que el grafito posee un alto grado de anisotropía, algunas de sus propiedades varían dependiendo de si éstas son medidas a lo largo del plano basal o en la dirección perpendicular.

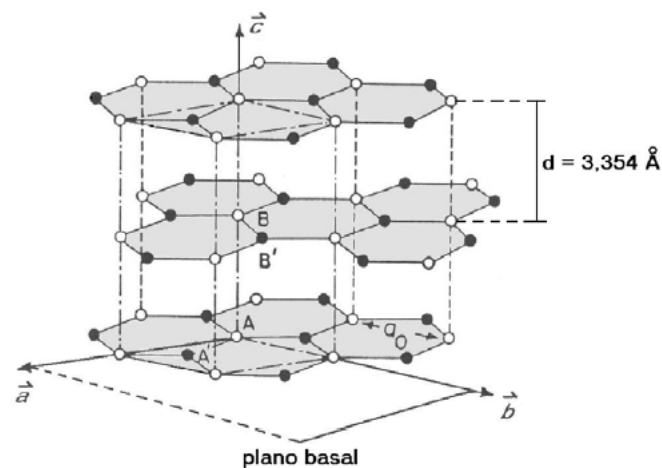


Figura 5. Estructura del grafito [111]

En realidad esta estructura bidimensional puede presentar defectos en forma de pentágonos, heptágonos, etc., alrededor de los cuales se encuentran fuertemente localizados los enlaces dobles, provocando la curvatura de las láminas

y, por tanto, la variación de las propiedades eléctricas y de su reactividad. El carácter aromático de las láminas gráficas posibilita la formación de complejos interlaminares, en los que las láminas pueden actuar como donadores de electrones, aceptores de estos, o bien formar complejos π - π mediante la interacción entre átomos de metal y las macromoléculas de carbón.

El grafito natural puede ser encontrado en diferentes partes del mundo, con tamaños de cristal normalmente menores de 0.1 mm. En ocasiones puede presentar defectos en su estructura, presentando planos intercalados y también impurezas químicas como átomos de hierro u otros metales de transición. Para ciertas aplicaciones se hace necesaria la producción de grafito sintético de mayor cristalinidad. Se puede producir grafito sintético mediante diferentes procedimientos, entre los que destacan la grafitización de carbón no gráfico, la deposición química de vapor (CVD, del inglés, *chemical vapor deposition*) de hidrocarburos a altas temperaturas y la cristalización de metales fundidos saturados con carbono. Es posible obtener grafito de una gran perfección cristalina efectuando una pirólisis de hidrocarburos a elevadas temperaturas (> 2000 °C), seguido de un tratamiento térmico de grafitización del carbono pirolítico resultante a temperaturas que superan los 2700 °C y a elevadas presiones.

1.3.2.2. Grafito de alta superficie

El grafito de alta superficie, más conocido por sus siglas en inglés HSAG (*high surface area graphite*) es un grafito sintético modificado mecánicamente, que da lugar a láminas de grafito de pequeño tamaño de partícula, resultando así en una textura predominantemente mesoporosa [112]. Además, estos han sido sometidos a un proceso de grafitización mediante un tratamiento térmico que aumenta la cristalinidad.

Como es sabido, la superficie de los materiales gráficos se puede considerar como una combinación de planos basales y sitios insaturados en las aristas de los planos gráficos. En el caso concreto de los grafitos de alta superficie, existe una gran proporción de bordes que pueden albergar otros átomos

quimisorbidos como el oxígeno, nitrógeno e hidrógeno [113]. Además, se sabe que estas valencias insaturadas en los bordes de las láminas sirven de puntos de anclaje de la fase activa.

Este tipo de material presenta también regiones ricas en electrones π dentro de los planos basales, que pueden ofrecer enlaces de transferencia electrónica con compuestos aromáticos a través de interacciones específicas π - π . No obstante, debido a que los grafitos de alta superficie están formados por cristalitas pequeños que exponen más bordes, el papel de los planos basales y las interacciones π - π se espera que sea más limitado que en el caso de cristales de mayor tamaño [107].

Varios estudios han tratado de esclarecer qué factores gobiernan la dispersión metálica en este tipo de materiales carbonosos, así como en la estructura y propiedades de las partículas metálicas soportadas. En primer lugar, hay que tener en cuenta que la síntesis de catalizadores metálicos soportados implica una serie de etapas consecutivas, en las cuales existen numerosas variables tales como el precursor metálico, el disolvente empleado, el secado, la temperatura de descomposición del precursor metálico o de reducción, así como la química superficial de las superficies gráficas empleadas como soporte. Tradicionalmente, se ha pensado que los grupos oxigenados introducidos en la superficie de HSAG, particularmente el caso de los grupos carboxílicos, pueden actuar como puntos de anclaje de la fase activa mediante intercambio iónico con los precursores metálicos [114]. Sin embargo, frecuentemente se olvida que la estabilidad térmica de estos grupos funcionales está limitada a temperaturas cercanas a 400 °C, temperatura a la cual tiene lugar frecuentemente la reducción y/o descomposición del precursor metálico. A este respecto, nuestro grupo de investigación demostró que las interacciones específicas que se producen entre las partículas metálicas con los bordes y las esquinas de las capas gráficas son el factor que gobierna la dispersión de las nanopartículas metálicas [115]. Además, se encontró que dicha interacción metal-carbono produce partículas mucho más resistentes a la sinterización que aquellas unidas a grupos oxigenados, de ese mismo material soporte. Por ejemplo, hay trabajos que reportan que los átomos de Pd están más fuertemente retenidos en los átomos de carbono insaturados, debido a la formación de enlaces Pd-C y a la

estabilización del sistema electrónico π de los anillos aromáticos más cercanos [116].

1.3.2.3. Grafeno

Aunque se conoce desde hace muchos años como constituyente básico de los materiales gráficos, hasta el año 2004 no se creía posible su existencia como entidad aislada, ya que se suponía que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables. Pero ese año, un grupo de científicos encabezados por A.K. Geim y K.S. Novoselov fueron capaces de obtener e identificar, por primera vez, láminas individuales de grafeno mediante un procedimiento conocido como exfoliación micromecánica [117], hallazgo que les hizo merecedores del premio Nobel de la Física en 2010. Como se ha dicho, el grafeno es una lámina monoatómica plana de átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes sp^2 . Debido a las propiedades físicas insólitas que presenta, tanto desde el punto de vista de la investigación en física fundamental como de sus aplicaciones prácticas, el grafeno es contemplado como un material excepcional. En lo que al campo de la catálisis respecta, comparado con otros materiales de carbón, el grafeno es considerado un soporte más idóneo para el anclaje y crecimiento de la fase activa debido a su elevada superficie específica, excelente conductividad, fuerza mecánica, estabilidad química y ligero peso [118]. Todas estas excepcionales propiedades, unidas a la posibilidad de interactuar con moléculas orgánicas a través de interacciones π - π , han posicionado al grafeno como el material clave para el desarrollo de sistemas catalíticos heterogéneos con mejores propiedades. Además de todo esto, una de las principales ventajas que presenta el grafeno como soporte de nanopartículas metálicas es la interacción específica que ofrece con estas por superposición de los orbitales π extendidos con los orbitales d de los átomos de los metales de transición [119]. Así pues, se ha propuesto que los materiales gráficos actúan mediante un efecto cooperativo en la actividad catalítica adsorbiendo sustratos y reactivos cerca de las nanopartículas de metal. Además, pueden modular la densidad electrónica de estas nanopartículas metálicas cambiando de este modo la afinidad por los sustratos y los productos. En este

sentido, varios trabajos han reportado mayores actividades catalíticas usando estos soportes, que las obtenidos con otros materiales de carbón u óxidos metálicos [120,121].

1.3.2.3.1. Síntesis de materiales de grafeno

Desafortunadamente, el aprovechamiento de estas excelentes propiedades del grafeno se ha visto frenado por las dificultades en su obtención y procesamiento a gran escala. El método más extendido de síntesis de grafeno es el anteriormente mencionado a partir de exfoliación micromecánica, sin embargo, a pesar de que con este método es posible obtener láminas de grafeno monocapa de gran tamaño y calidad, el procedimiento es muy laborioso y difícilmente escalable. Otros métodos comunes de síntesis son por CVD de hidrocarburos sobre metales de transición y mediante la reducción de un óxido grafitico. Este último se plantea como un método prometedor de cara a su procesamiento a gran escala, y por ello, se describe a continuación.

El óxido grafitico (GO) es un material derivado del grafito con un alto contenido en oxígeno y de estructura laminar (Figura 6), lo cual permite la interacción por expansión a lo largo de su eje c. Su síntesis fue descrita por primera vez en 1859 por Brodie [122] y los métodos que se emplean actualmente para su síntesis se basan en alguno de los siguientes procedimientos o variantes experimentales: Brodie [122], Staudenmaier [123] o Hummers y Offeman [124]. En esencia, todos ellos consisten en la oxidación de las láminas grafiticas con ácidos fuertes y medios oxidantes dando lugar a una estructura con mayor distancia interplanar que el grafito original, en un porcentaje que dependerá de la intensidad de la oxidación [125].

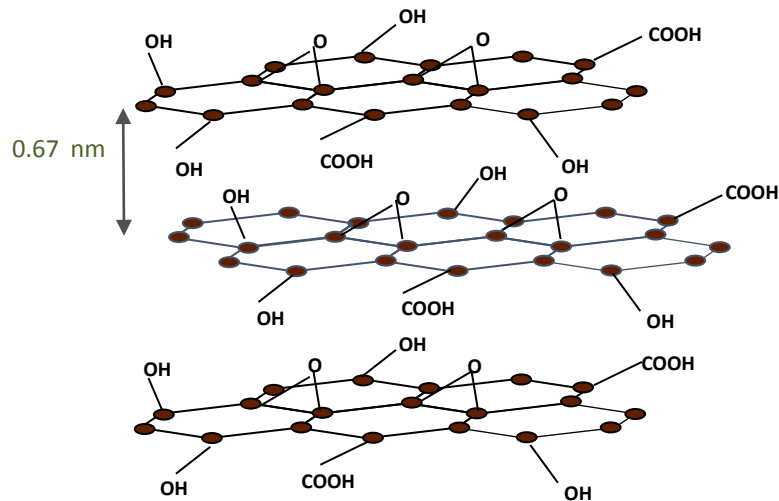


Figura 6. Estructura del óxido grafítico.

En las oxidaciones se incorporan grupos epoxi e hidroxilo en el espacio interlaminar del grafito, lo que conlleva una distorsión de las láminas a modo de plegamiento y resulta en un aumento de la distancia interlaminar. También se incorpora, en menor proporción y principalmente en los bordes de la estructura, grupos carboxilo y carbonilo (Fig. 6). La incorporación de los grupos oxigenados en el GO provoca la formación de carbono sp^3 y defectos estructurales. Estos, además, le confieren un elevado carácter hidrófilo lo que permite la incorporación de moléculas polares en el espacio interlaminar por intercambio iónico y/o con enlaces covalente [126].

El GO así obtenido puede ser reducido de nuevo a grafeno mediante diferentes métodos, aunque ninguno de ellos produce grafeno de una sola lámina, sino que se generan unas pocas láminas de grafeno (conocido como *few layer graphene*). La elección de un método u otro está condicionada, entre otros factores, por la aplicación posterior que se vaya hacer. Durante el proceso de reducción de GO el carbono pasa de nuevo desde una configuración sp^3 a sp^2 . El producto de reducción se denomina comúnmente RGO, “óxido de grafeno reducido”, en lugar de grafeno propiamente dicho. Por tanto, RGO se define como el material derivado de la reducción de GO, aunque sus propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas y su morfología son muy similares a las del grafeno prístino.

Los métodos más empleados de obtención de RGO a partir de GO se basan en el uso de agentes reductores químicos como: hidracina hidratada ($N_2H_4 \cdot H_2O$) [127], dimetil-hidrazina [128], hidroquinona [129] y $NaBH_4$ [130]. Sin embargo, estos métodos químicos pueden introducir heteroátomos que afecten a la estructura electrónica de RGO. Otro de los procedimientos de reducción frecuentemente empleado es la exfoliación térmica de GO a alta temperatura. Este consiste en someter al GO a una rampa de calentamiento en atmósfera inerte o reductora para que se produzca simultáneamente la deflagración de las láminas y la reducción de los grupos oxigenados. Para que se produzca la exfoliación de una forma satisfactoria, la velocidad de descomposición de los grupos funcionales oxigenados debe exceder la velocidad de difusión de los gases que salen entre las láminas de óxido de grafeno. El hecho de que la temperatura de exfoliación sea un factor determinante en el proceso, implica que este método se defina como una exfoliación térmica. Otros métodos de obtención de RGO a partir de GO son el método fotocatalítico [131] y el electroquímico [132].

1.3.2.3.2. Grafeno dopado con nitrógeno

Además de presentar excelentes propiedades para ser usados como soportes para la dispersión de nanopartículas metálicas, debido a la tendencia actual hacia la búsqueda de una química más sostenible, el desarrollo de nanoestructuras carbonosas sin elementos metálicos y con centros superficiales activos representa un campo cada vez más explorado en catálisis. En ausencia de defectos, los planos basales no son muy reactivos, encontrándose los centros activos en los bordes de las láminas de grafeno, donde átomos de carbono con valencias insaturadas quimisorben oxígeno o agua cuando están expuestos a la atmósfera. Así, se originan diferentes grupos oxigenados que pueden actuar como centros activos en determinadas reacciones (Figura 7). Estos son: grupos ácidos, en los que se incluyen ácidos carboxílicos, lactonas o fenoles y, además, grupos carbonilos y ésteres que se consideran neutros. Las estructuras básicas se atribuyen a grupos funcionales como quinonas o el propio sistema electrónico π característico del plano gráfítico basal [107].

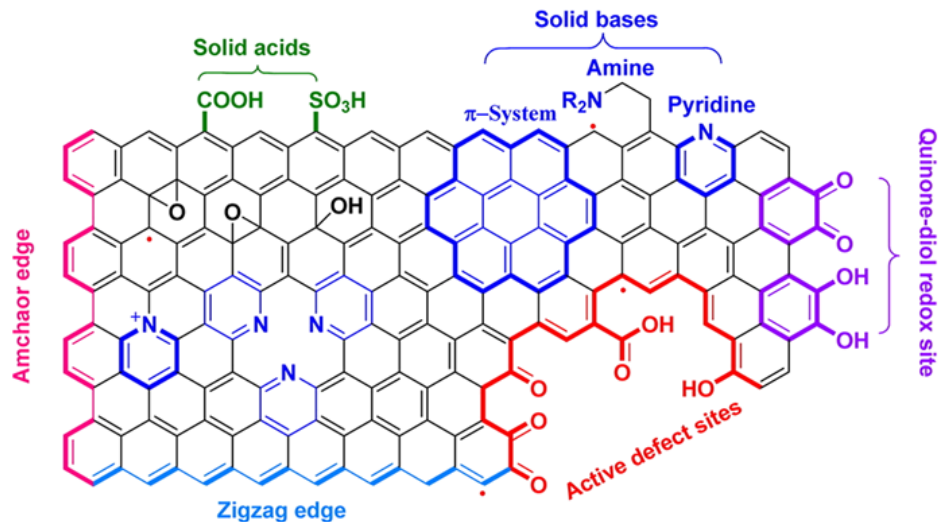


Figura 7. Ilustración esquemática de diferentes centros activos en la matriz de grafeno debido a la incorporación de heteroátomos [133].

Asimismo, para hacer a los materiales de carbón químicamente activos, se puede recurrir a la funcionalización química o al dopado. Este último implica la introducción de un heteroátomo (N, Si, B, S) sustituto de un átomo de carbono en la estructura gráfica, lo que le puede conferir mejoras en sus propiedades electrónicas y superficiales, con aplicaciones en numerosos campos. De entre los diferentes tipos de heteroátomos que se pueden introducir en la estructura gráfica, los átomos de nitrógeno se consideran excelentes candidatos por su tamaño atómico comparable al del carbono. El dopado con nitrógeno afecta a la conductividad, polaridad, carácter hidrofílico y basicidad de estas nanoestructuras. Una de las propiedades más interesantes desde el punto de vista de catálisis y en lo que concierne al presente trabajo de investigación es el carácter básico que puede aportar esta funcionalidad.

Existen diferentes estrategias para la introducción de heteroátomos de N en la estructura gráfica, dependiendo de su aplicación, cantidad y tipo de grupos nitrogenados requeridos, pudiendo distinguirse: el dopado *in situ* o el post-tratamiento. En el caso del dopado *in situ*, se produce una carbonización directa de la especie que contiene el heteroátomo, de modo que éste se introduce en la lámina de grafeno durante su proceso de crecimiento. Métodos de dopado *in situ* son: arco de descarga [134], CVD [135] y reacción solvotermal a partir de diferentes

precursores nitrogenados [136]. En el caso del tratamiento *a posteriori*, el material se hace reaccionar con ciertos agentes químicos, por ejemplo, el tratamiento térmico de GO con urea [137], y tratamiento térmico de GO con NH_3 [138]. Puesto que la estructura gráfica es relativamente inerte debido a su elevada estabilidad química, cuando se recurre a la funcionalización post-tratamiento, frecuentemente se emplean materiales carbonosos previamente sometidos a un proceso de oxidación, de modo que son más reactivos y se consigue así un dopado más efectivo.

La introducción de átomos de nitrógeno en las láminas de grafeno modifica el entorno electrónico del material, a causa de los cinco electrones de valencia del nitrógeno frente a los cuatro del carbono. El nitrógeno puede incorporarse de diferente manera en la red de carbono, dando lugar a diferentes funcionalidades, que a su vez proporcionan propiedades diferentes al material. Las funcionalidades de nitrógeno comúnmente descritas en bibliografía se esquematizan en la Figura 8. La relativa abundancia de un tipo de N u otro está determinada, entre otros factores, por la temperatura del tratamiento del proceso de síntesis.

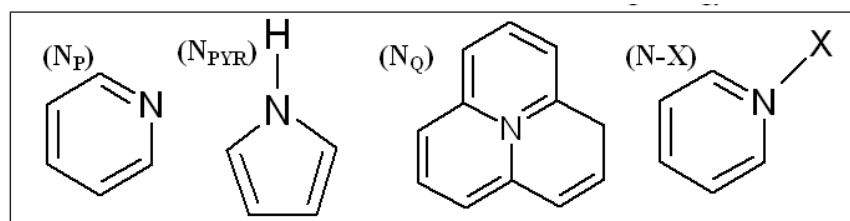


Figura 8. Tipos de funcionalidades de nitrógeno [139].

El nitrógeno piridínico (N_p) consta de tres orbitales con hibridación sp^2 y un orbital p. Un orbital sp^2 tiene un par de electrones desapareados, mientras que los otros dos orbitales sp^2 están ocupados con un electrón cada uno para formar los enlaces σ con los átomos de carbono adyacentes. El quinto electrón se sitúa en un orbital tipo p para dar lugar al enlace π del sistema aromático. El nitrógeno pirrólico (N_{pyr}) también tiene hibridación sp^2 , pero en este caso su par solitario está en un orbital p contribuyendo al enlace π aromático. Los otros tres electrones dan lugar a

tres respectivos enlaces σ con los átomos de carbono adyacentes y de hidrógeno. El nitrógeno cuaternario, (N_Q), también conocido como sustitucional o grafitico, reemplaza a un átomo de carbono en la red grafitica. Este tipo de nitrógeno tiene una hibridación sp^2 , en donde tres electrones forman tres enlaces σ y un cuarto electrón ocupa un orbital p, utilizado para el enlace π del sistema aromático. El quinto electrón se encuentra deslocalizado en la red grafitica, siendo el que realmente dopa las láminas de grafeno. Las especies N-X se consideran como formas oxidadas de nitrógeno piridínico.

La cantidad y el entorno químico de estos grupos nitrogenados determina sus propiedades ácido-base, por lo que es imperativo conocer las propiedades donantes/aceptoras de estos grupos. Tanto en el caso del N cuaternario como del N pirrónico, ambos contribuyen con sendos electrones a la aromaticidad del sistema. En estos casos, la protonación del átomo de N requeriría la donación de un electrón al protón H^+ , lo que resultaría en una pérdida de aromaticidad del anillo aromático, lo cual no es energéticamente favorable. Por tanto, estos grupos nitrogenados no contribuyen a la basicidad. Sin embargo, en el nitrógeno piridínico, el par de electrones solitario puede actuar como una base de Lewis/Brønsted, por lo que puede interaccionar con un protón. Por tanto, de entre todos los tipos de N, sólo los piridínicos presentarán carácter básico [107]. De hecho, se han descrito varias reacciones donde la selectividad hacia ciertos productos aumentaba gracias a la presencia de centros básicos nitrogenados [140]. Por último, las especies oxidadas piridínicas presentan cierto carácter ácido.

Además del carácter básico que puede proporcionar, se sabe que el dopado de materiales grafiticos con átomos de nitrógeno puede también repercutir en las propiedades catalíticas cuando se emplean como soporte de la fase activa, produciendo cambios en la morfología, densidad electrónica o dispersión de las nanopartículas metálicas. En este sentido, se ha publicado que los átomos de nitrógeno producen distorsiones en las láminas de grafeno favoreciendo el anclaje y nucleación de las nanopartículas metálicas, contribuyendo así a una mayor dispersión del metal [141]. No obstante, también se ha reportado que un contenido muy elevado en nitrógeno, concretamente en especies cuaternarias, puede actuar

en detrimento de la dispersión, ya que el aumento de la densidad electrónica generado por el dopaje con nitrógeno favorece la movilidad del metal en la superficie y la consecuente sinterización, dando lugar al crecimiento de partículas de mayor tamaño sobre la superficie gráfica [139].

1.4. Referencias bibliográficas

- [1] A. K. Agarwal, Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, *Prog. Energy Combust. Sci.* 33 (2007) 233-271.
- [2] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044-4098.
- [3] P. Gallezot, Conversion of biomass to selected chemical products, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1538-1558.
- [4] J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, La biomasa como alternativa al petróleo para la obtención de productos químicos: acetona y etanol como moléculas plataforma, *Av. Cien. Ing.* 5(2) (2014) 31-49.
- [5] E. Leff, *Racionalidad ambiental. La reapropiación social de la Naturaleza, Siglo XXI, México; 2004.*
- [6] B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries – Industrial processes and products: Ullmann’s Encyclopedia of Industrial chemistry, VCH-Wiley, Nueva Jersey; 2006.*
- [7] G. Centi, P. Lanzafame, S. Perathnoer, Analysis of the alternative routes in the catalytic transformation of lignocellulosic materials, *Catal. Today* 167 (2011) 14-30.
- [8] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
- [9] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, Catalytic conversion of biomass to biofuels, *Green Chem.* 12 (2010) 1493-1513.
- [10] Plan de acción de la biomasa (2005). Comunicado de la Comisión Europea. Diario Oficial del 28 de febrero de 2006. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2005:0628:FIN:ES:PDF>. (Consultado: 07/11/2016)

- [11] Energy Policy Act (EPA). 109th Congress Public Law, U.S, Government Printing Office; 2005.
- [12] A. Pandey, Handbook of Plant-Based Biofuels, Taylor & Francis, Boca Ratón, Florida; 2009.
- [13] J.A.A. Swart, J. Jiang, P. Ho, Risk perceptions and GM crops: the case of China, Tailoring Biotechnol. 3 (2008) 11-28.
- [14] C.A. Cardona, O.J. Sánchez, Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities, Bioresour. Technol. 98 (2007) 2415-2457.
- [15] J. Rass-Hansen, H. Falsig, B. Jorgensen, C.H. Christensen, Bioethanol: fuel or feedstock?, J. Chem. Technol. Biotechnol. 82 (2007) 329-333.
- [16] M.E. Himmel, S.Y. Ding, D.K. Johnson, W.S. Adney, M.R. Nimlos, J.W. Brady et al., Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production, Science 315 (2007) 804-809.
- [17] Q. Kang, L. Appels, T. Tan, R. Dewil, Bioethanol from lignocellulosic biomass: Current findings determine research priorities, Scientific World J. 2014 (2014) 1-13.
- [18] J.A. Posada, A.D. Patel, A. Roes, K. Blok, A.P.C. Faaij, M.K. Patel, Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries, Bioresour. Technol. 135 (2013) 490-499.
- [19] C. Angelici, B.M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijninx, Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals, ChemSusChem 6 (2013) 1595-1614.
- [20] A.H. Tullo, Braskem's Push, Chem. Eng. News 89 (2011) 24-25.
- [21] D. Li, P. Bui, H.Y. Zhao, S.T. Oyama, T. Dou, Z.H. Shen, Rake mechanism for the deoxygenation of ethanol over a supported Ni₂P/SiO₂ catalyst, J. Catal. 290 (2012) 1-12.
- [22] F.W. Chang, W.Y. Kuo, K.C. Lee, Dehydrogenation of ethanol over copper catalysts on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation, Appl. Catal. A: Gen. 246 (2003) 253-264.
- [23] V.V. Kaicheva, Y.A. Chesalova, A. A. Saraeva, A.Y. Klyushinc, A. Knop-Gerickec, T. Andrushkevich et al., Redox mechanism for selective oxidation of ethanol over monolayer V₂O₅/TiO₂ catalysts, J. Catal. 338 (2016) 82-93.

- [24] Kirk-Othmer, Concise encyclopedia of chemical technology, Hoboken, John Wiley & Sons, Nueva Jersey; 2007.
- [25] I.C. Freitas, S. Damyanova, D.C. Oliveira, C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno, Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 381 (2014) 26-37.
- [26] R. Ma, B. Castro-Dominguez, I.P. Mardilovich, A.G. Dixon, Y.H. Ma, Experimental and simulation studies of the production of renewable hydrogen through ethanol steam reforming in a large-scale catalytic membrane reactor, *Chem. Eng. J.* 303 (2016) 302-313.
- [27] C. B. Phillips, R. Datta, Production of ethylene from hydrous ethanol on H-ZSM-5 under mild conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4466-4475.
- [28] A. Rahmanian, H.S. Ghaziaskar, Continuous dehydration of ethanol to diethyl ether over aluminum phosphate–hydroxyapatite catalyst under sub and supercritical condition, *J. Supercritic. Fluids*, 78 (2013) 34-41.
- [29] A.S. Ndou, N. Plint, N.J. Coville, Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts, *Appl. Catal. A*, 251 (2003) 337-345.
- [30] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8634-8642.
- [31] M.C. Abelló, M.F. Gómez, L.A. Arima, Synthesis of 1,1-diethoxyethane from bioethanol. Influence of catalysts acidity, *React. Kinet. Catal. Lett.* 73 (2001) 143-149.
- [32] M.A. Christiansen, G. Mpourmpakis, D.G. Vlachos, DFT-driven multi-site microkinetic modeling of ethanol conversion to ethylene and diethyl ether on γ -Al₂O₃, *J. Catal.* 323 (2015) 121-131.
- [33] G. Chen, S. Li, F. Jiao, Q. Yuan, Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors, *Catal. Today* 125 (2007) 111-119.
- [34] X. Gao, I.E. Wachs, Titania-silica as catalyst: molecular structural characteristics and physic-chemical properties, *Catal. Today* 51 (1999) 233–254.
- [35] R.L. van Mao, T.M. Nguyen, G.P. Mclaughlin, The bioethanol –to-ethylene (BETE) process, *Appl. Catal.* 48 (1989) 265–277.

- [36] N.R.C.F. Machado, V. Calsavara, N.G.C. Astrath, C.K. Matsuda, A.P. Junior, M.L. Baesso, Obtaining hydrocarbons from ethanol over iron-modified ZSM-5 zeolites, *Fuel* 84 (2005) 2064-2070.
- [37] V.V. Bokadea, G.D. Yadava, Heteropolyacid supported on montmorillonite catalyst for dehydration of dilute bio-ethanol, *Appl. Clay. Sci.* 53 (2011) 263-271.
- [38] M. Almohalla, M.V. Morales, E. Asedegbega-Nieto, A. Maroto-Valiente, B. Bachiller Baeza, I. Rodríguez Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Bioethanol transformations over active surface sites generated on carbon nanotubes or carbon nanofibers materials, *Open Catal. J.* 7 (2014) 1-7.
- [39] M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H.M. Bolt, K. Golka, Acetaldehyde. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH; 2006, pp. 191-207.
- [40] F.W. Chang, H.C. Yang, L.S. Roselin, W.Y. Kuo, Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange, *Appl. Catal. A* 304 (2006) 30-39.
- [41] I.I. Moiseev, Green Chemistry in the bulk chemicals industry, *Kinet. Catal.* 52 (2011) 337-347.
- [42] V.I. Sobolev, K.Y. Koltunov, O.A. Simakova, A.R. Leino, D.Y. Murzin, Low-temperature gas-phase oxidation of ethanol over Au-TiO₂, *Appl. Catal. A: Gen.* 433-434 (2012) 88-95.
- [43] N. Takezawa, C. Hanamaki, H. Kobayashi, Mechanism of dehydrogenation of ethanol on magnesium oxide, *J. Catal.* 38 (1975) 101-109.
- [44] S. A. Halaway, M. A. Mohamed, The effect of different ZnO precursors on the catalytic decomposition of ethanol, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 98 (1995) L63-L68.
- [45] M. León, E. Díaz, S. Ordoñez, Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites, *Catal Today* 164 (2011) 436-442.
- [46] M.A. Landau, V.V. Shchekin, Difference in mechanisms of dehydrogenation on oxides and metals, *Bull. Acad. Sci. USSR* 9(5) (1960) 885-887.
- [47] V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, E. Taarning, Mechanistic study of ethanol dehydrogenation over silica-supported silver, *ChemCatChem* 5 (2013) 1-8.
- [48] N. Iwasa, O. Yamamoto, R. Tamura, M. Nishikubo, N. Takezawa, Difference in the reactivity of acetaldehyde intermediates in the dehydrogenation of ethanol over supported Pd catalysts, *Catal. Lett.* 62 (1999) 179-184.

- [49] Y. Guan, E.J.M. Hensen, Ethanol dehydrogenation by gold catalysts: The effect of the gold particle size and the presence of oxygen, *Appl. Catal. A: Gen.* 361 (2009) 49-56.
- [50] M. Almohalla, E. Gallegos-Suarez, A. Arcoya, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Comparative study of bioethanol transformation catalyzed by Ru or Pt nanoparticles supported on KL zeolite, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 521-529.
- [51] M. Dömöka, M. Tótha, J. Raskó, A. Erdöhelyi, Adsorption and reactions of ethanol and ethanol-water mixture on alumina-supported Pt catalysts, *Appl. Catal. B: Env.* 69 (2007) 262-272.
- [52] M. Kraus. Dehydrogenation of alcohols. In: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, editors. *Handbook of heterogeneous catalysis*, vol 4, Weinheim; Wiley-VCH; 1997, p. 2159.
- [53] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?, *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 3-16.
- [54] J.M. Campos-Martín, A. Guerrero-Ruiz, J.L.G. Fierro, Structural and surface properties of CuO-ZnO-Cr₂O₃ catalysts and their relationship with selectivity to higher alcohols synthesis, *J. Catal.* 156 (1995) 209-212.
- [55] F.W. Chang, W.Y. Kuo, H.C. Yang, Preparation of Cr₂O₃-promoted copper catalysts on rice husk ash by incipient wetness impregnation, *Appl Catal A: Gen.* 288 (2005) 53-61.
- [56] R.M. Rioux, M.A. Vannice, Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation reaction over copper catalysts, *J. Catal.* 216 (2003) 362-376.
- [57] J. Gong, H. Yue, Y. Zhao, S. Zhao, L. Zhao, J. Lv et al., Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced Cu⁰-Cu⁺ sites, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 13922–13925.
- [58] Q.N. Wang, L. Shi, A.H. Lu, Highly selective copper catalysts supported on mesoporous carbon for the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde, *ChemCatChem* 7 (2015) 2846–2852.
- [59] A. G. Sato, D. P. Volanti, D. M. Meira, S. Damyanova, E. Longo, J.M.C. Bueno, Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion, *J. Catal.* 307 (2013) 1–17.

- [60] T. Tsuchida, J. Kuboa, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst, *J. Catal.* 259 (2008) 183-189.
- [61] M. León, E. Díaz, A. Vega, S. Ordoñez, A. Auroux, Consequences of the iron–aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation, *Appl. Catal. B* 102 (2011) 590-599.
- [62] K. Weissermel, H.J. Harpe, *Industrial Organic Chemistry*. Verlag Chemie, Berlin; 1978.
- [63] M. Guerbet, *C. R. Acad. Sci. Paris* 128 (1899) 1002-1004.
- [64] P. Durre, Biobutanol: an attractive biofuel, *Biotechnol. J.* 2 (2007) 1525-1534.
- [65] P.S. Nigam, A. Singh, Production of liquid biofuels from renewable resources, *Prog. Energy Combust. Sci.* 37 (2011) 52-68.
- [66] K. Brekke, Butanol: an energy alternative? *Ethan. Today* (2007) 36-39.
- [67] E. Billing and D. R. Bryant, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.; 2000.
- [68] B. Ndaba, I. Chiyanzu, S. Marx, n-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review, *Biotechnol. Reports* 8 (2015) 1-9.
- [69] R.E. Miller, G.E. Bennett, Producing 2-ethylhexanol by the Guerbet reaction, *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 33–36.
- [70] H. Aitchison, R.L. Wingad, D. F. Wass, Homogeneous ethanol to butanol catalysis- Guerbet renewed, *ACS Catal.* 6 (2016) 7125–7132.
- [71] D. Gabriëls, W.Y. Hernández, B. Sels, P. Van Der Voort, A. Verberckmoes, Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass conversion, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3876-3902.
- [72] J.T. Kozlowski, R.J. Davis, Heterogeneous catalysts for the Guerbet coupling of alcohols, *ACS Catal.* 3 (2013) 1588-1600.
- [73] A. Galadima, O. Muraza, Catalytic upgrading of bioethanol to fuel grade biobutanol: A review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 7181-7194.
- [74] I. C. Marcu, D. Tichit, F. Fajula, N. Tanchoux, Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts, *Catal. Today* 147 (2009) 231-238.

- [75] T. Riittonen, E. Toukoniitty, D. K. Madnani, A.R. Leino, K. Kordas, M. Zabo et al., One-pot liquid phase catalytic conversion of ethanol to 1-butanol over aluminium oxide-The effect of the active metal on the selectivity, *Catalysts* 2 (2012) 68-84.
- [76] I. C. Marcu, N. Tanchoux, F. Fajula, D. Tichit, Catalytic conversion of ethanol into butanol over M-Mg-Al mixed oxide catalysts (M=Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) obtained from LDH precursors, *Catal Lett.* 143 (2012) 23-30.
- [77] R. Arjona, J.L. Sanz, A. Corma, M. E. Domine, Catalizadores para la obtención de alcoholes superiores, Patente WO2014001595, 2014.
- [78] M. León, Síntesis y caracterización de materiales básicos para su uso en adsorción y catálisis, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2011.
- [79] J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguía, Gas-phase hydrogen transfer reduction of unsaturated ketones on Mg-based catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 222 (2004) 87-96.
- [80] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8634-8642.
- [81] J. Scalbert, F. Thibault-Starzyk, R. Jacquo, D. Morvan, F. Meunier, Ethanol condensation to butanol at high temperatures over a basic heterogeneous catalyst: How relevant is acetaldehyde self-condensation?, *J. Catal.* 311 (2014) 28-32.
- [82] K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato, Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol carried out under pressure, *J. Catal.* 212 (2002) 207-215.
- [83] A. Corma, S. Iborra, Optimization of alkaline earth metal oxide and hydroxide catalysts for base-catalyzed reactions, *Adv. Catal.* 49 (2006) 239-302.
- [84] J.N. Brønsted, Some remarks on the concept of acids and bases, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 42 (1923) 718-728.
- [85] G.N. Lewis, *Valency and structure of atoms and molecules*. Wiley, New York; 1923.
- [86] W.T. Reichle, Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals, *J. Catal.* 94 (1985) 547-557.
- [87] H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, Basic sites on alkali ion-added zeolite, *Chem. Lett.* (1991) 1881-1884.

- [88] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, C.R. Apesteguía, Base catalysis for the synthesis of $\alpha\beta$ -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone, *App. Catal. A: Gen.* 137 (1996) 149-166.
- [89] L. Zhang, T. N. Pham, J. Faria, D. Santhanaraj, T. Sooknoi, Q. Tan et al., Synthesis of C4 and C8 chemicals from ethanol on MgO-incorporated Faujasite catalysts with balanced confinement effects and basicity, *ChemSusChem* 9 (2016) 736-748.
- [90] K. Tanabe, K. Saito, The conversion of benzaldehyde into benzyl benzoate with alkaline earth metal oxide catalysts, *J. Catal.* 35 (1974) 247-255.
- [91] H. Tsuji, H. Hattori, Dinamic behavior of basic sites of MgO in Tishchenko reaction, *Catal. Today*, 116 (2006) 239-243.
- [92] A. Corma, S. Iborra, J. Primo, F. Rey, One-step synthesis of citrionitril on hydrotalcite derived bas catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 114 (1994) 215-225.
- [93] S. Bancquart, C. Vanhove, Y. Pouilloux, J. Barrault, Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts: I. Relationship between activity and basicity, *Appl. Catal. A: Gen.* 218 (2001) 1-11.
- [94] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, C. Ferretti, C.R. Apesteguía, Basic catalysis on MgO: generation, characterization and catalytic properties of active sites, *Catalysis* 26 (2014) 1-28.
- [95] S. Polarz, J. Strunk, V. Ischenko, M.W.E. van den Berg, O. Hinrichsen, M. Muhler et al., On the role of oxygen defects in the catalytic performance of zinc oxide, *Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 2965-2969.
- [96] C. Richard, F. Bosquet, J.F. Pilichowski. Photocatalitic, Transformation of aromatic compounds in aqueous zinc oxide suspensions: effect of substrate concentration on the distribution of products, *J. Photochem. Photobiol. A.* 108 (1997) 45-49.
- [97] F. Viñes, A. Iglesias-Juez, F. Illas, M. Fernández-García, Hydroxyl identification on ZnO by infrared spectroscopies: theory and experiments, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 1492-1505.
- [98] C. Drouilly, J.M. Krafft, F. Averseng, H. Lauron-Pernot, D. Bazer-Bachi, C. Chizallet et al., Role of oxygen vacancies in the basicity of ZnO: from the model methylbutynol conversion to the ethanol transformation application, *Appl. Catal. A: Gen.* 453 (2013) 121-129.

- [99] H. Wilmer, M. Kurtz, K.V. Klementiev, O.P. Thachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen et al., Methanol synthesis over ZnO: A structure-sensitive reaction?. *Phys. Chem. 2* (2003) 4736-4742.
- [100] J. M. Vohs, M.A. Barteau, Reaction pathways and intermediates in the decomposition of acetic and propionic acids on the polar surfaces of zinc oxide, *Surf. Sci.*, 201 (1988) 481-502.
- [101] J. M. Vohs, M.A. Barteau, Spectroscopic characterization of surface formats produced via reaction of HCOOH and HCOOCH₃ on the (0001) surface of zinc oxide, *Surf. Sci.* 197 (1988) 109-122.
- [102] N.Y. Chen, Making gasoline by fermentation, *Chem. Tech.* (1983) 488-492.
- [103] H.N. Pham, A.E. Anderson, R.L. Johnson, K. Schmidt-Rorh, A.K. Datye, Improved isothermal stability of mesoporous oxides for reactions in the aqueous phase, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 13163-13167.
- [104] J. Bedia, R. Barrionuevo, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 103 (2011) 302-310.
- [105] F. Rodríguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon* 36 (1998) 159-175.
- [106] F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Carbon as catalyst support. In: P. Serp and L. Figueiredo, editors. *Carbon materials for catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N.J, USA; 2008, pp. 131-155.
- [107] P. Serp, B. Machado, *Nanostructured carbon materials for catalysis*. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2015.
- [108] A.K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183-191.
- [109] D. F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Química Inorgánica*, Ed. Reverté S.A., cap. 11, Barcelona; 1998.
- [110] E. Gutierrez-Ríos, *Química Inorgánica*, Ed. Reverté, S.A., Barcelona; 1994, p.237.
- [111] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press. San Diego; 1995.

- [112] M.R. Cuervo, E. Asedegbega-Nieto, E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, A.B. Dongil et al., Modification of the adsorption properties of high surface area graphites by oxygen functional groups, *Carbon* 46 (2008) 2096-2106.
- [113] A.B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, A. Rodríguez-Ramos, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Surface chemical modifications induced on high surface area graphite and carbon nanofibers using different oxidation and functionalization treatments, *J. Colloid Interface Sci.* 355 (2011) 179-189.
- [114] D. Richard, P. Gallezot, in: B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, G. Poncelet (Eds.), *Preparation of Catalysts IV*, Elsevier, Amsterdam; 1987, p.71.
- [115] A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes, I. Rodríguez-Ramos, Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 173 (1998) 313-321.
- [116] I. Efremenko, M. Sheintuch, Carbon-supported palladium catalysts. Molecular orbital study, *J. Catal.* 214 (2003) 53-67.
- [117] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, et al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306 (2004) 666-669.
- [118] N.M. Julkapli, S. Bagher, Graphene supported heterogeneous catalysts: an overview, *Int. J. Hydrogen Energ.* 40 (2015) 948-979.
- [119] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts, *Coord. Chem. Rev.* 312 (2016) 99-148.
- [120] J.F. Blandez, A. Primo, A. Asiri, M. Alvaro, H. García, Copper nanoparticles supported on doped graphenes as catalyst for the dehydrogenative coupling of silanes and alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 12581-12586.
- [121] J.F. Blandez, I. Esteve-Adell, A. Primo, M. Alvaro, H. Garcia, Nickel nanoparticles supported on graphene as catalyst for aldehyde hydrosilylation, *J. Mol. Catal. A* 412 (2016) 13-19.
- [122] B.C. Brodie, On the atomic weight of graphite, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 149 (1859) 249-259.
- [123] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 31 (1898) 1481-1487.

- [124] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphite Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1339-1339.
- [125] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228-240.
- [126] M. Herrera-Alonso, A. Abdala, M.J. McAllister, I.A. Aksay, R.K. Prud'homme, Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes, *Langmuir* 23 (2007) 10644-10649.
- [127] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia et al., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45 (2007) 1558–1565.
- [128] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach et al., Graphene-based composite materials, *Nature* 442 (2006) 282–286.
- [129] L. Wang, Y. Ye, X. Lu, Y. Wu, L. Sun, H. Tan, et al., Prussian blue nanocubes on nitrobenzene-functionalized reduced graphene oxide and its application for H₂O₂ biosensing, *Electrochim. Acta* 114 (2013) 223–232.
- [130] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu et al., Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets, *J. Phys Chem. C* 112 (2008) 8192–8195.
- [131] G. Williams, B. Serger, P.V. Kamat, TiO₂-graphene nanocomposites: UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide, *ACS Nano* 2 (2008) 1487–1491.
- [132] M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang et al., Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films, *Chem. A Eur. J.* 15 (2009) 6116–6120.
- [133] C. Su, K. P. Loh, Carbocatalysts: graphene oxide and its derivatives, *Acc. Chem. Res.* 46 (2012) 2275–2285.
- [134] N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu, S. Xu, Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method, *Carbon* 48 (2010) 255-259.
- [135] A. Kumar, A.A. Voevodin, R. Paul, I. Altfeder, D. Zemlyanov, D.N. Zakharov et al., Nitrogen-doped graphene by microwave plasma chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 528 (2013) 269-273.

- [136] Y. Lu, F. Zhang, T. Zhang, K. Leng, L. Zhang, X. Yang, et al., Synthesis and supercapacitor performance studies of N-doped graphene materials using o-phenylenediamine as the double-N precursor, *Carbon* (2013) 508-516.
- [137] Z. Mou, X. Chen, Y. Du, X. Wang, P. Yang, S. Wang, Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1704-1710.
- [138] B. Xiong, Y. Zhou, Y. Zhao, J. Wang, X. Chen, R. O'Hayre, Z. Shao, The use of nitrogen-doped graphene supporting Pt nanoparticles as a catalyst for methanol electrocatalytic oxidation, *Carbon* 52 (2013) 181-192.
- [139] A. Nieto-Márquez, D. Toledano, P. Sánchez, A. Romero, J.L. Valverde, Impact of nitrogen doping of carbon nanospheres on the nickel catalyzed hydrogenation of butyronitrile, *J. Catal.* 269 (2010) 242-251.
- [140] S. van Dommele, K.P. de Jong, J.H. Bitter, Nitrogen-containing carbon nanotubes as solid base catalysts, *Chem. Commun.* 46 (2006) 4859-4861.
- [141] R.I. Jafri, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathereyan, S. Ramaprabhu, Nitrogen doped graphene prepared by hydrothermal and thermal solid state methods as catalyst supports for fuel cell, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 40 (2015) 4337-4348.

Capítulo 2

Objetivos

Una vez analizada la problemática medioambiental actual, y habiendo justificado la necesidad existente de desarrollar tecnologías eficientes que integren el uso de la biomasa como fuente de energía y materia prima para la síntesis de productos de interés aplicado, se pasan a definir los objetivos planteados para esta Tesis Doctoral.

Como objetivo genérico se estableció encontrar procesos alternativos a la ruta petroquímica para la síntesis de productos de interés aplicado a partir de uno de los derivados de la biomasa con mayor proyección: el bioetanol. Esto implica el diseño y desarrollo de nuevos nanomateriales que sean selectivos y que aúnen estabilidad y compatibilidad con el medio ambiente.

Como se estableció en el capítulo introductorio, existen varias rutas posibles de valorización de bioetanol, que a su vez requieren de catalizadores con unas características específicas relacionadas principalmente con sus propiedades ácido-base. La presente Tesis Doctoral se ha centrado en dos procesos que parten del bioetanol: la deshidrogenación para obtener acetaldehído y la condensación del mismo, para sintetizar 1-butanol.

Los objetivos específicos que presentamos a continuación se han definido en función de las dos rutas de valorización del bioetanol que se han seleccionado. Además, como objetivo complementario se planteó la aplicación de algunos de los materiales diseñados en otra reacción relevante desde el punto de vista medioambiental, la reducción del 4-nitrofenol. Se especifican a continuación.

Objetivos específicos respecto a la deshidrogenación catalítica de bioetanol:

- Sintetizar materiales basados en óxido de zinc con distintas orientaciones cristalinas que expongan diferentes relaciones de caras.
- Llevar a cabo una caracterización morfológica, estructural y superficial de dichos materiales que permita establecer relaciones específicas con la

- actividad y selectividad en la reacción de transformación de etanol a acetaldehído, empleando para ello un reactor de lecho fijo en continuo.
- Sintetizar materiales de grafeno, incluyendo tratamientos que permitan modificaciones en su química superficial mediante el dopado con heteroátomos de nitrógeno, accediendo así a aportar cierto carácter básico, además de inducir cambios estructurales en los mismos.
 - Estudiar el efecto de la incorporación de heteroátomos de nitrógeno cuando los materiales grafénicos son empleados como catalizadores en la reacción de deshidrogenación de etanol.
 - Analizar, mediante diversas técnicas de caracterización de sólidos, cómo influyen las características químicas, texturales y estructurales de los nanomateriales carbonosos sintetizados cuando estos son empleados como soportes de catalizadores de cobre.
 - Analizar el efecto de la temperatura de reacción y de la presencia de agua en la corriente de alimentación, tanto en la actividad catalítica como en la distribución de productos, de los catalizadores de Cu soportados sobre materiales gráfiticos. Asimismo, comparar la actividad y estabilidad catalítica de los mismos con un catalizador de Cu sobre sílice comercial.

Objetivos específicos respecto a la condensación catalítica de bioetanol a 1-butanol:

- Diseñar, sintetizar y caracterizar materiales de tipo multicomponente, de carácter bifuncional, que integren como componente básico materiales basados en óxido de magnesio y como agente deshidrogenante/hidrogenante nanopartículas metálicas de Cu y Pd.
- Llevar a cabo un estudio que permita seleccionar el metal y precursor metálico óptimos, en términos de actividad y selectividad, en la reacción de condensación de etanol a 1-butanol, habiendo sido realizado este proceso en reactor tipo tanque agitado.
- Evaluar la influencia de la incorporación de materiales carbonosos gráfiticos como soporte de las fases activas en los resultados catalíticos.

- Determinar y cuantificar los centros activos mediante diversas técnicas de caracterización que permitan establecer relaciones entre sus propiedades y su acción como catalizadores heterogéneos.
- Verificar la reciclabilidad de algunos de los materiales catalíticos incluyendo la presencia de agua.

Objetivos específicos relativos a la aplicación de catalizadores diseñados en la reacción de reducción de 4-nitrofenol:

- Estudiar el comportamiento catalítico de algunos de los materiales previamente diseñados y sintetizados para la valorización del bioetanol, en la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol en fase acuosa.
- Evaluar comparativamente la actividad catalítica catalizadores de Cu y Pd soportados sobre materiales grafiticos. Estudiar, además, la estabilidad de estos tras varios ciclos de reacción.
- Comparar el comportamiento catalítico de dichos materiales, en términos de actividad y estabilidad, con los publicados hasta la fecha.

Capítulo 3

Metodología experimental

Contenido del capítulo

3.1. Síntesis de catalizadores	67
3.1.1. Catalizadores para la reacción de deshidrogenación de bioetanol	67
3.1.1.1. Óxidos de zinc	68
3.1.1.2. Materiales de grafeno.....	68
3.1.1.3. Cobre soportado sobre materiales grafiticos	71
3.1.2. Catalizadores para la reacción de condensación de bioetanol	72
3.1.2.1. Soportes de óxido de magnesio y nanocomposites Mg-carbón	72
3.1.2.2. Incorporación de las nanopartículas de Cu o Pd en los soportes	73
3.2. Técnicas de caracterización	74
3.2.1. Fisorción de nitrógeno a 77 K	74
3.2.2. Difracción de rayos X (XRD)	76
3.2.3. Espectroscopía Raman	80
3.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA)	81
3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)	82
3.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	83
3.2.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	84
3.2.8. Calorimetría de quimisorción de CO₂	87
3.2.9. Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)	88
3.2.10. Reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol	89
3.3. Estudio de la actividad y selectividad catalítica	91
3.3.1. Deshidrogenación catalítica de bioetanol	91
3.3.1.1. Descripción del sistema experimental	92
3.3.1.2. Otras consideraciones experimentales.....	93
3.3.1.3. Análisis de los productos de reacción	95
3.3.1.4. Expresión de resultados.....	96
3.3.2. Condensación catalítica de bioetanol	97
3.3.2.1. Descripción del sistema experimental	97
3.3.2.2. Otras consideraciones experimentales.....	99
3.3.2.3. Análisis de los productos de reacción	99
3.3.2.4. Expresión de resultados.....	100
3.4. Referencias bibliográficas	100

3.1. Síntesis de catalizadores

En la presente Tesis Doctoral se han empleado una gran variedad de materiales como catalizadores, según la reacción concreta estudiada y el objetivo a perseguir. Por este motivo, la descripción relativa a materiales se ha dividido en función de las reacciones estudiadas.

3.1.1. Catalizadores para la reacción de deshidrogenación de bioetanol

Como se comentó en el capítulo introductorio, la deshidrogenación de etanol puede llevarse a cabo con materiales de naturaleza básica –como determinados óxidos metálicos– o con algunos metales de transición. Así pues, para llevar a cabo esta reacción se seleccionaron dos grupos de materiales diferenciados conocidos por sus propiedades deshidrogenantes: por un lado, catalizadores basados en óxido de zinc, y por otro, catalizadores basados en un metal de transición: el cobre. Como soporte de este metal se han utilizado un grafito de alta superficie y materiales de grafeno, sin dopar y funcionalizados con grupos nitrogenados. Estos últimos, además, también se estudiaron directamente como catalizadores libres de metal en la transformación de bioetanol.

Como se explicó detalladamente en el apartado 1.3.2 del capítulo introductorio, la elección de materiales de carbón como soporte y como catalizadores estuvo condicionada por varios factores. En primer lugar, por su carácter hidrofóbico, especialmente útil en reacciones de valorización de derivados de la biomasa, y además, por la versatilidad que ofrecen tanto en sus características texturales y química superficial, que pueden ser modificadas mediante tratamientos químicos con el objetivo de introducir grupos funcionales que actúen bien directamente como fase activa, bien como puntos de anclaje de esta. Además de esto, en ausencia de grupos superficiales, su carácter inerte puede resultar particularmente ventajoso si se quieren emplear únicamente con el objetivo de dispersar la fase activa.

3.1.1.1. Óxidos de zinc

Se prepararon muestras policristalinas de óxido de zinc mediante diferentes procedimientos de síntesis, con el objetivo de ocasionar diferencias estructurales, morfológicas y superficiales entre las muestras.

Por un lado, se empleó un método de microemulsión. Se utilizó n-heptano (*Scharlau*) como medio orgánico, Tritón X-100 [$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$] (*Aldrich*) como tensioactivo y hexanol como cotensioactivo. Como precursor del Zn se empleó nitrato de zinc (*Aldrich*). La relación molar de agua/Zn se fijó en 110, mientras que la relación molar agua/tensioactivo fue diferente para cada una de las muestras: 9 para ZnO-E3, 6 en el caso de ZnO-E4 y 36 para la muestra ZnO-E5. Tras la introducción de Zn en la fase acuosa, la disolución se dejó en agitación durante 30 min. A continuación se incorporó una cantidad de hidróxido de tetrametilamonio en doble molaridad que la de zinc, el cual estaba también formando una microemulsión como la anterior. La mezcla resultante se dejó agitando durante 24 horas y posteriormente se centrifugó, y los precursores sólidos separados se enjuagaron con metanol y se secaron a 383 K durante 12 horas.

Otro grupo de muestras se preparó por descomposición térmica a 873 K de diferentes precursores: oxalato de zinc (ZnO-x), hidróxido de zinc (ZnO-h) e hidroxicarbonato de zinc (ZnO-hc), suministrados por *Sigma Aldrich*.

Por último, se estudió una muestra comercial, ZnO-A (Analar, procedente de *B.D.H. Chemicals Ltd*), obtenida por ignición de Zn.

Previamente a la evaluación catalítica de las muestras en reactor de lecho fijo, estas fueron calcinadas in situ durante 2 horas a 723 K.

3.1.1.2. Materiales de grafeno

Dada la amplitud de términos y tipos de materiales carbonosos existentes, la terminología empleada en la redacción de la presente Tesis Doctoral se ha llevado a cabo siguiendo las recomendaciones dadas en la referencia [1].

En el presente trabajo de investigación, todos los materiales de grafeno (dopados y sin dopar) se han preparado empleando como material de partida grafitos naturales de diferente tamaño de partícula (10, 100 y 200 mesh) suministrados por *Alfa Aesar* (pureza > 99.99%). En primer lugar, estos materiales se sometieron a un tratamiento de oxidación para obtener el correspondiente óxido gráfitico (GO) empleando una modificación del método de Brodie. El procedimiento es como sigue: 10 g de grafito se trataron con 200 mL de HNO_3 fumante en un reactor de vidrio mantenido a 273 K. A continuación se adicionaron 80 g de KClO_3 lentamente y se dejó la reacción durante 21 h, manteniendo en todo momento la temperatura en 273 K debido a la elevada exotermicidad de la reacción. Posteriormente, se lavó con agua destilada hasta que la disolución de lavado alcanzó pH neutro. Por último, la muestra se secó a 333 K en una estufa a vacío.

3.1.1.2.1. Óxidos de grafeno reducidos

El siguiente paso en la síntesis de materiales de grafeno consistió en la exfoliación térmica de GO en un reactor vertical de cuarzo. En el caso de la síntesis de grafeno sin dopar el proceso se llevó a cabo bajo atmósfera de N_2 (100 mL/min) hasta 773 K (rindiendo GOE) con una velocidad de calentamiento de 5 K/min. En la Figura 1 se muestra una representación esquemática del proceso de síntesis de los materiales de grafeno.

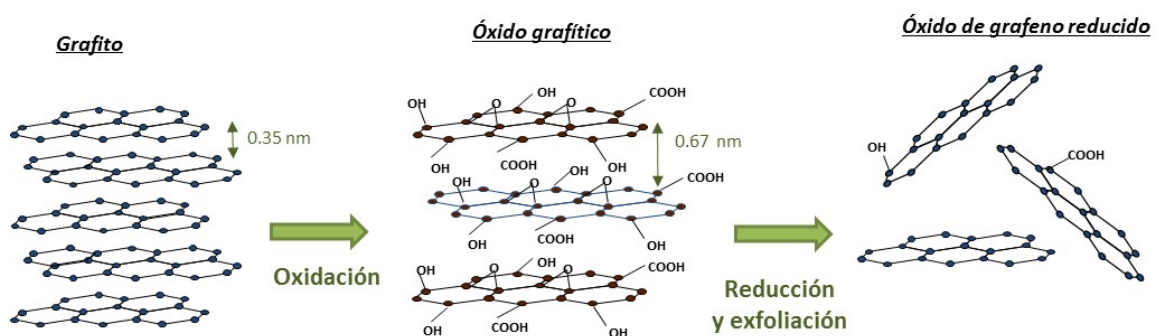


Figura 1. Síntesis de óxido de grafeno reducido a partir de grafito.

3.1.1.2.2. Óxidos de grafeno reducidos dopados con nitrógeno

Para la introducción de átomos de nitrógeno en las láminas de grafeno se emplearon dos métodos diferentes. El primero siguió el mismo procedimiento anteriormente descrito para los grafenos sin dopar pero con la salvedad de que se empleó una atmósfera reactiva consistente en una mezcla de NH_3 , H_2 y N_2 , con caudales de 10, 6 y 50 mL/min, respectivamente. Estas muestras se trataron también hasta 773 K (GORE-a) y además, una tanda también se calentó a mayor temperatura, 1173 K (GORE-b).

Asimismo, se preparó otra tanda de óxidos de grafeno reducidos dopados con nitrógeno a partir de reacción en estado sólido entre GO y urea, siguiendo la metodología descrita por Z. Mou y colaboradores [2]. En primer lugar, se molturaron 3 gramos de urea por cada gramo de GO en un mortero de ágata. A continuación, la mezcla se llevó a un horno tubular para su exfoliación térmica bajo atmósfera de N_2 (100 mL/min) hasta 773 K (rindiendo GOE-u) con una rampa de calentamiento de 5 K/min. Por último, el material resultante se lavó con agua destilada con el objetivo de eliminar cualquier impureza que pudiera quedar presente y finalmente se secó en estufa a 333 K durante una noche.

La temperatura de tratamiento en el caso de los materiales de grafeno dopados con nitrógeno es un aspecto fundamental a tener en cuenta con respecto a la cantidad y tipo de nitrógeno incorporado. Así, Z. Mou y colaboradores, propusieron una transformación gradual del tipo de N según aumenta la temperatura como se esquematiza en la Figura 2. Por debajo de 573 K la amida y/o amoníaco (producido por descomposición térmica de la urea) se enlaza a los grupos funcionales oxigenados de las láminas de grafeno como se esquematiza en la etapa 1. En la etapa 2, el N de la amida en el grafeno amidado se transforma en N pirrólico y N piridínico en los bordes y/o defectos entre 573 K y 773 K. Finalmente, en la etapa 3, el N piridínico se transforma en N cuaternario incorporado en la red gráfica entre los 773 K y 973 K.

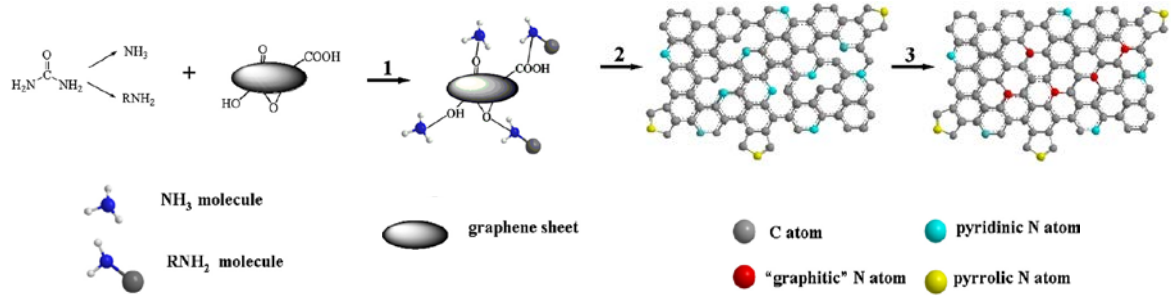


Figura 2. Ilustración esquemática del proceso de formación de grafeno dopado con N. Adaptado de [2]

3.1.1.3. Cobre soportado sobre materiales gráfiticos

Como soporte de los catalizadores de Cu, se emplearon cuatro materiales gráfiticos diferentes: un grafito de alta superficie, un material de grafeno sin dopar, y otros dos grafenos dopados con nitrógeno, estos últimos preparados siguiendo las metodologías detalladas en el apartado anterior empleando amoníaco y urea como fuente de nitrógeno, respectivamente. En este caso, los materiales de grafeno se prepararon a partir de un grafito natural de 200 mesh.

El grafito de alta superficie comercial (HSAG) empleado en este trabajo ha sido adquirido a *Timcal*, su nombre comercial es *TIMREX HSAG500*. El área superficial específica de este grafito es de unos 500 m²/g. Los cristales de grafito tienen un tamaño aproximado de 0.80 μm.

Todos los catalizadores metálicos empleados en este trabajo de investigación se prepararon por el método de impregnación a humedad incipiente. Mediante este método, el soporte se pone en contacto con una disolución de la sal metálica precursora con un volumen necesario para llenar el volumen de poros del soporte. Posteriormente, durante el secado, el disolvente se evapora y el precursor queda incorporado en el soporte. El método de impregnación a humedad incipiente tiene la ventaja de ser sencillo, reproducible, y no genera residuos [3].

Para la incorporación del cobre, se empleó una disolución con una relación volumétrica de agua y etanol 1:1, como sal precursora se utilizó $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Sigma Aldrich*) con la concentración adecuada para incorporar un 5% de metal en el soporte. Después de la impregnación, las muestras se secaron a temperatura ambiente durante unas 3 horas y finalmente se secaron en estufa a 383 K durante una noche. Con fines comparativos, se preparó también un catalizador de cobre soportado en SiO_2 comercial (*Fluka*, $S_{\text{BET}}=480 \text{ m}^2/\text{g}$) empleando un procedimiento análogo.

Por último, con el fin de descomponer la sal precursora y estabilizar el cobre, las muestras se trataron a 623 K en atmósfera inerte de He (20 mL/min) durante 3 horas, excepto Cu/SiO_2 que se calcinó en aire a la misma temperatura.

3.1.2. Catalizadores para la reacción de condensación de bioetanol

Como se dijo en la introducción, la reacción de condensación de etanol requiere el empleo de catalizadores bifuncionales. Así pues, hemos seleccionado un soporte de naturaleza básica basado en óxido de magnesio y como agente deshidrogenante/hidrogenante se han estudiado dos tipos de metales: cobre y paladio. Además, en otra tanda de catalizadores se han incorporado nanomateriales gráfiticos con el objetivo de aumentar la dispersión de las fases activas.

3.1.2.1. Soportes de óxido de magnesio y nanocomposites Mg-carbón

El soporte denominado Mg se obtuvo mediante calcinación de un hidróxido de magnesio comercial, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (*Fluka*, $S_{\text{BET}}=17 \text{ m}^2/\text{g}$) a 723 K en mufla durante 5 horas.

Con el fin de incrementar la dispersión de la fase activa, se emplearon dos materiales carbonosos: un grafito de alta superficie, HSAG (*Timcal*, $S_{\text{BET}} = 490 \text{ m}^2/\text{g}$) y un óxido de grafito obtenido por oxidación de un grafito natural de 325 mesh (*Alfa Aesar*) siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.1.1.2.1.

Los composites Mg-carbón se prepararon mediante un método de deposición-precipitación. Primeramente se prepararon 400 mL de una disolución acuosa de nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Sigma Aldrich*) en cantidad suficiente para incorporar un 50% en peso de MgO en el soporte carbonoso. A continuación, se añadieron 2,5 g del material grafitico, (HSAG o GO) y la suspensión resultante se mantuvo en agitación (700 rpm) constante. Seguidamente se ajustó el pH a 11 añadiendo gota a gota una disolución de NaOH (25% en peso) previamente preparada, y se mantuvo agitando durante 1 hora. Posteriormente, el precipitado resultante se lavó y se centrifugó varias veces para eliminar el sodio residual y se secó a 343 K durante una noche. Una vez seco, el material se trató en un horno tubular horizontal bajo atmósfera de nitrógeno, con una rampa de calentamiento de 5 K/min hasta 873 K, dando lugar al correspondiente soporte, Mg-HSAG or Mg-GOE, respectivamente.

3.1.2.2. Incorporación de las nanopartículas de Cu o Pd en los soportes

La incorporación de la fase metálica se llevó a cabo mediante el método de impregnación a humedad incipiente empleando disoluciones acuosas de los precursores metálicos en concentración necesaria para incorporar un 5% en peso de metal en el soporte: Mg, Mg-HSAG y Mg-GOE. Todos los precursores metálicos fueron suministrados por *Sigma Aldrich*. En el caso de los catalizadores de Cu, se emplearon dos sales precursoras diferentes: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y CuCl_2 . Con respecto a los catalizadores de Pd, se estudiaron tres precursores distintos: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 y $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Una vez impregnados, los materiales se secaron en estufa a 383 K durante una noche.

Previamente a su evaluación catalítica, los catalizadores se redujeron en fase líquida, a temperatura ambiente, empleando como reductor NaBH_4 (*Sigma Aldrich*). Para ello, 2 gramos del catalizador impregnado se añadieron a 500 mL de una disolución acuosa 0.15 M de NaBH_4 en agitación constante durante 20 min. Por último, se filtraron y lavaron con agua destilada hasta pH neutro y finalmente se secaron a 383 K en estufa durante una noche.

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Fisisorción de nitrógeno a 77 K

La fisisorción de N_2 es la forma más aplicada, validada y aceptada para la determinación de la superficie específica. Se denomina superficie específica al área expuesta por un sólido por unidad de masa (m^2/g). Además, en función de la naturaleza físico-química del material y del rango de tamaños de la porosidad presente, esta técnica permite detectar los volúmenes de los poros, evaluar su morfología, conectividad y distribución de tamaños, dentro del rango de validez del método (que viene dado por la existencia o no de los fenómenos físico-químicos en los que se sustenta el cálculo con este método).

Los fundamentos básicos de la técnica analítica son simples: una muestra previamente sometida a vacío con o sin calentamiento para limpiar la superficie de sus partículas sólidas, es enfriada a temperatura criogénica (77 K) y posteriormente expuesta a una rampa de presiones controladas en presencia de N_2 . Cada vez que se incrementa la presión, el número de moléculas de gas adsorbidas en la superficie aumenta. La presión a la cual la adsorción se equilibra queda registrada y, aplicando las leyes universales de los gases es posible determinar la cantidad de gas adsorbido. A medida que la adsorción avanza, el espesor de la capa adsorbida aumenta. Los posibles microporos existentes en la superficie se llenan rápidamente quedando entonces la superficie libre totalmente cubierta. Finalmente los poros de mayor tamaño se llenan también. El proceso puede continuar hasta llegar al punto de condensación del gas de análisis sobre el sólido en estudio. A partir de este punto, comienza el proceso de desorción en el que a medida que se reduce la presión se produce la liberación de las moléculas adsorbidas. De igual manera que en la fase de adsorción, la cantidad de gas adsorbida en superficie es cuantificada mediante técnicas gravimétricas o volumétricas, según las características del equipo. En el caso del equipo empleado en este trabajo se emplea el método volumétrico estático. Al final del análisis se han registrado dos conjuntos de datos que describen el fenómeno de adsorción y el de desorción mediante sendas

isotermas. El análisis de estas isotermas ofrece gran información sobre el área superficial del sólido, así como de la porosidad del mismo.

Para la determinación del área superficial es necesario calcular la capacidad o el volumen de la monocapa, valor que simplemente se multiplica por el área ocupada por cada molécula adsorbida para obtener el área superficial. Una de las técnicas más conocidas para calcular el volumen de la monocapa es el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), que se aplica generalmente a la adsorción de N_2 a 77 K, tomando el valor de la molécula adsorbida como 0.162 nm^2 . Brunauer-Emmett-Teller mediante la introducción de una serie de simplificaciones, fueron capaces de extender los mecanismos de Langmuir (aplicables fundamentalmente a fenómenos de quimisorción de gases) a una adsorción de multicapa y formularon la ecuación BET [4]. Langmuir idealiza la superficie de un sólido al considerarlo como una serie de centros activos dispuestos bidimensionalmente, cada uno de los cuales es capaz de quimisorber una sola molécula. Además de ampliar el concepto desarrollado por Langmuir de una sola capa a una segunda y restantes capas adsorbidas, el método BET asume que los calores de adsorción (fisorción) son similares al de condensación del adsorbato. La ecuación BET se formula como se sigue:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot P/P_0 \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde n es la cantidad específica de gas adsorbido a la presión relativa p/p_0 y n_m es la capacidad de la monocapa (cantidad de gas necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas). El parámetro C se relaciona con la entalpía de la primera capa adsorbida. De la representación de $p/n(p_0 - p)$ frente a p/p_0 se determina la capacidad de la monocapa y el parámetro C . Calculada la capacidad de la monocapa se puede calcular la superficie específica. Para aplicar el método BET se han de asumir los siguientes postulados: i) la superficie es energéticamente uniforme, es decir, todos los centros activos son equivalentes, ii) las capas adsorbidas por encima de la primera capa son equivalentes, iii) el calor de adsorción en las capas más externas será igual al calor latente de condensación.

El método BET es incompatible con la heterogeneidad energética exhibida en muchas de las superficies de sólidos, y además el rango de aplicación de la ecuación BET está restringido a una pequeña parte de la isoterma, generalmente para $p/p_0 < 0.3$. Sin embargo, a pesar de sus limitaciones, este método se puede aplicar a isotermas del tipo I (con algunas excepciones), tipo II, tipo IV y tipo VI, suponiendo que no hay una contribución importante al llenado primario de los microporos y que la estructura de la monocapa completa no varía de una a otra [5].

Para el cálculo del tamaño y volumen de poro se emplea el método BJH a partir de la curva de desorción del N_2 [6]. El tamaño de los poros está definido por la IUPAC según: i) microporos si las dimensiones son inferiores a 2 nm; ii) mesoporos si las dimensiones están entre 2 y 50 nm; y iii) macroporos si las dimensiones son superiores a 50 nm [7].

El equipo usado para la obtención de isotermas de adsorción de N_2 fue un *Micromeritics ASAP 2020*. Previamente a las medidas de adsorción de N_2 las muestras fueron desgasificadas a 423 K.

3.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una de las técnicas fundamentales en el estudio de estructuras cristalinas. Las aplicaciones más importantes de esta técnica son la identificación de fases cristalinas (empleando la ley de Bragg) y la estimación del tamaño de cristalito (mediante la fórmula de Scherrer).

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 0.01 nm hasta 10 nm. Sin embargo, con fines analíticos suele aprovecharse la región del espectro comprendida entre aproximadamente 0.01 nm y 2.5 nm.

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

En este trabajo el equipo empleado fue un difractómetro de rayos X *Polycrystal X'Pert Pro PANalytical*, equipado con un monocromador de grafito y usando la radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Para llevar a cabo el experimento, se sitúa una pequeña cantidad de muestra en un portamuestras, que se coloca en el equipo. El voltaje del tubo y la corriente se ajustaron a 45 kV y 40 mA, respectivamente. Se trabajó en un intervalo de 2θ entre 4° y 90° y con una velocidad de barrido de 0.04° por segundo.

3.2.2.1. Identificación de fases cristalinas. Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (Figura 3).

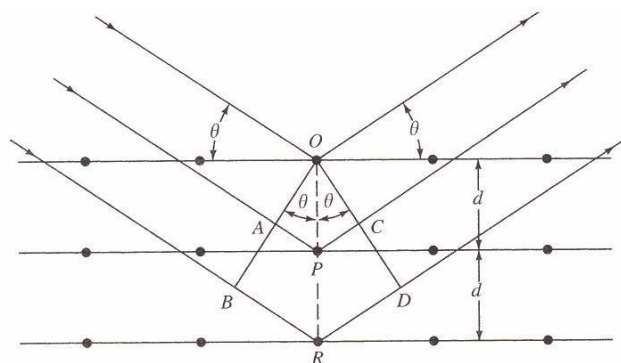


Figura 3. Difracción de rayos X producida por un cristal [8]

El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Para que se produzca la difracción de los rayos X son necesarios dos requisitos: que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. En la Figura 3 se representa un haz estrecho de radiación que choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ . La dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O , P y R . Si la distancia $AP + PC = n \cdot \lambda$, donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero $AP = PC = d \cdot \text{sen}\theta$, donde d es la distancia interplanar del cristal, con lo que se tiene que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son: $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$, donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Esta expresión se conoce como ley de Bragg. De ella se extrae que los rayos X son reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\text{sen}\theta = n\lambda/2d \qquad \text{Ecuación 3.2}$$

La representación de la intensidad de la radiación tras interactuar con la muestra en función del ángulo de incidencia (2θ), se denomina difractograma y es característico de cada material cristalino. La identificación de fases cristalinas se realiza por comparación con la base de datos de difracción de rayos-X del JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards* 1971).

En el caso de los materiales de carbón el análisis mediante difracción de rayos X permite diferenciar las estructuras del carbono y determinar el grado en que el material estudiado se aproxima a la estructura grafitica. Así, el grafito presenta un pico de difracción a $25\text{-}26^\circ$ (2θ), correspondiente a la familia de planos (002) que se desplaza hacia ángulos más bajos y se ensancha al aumentar el grado de desorden.

3.2.2.2. Estimación del tamaño de cristalito. Fórmula de Scherrer

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

$$d_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Siendo d_{RX} el tamaño de cristalito promediado en volumen y medido en la dirección perpendicular al plano que origina el pico de difracción, K es una constante de proporcionalidad que depende de la forma de la partícula y de la distribución del tamaño de partícula [9] (se suele asignar el valor de 0.9 a cristales esféricos) y β es la anchura del pico de difracción corregida por los efectos de ensanchamiento producidos por el equipo instrumental, en radianes, medida a la mitad de la altura del máximo de intensidad (FWHM, del inglés, *full width at half maximum*). Se corrige mediante la ecuación $\beta = B - b$, donde B es la anchura del pico de difracción de la muestra y b es el ensanchamiento instrumental correspondiente a la sustancia estándar. Este último depende únicamente del aparato de medida y no está relacionado con la cristalinidad de la muestra. Para determinarlo, se suele seleccionar una sustancia estándar de cristalitos mayores de 100 nm, puesto que la influencia de tamaños mayores sobre el ancho del pico de difracción es despreciable. En nuestro caso, se empleó como sustancia estándar silicio policristalino.

La aplicabilidad de esta técnica en catalizadores metálicos soportados está condicionada por su límite de detección, ya que dependiendo de la masa atómica de los elementos se requiere como mínimo un porcentaje en peso que suele oscilar entre el 1 y el 5%. Además, no es aplicable para cristalitos mayores de 100 nm ni menores de 4 nm.

Por otro lado, a determinación del tamaño del cristalito a partir del ensanchamiento de los diferentes picos del difractograma correspondientes a los diferentes planos de difracción, proporciona una idea del grado de anisotropía de la muestra.

3.2.3. Espectroscopía Raman

La técnica se basa en la dispersión inelástica que tiene lugar cuando una muestra se ilumina por un rayo láser. Como resultado de la acción de los fotones incidentes, que tienen una energía más alta que la del estado vibrante de la estructura, el material irradiado obtiene temporalmente un nivel inestable y después vuelve a uno de los estados permitidos, emitiendo un fotón de energía más alta que los fotones iniciales. Esta diferencia de energía es característica para cada material [10].

Para los materiales de carbón, la espectroscopía Raman se emplea como técnica complementaria a la difracción de rayos X. Mientras que la difracción de rayos X ofrece información sobre el carácter gráfico del material, con la espectroscopía Raman es posible obtener además información sobre el grado de orientación. En general, los espectros Raman de los materiales de carbón se caracterizan por cinco picos de los que los correspondientes a la banda G (1575 cm^{-1}) y la D (1355 cm^{-1}) son los más significativos y están asociados al orden gráfico y los defectos estructurales, respectivamente. Como medida del grado de ordenamiento se suele emplear la relación $I_D/(I_D+I_G)$ siendo menor a mayor grado de ordenamiento. Su valor para materiales desordenados se encuentra entre 0.6-0.8.

Las medidas se realizaron en un espectrómetro microscopio Raman confocal *Renishaw RM 2000* con láser emitiendo a 514 nm. Las muestras se depositaron sobre una lámina de metacrilato. La deconvolución de los espectros se llevó a cabo empleando una función lorentziana.

3.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación del peso de una muestra cuando se somete a un programa de calentamiento en una atmósfera controlada, dando información sobre los cambios en la composición de la muestra sólida y las características de estabilidad térmica. Este tipo de análisis ofrece una idea acerca de los grupos funcionales presentes en una muestra cuando el calentamiento se produce bajo una atmósfera de gas inerte, ya que los grupos superficiales son desorbidos a medida que progresa el calentamiento.

Cuando el calentamiento se produce bajo una atmósfera de aire u oxígeno, las muestras carbonosas se queman, quedando un residuo final que se correspondería con el óxido del posible metal presente en el material carbonoso en su estado de oxidación más estable en las condiciones de dicha calcinación. Es decir, con esta técnica es posible determinar el contenido metálico en el caso de catalizadores carbonosos.

El aparato utilizado para la realización de estos experimentos fue un equipo termogravimétrico de *5200 TA Instruments*, modelo *SDT Q600 TA System*. Para los análisis, una cantidad determinada de muestra se sometió a un programa lineal de calentamiento hasta una temperatura de 1273 K en atmósfera de helio o aire, según lo que se pretendía estudiar. El caudal de gas utilizado en todos los casos fue de 100 mL/min con una rampa de calentamiento de 10 K/min.

Por otro lado, la curva de la derivada de la pérdida de peso se puede utilizar para detectar la temperatura en la que los cambios de peso son máximos. El instrumento utilizado también registra la diferencia de temperatura entre la muestra y una cestilla de referencia que nos permite determinar el análisis térmico diferencial (DTA). En el modo de DTA, el flujo de calor de la muestra se compara con el material de referencia que permanece sin modificarse. El diferencial de temperatura entre la muestra y la referencia se representa frente la temperatura del horno (curva DTA), permitiéndo así detectar si el proceso que tiene lugar es exotérmico o endotérmico.

3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica ampliamente usada para la caracterización estructural y química de los materiales, ya que se produce información directa sobre la morfología, distribución de tamaños de partícula, composición química e identificación de fases cristalinas aplicable a un gran rango de materiales [11]. El fundamento de la técnica, básicamente, consiste en la obtención de un haz de electrones acelerados que, mediante un conjunto de lentes electromagnéticas, se enfoca en la muestra problema produciendo una interacción entre los electrones y la muestra. En función de cómo se modula el haz podemos obtener la microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) cuando se proyecta un haz paralelo a la muestra, o la microscopía electrónica de transmisión de barrido (*Scanning Transmission Electron Microscopy*, STEM) cuando el haz se converge en un punto del orden de 1nm y con este haz se produce un barrido de la muestra. Para la microscopía TEM los electrones que se usan para generar la imagen son los electrones transmitidos que no sufren interacción con la materia, mientras que para la microscopía STEM los electrones que se usan para generar la imagen son aquellos que se dispersan como consecuencia del choque de los primeros con los átomos. A mayor número atómico de los elementos que componen la muestra mayor será la cantidad de electrones que son dispersados. También existe una relación directa entre ángulo de medida y número atómico, es decir, a mayor número atómico mayor es la cantidad de electrones dispersados a altos ángulos lo que genera un mayor contraste en la fotografía final.

Además, el microscopio puede estar dotado de un espectrómetro de energías dispersivas de rayos X (*Electron-Dispersive X-ray*, EDX) cuyo fundamento está basado en la interacción de los electrones con la materia, es decir, como consecuencia de la interacción existe una excitación de un electrón a estados energéticos superiores que al relajarse producen rayos X característicos de cada elemento, los cuales son recogidos y analizados por el sistema EDX. Esto permite

conocer la composición elemental del área estudiada e incluso se puede hacer mapas de composición “mapping” cuando se acopla el modo de análisis de barrido STEM con el EDX.

Para llevar a cabo el análisis de catalizadores, que previamente deben ser reducidos, el procedimiento experimental consta de una primera etapa de molturación para dejar la muestra en un fino polvo que después es suspendido en un disolvente volátil (etanol). Se añaden un par de gotas a la rejilla de microscopía (Lacey carbon, 200 mesh, Aname) y esta se coloca en el brazo portamuestras para luego proceder a introducirla en el microscopio para su desgasificación y posterior análisis. El microscopio empleado en estos estudios fue un *JEOL 2100F electron-gun microscope* con un sistema *EDX INCAX-Sight de Oxford Instruments* que opera a 200 kV con una resolución máxima de 0.17 nm y con un tamaño mínimo de convergencia del haz de 0.2 nm para el modo STEM.

3.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es muy útil para estudiar la morfología de los cristalitos. En este microscopio se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de KeV, sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra, hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz

incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

En este trabajo se ha empleado un microscopio electrónico *JEOL JSM 7600F*. Previamente a la realización del análisis morfológico, las muestras se metalizaron con un recubrimiento de oro de unos 5 nm de grosor para asegurar la conductividad de los electrones.

3.2.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de XPS para el análisis químico fue introducida por primera vez por el físico sueco Kai Siegbahn, que recibió el Premio Nobel en 1981 por su trabajo [12]. Siegbahn llamó a esta técnica ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). Esta técnica, que tiene su fundamento en el efecto fotoeléctrico explicado por Albert Einstein, es de gran utilidad para la determinación de la composición atómica superficial de materiales. Además de dar información acerca de la composición atómica de la muestra, con esta técnica también es posible conocer el grado de oxidación de los compuestos examinados.

En la Figura 4 se puede ver una representación esquemática del proceso que ocurre durante la irradiación de rayos X sobre una muestra, donde E_b , E'_b y E''_b representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas superiores representan algunos de los niveles energéticos de los electrones de las capas más externas o de valencia.

El fundamento físico en el que se basa esta técnica consiste en que cuando se irradia un haz de rayos X monocromáticos de energía $h\nu$ sobre una muestra, se produce la emisión de electrones con una energía cinética determinada, E_k , la cual puede relacionarse con la energía de enlace del electrón a través de la siguiente ecuación (efecto fotoeléctrico):

$$E_b = h\nu - E_k - \varphi \quad \text{Ecuación 3.4}$$

donde φ es la función trabajo del espectrómetro.

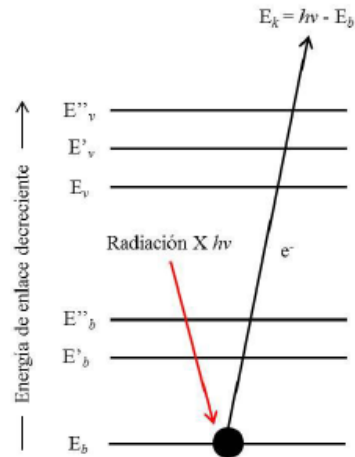


Figura 4. Representación esquemática del proceso físico implicado en la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

Cada elemento da lugar a un único espectro, de modo que los picos espectrales de una mezcla corresponden aproximadamente a la suma de los picos individuales de cada uno de los componentes. Cada pico se asocia a un tipo de átomo presente en la muestra analizada y, normalmente, se refiere al átomo y nivel energético de procedencia, indicando el símbolo y tipo de nivel. Aunque la radiación penetra en la materia del orden de orden de 1-10 μm , el recorrido libre medio de los fotoelectrones antes de sufrir alguna colisión inelástica con los átomos del sólido es de entre 0.4 y 4 nm, lo que provoca una pérdida de energía suficiente para que no puedan abandonar la superficie de la muestra de los electrones generados. Por tanto, el espectro viene dado por los electrones procedentes de las capas atómicas más superficiales del sólido. Por otra parte, cuando se analizan muestras aislantes, la muestra se va cargando positivamente como consecuencia de la emisión de fotoelectrones. El resultado es que los electrones se ven atraídos por el potencial positivo de la muestra y los picos se desplazan hacia una energía de enlace mayor y su energía cinética se reduce a la siguiente expresión:

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi - C \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde C es el potencial de carga debido a este efecto.

El equipo utilizado para el análisis de las muestras ha sido un espectrómetro *Escaprobe P* de *Omicrom* equipado con un analizador de electrones semiesféricos EA-125, con 7 canales (energía de paso de 2-200 eV) y una fuente de radiación de rayos X con ánodos de Mg K α (1253,6 eV) y Al K α (1486,6 eV). El equipo posee una cámara de pretratamiento a atmósfera y temperatura controladas.

Para realizar el análisis de los catalizadores se prepararon previamente pastillas para proporcionar una superficie plana y homogénea y así evitar el arrastre del material en la etapa de desgasificación. El portamuestras se introduce en la cámara de pretratamiento, donde la muestra se desgasifica hasta alcanzar un vacío próximo a 10^{-7} mbar, y se transfiere a la cámara de análisis en donde la presión residual se mantiene por debajo de 10^{-10} mbar. Los análisis de los catalizadores fueron realizados con radiación procedente de una fuente con ánodo de Mg. Para el registro de los espectros se utilizó una energía de paso de 50 eV, y se acumularon espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido, dependiendo de las intensidades de los picos. El equipo está dotado con una toma de tierra que libera la acumulación de cargas positivas durante la adquisición de los espectros de las muestras conductoras. Para muestras aislantes el equipo cuenta con un cañón de electrones que hace de neutralizador.

Usando esta técnica es posible realizar un análisis semicuantitativo de la superficie de un sólido a partir de las áreas de los picos resultantes, e identificar los estados químicos a partir de las posiciones exactas, separaciones y perfiles de las características espectrales. Para ello, se integraron las áreas de los picos fotoelectrónicos después de suavizar el espectro cuando fue necesario, sustraer la línea base (sustracción de tipo Shirley no lineal), y de ajustarlos con una mezcla de funciones Gaussianas-Lorentzianas. Como patrón de referencia de los desplazamientos de los picos por el efecto de cargas se usó el pico correspondiente a C1s ($E_b = 284.6$ eV). El programa empleado para realizar los análisis fue el CASA XPS.

3.2.8. Calorimetría de quimisorción de CO₂

En un sentido general, la calorimetría consiste en la medida directa del calor puesto en juego durante un proceso. Su aplicación es universal dado que son raros los sistemas cuya alteración transcurre sin modificación de su estado energético. En la técnica de microcalorimetría de adsorción, más concretamente, la muestra se mantiene a temperatura constante mientras una molécula sonda se adsorbe sobre la superficie, y un detector de flujo térmico emite una señal proporcional a la cantidad de calor transferida por unidad de tiempo. La microcalorimetría de adsorción es una herramienta potente para caracterizar energéticamente las superficies sólidas, así como para la descripción termodinámica de fenómenos de interacción gas-sólido. La microcalorimetría de adsorción de CO₂ se aplica en esta Tesis para obtener información sobre la densidad de centros básicos superficiales y su distribución de fuerzas.

El experimento consiste en enviar sucesivas dosis del adsorbato sobre la muestra inicialmente desgasificada y esperar hasta que se alcance el equilibrio térmico tras cada incremento. La señal de flujo de calor y el cambio de presión concomitante se registran de forma continua. Es preciso minimizar el volumen de cada dosis con el objetivo de poder observar cualquier cambio que se produzca en función del recubrimiento. La adsorción se considera completa cuando, para incremento significativo de la presión, se detecta flujo de calor que cae en valores de fisisorción (< 40 KJ/mol) del gas.

Los experimentos de calorimetría en esta Tesis Doctoral se llevaron a cabo en un Microcalorímetro *Tian-Calvet (C80 II-Setaram)* asociado a una línea volumétrica de adsorción de gases. Previamente, la muestra (200 mg) se desgasificó durante la noche a 623 K en vacío en un bulbo de adsorción. A continuación, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se introdujo en la célula calorimétrica, dejándola en alto vacío durante dos horas para permitir que se estabilice la señal calorimétrica. Seguidamente se llevó a cabo la quimisorción de CO₂. Para ello se mandaron sucesivos pulsos del gas al bulbo de adsorción situado en la celda calorimétrica, hasta una presión final de equilibrio máxima de 7 Torr, a una

temperatura constante de 323 K. Para un pulso dado, la adsorción se consideró completa cuando en el flujo térmico (medido en el calorímetro) y en la presión (medida mediante un manómetro *Baratron MKS (B)*) no hubo cambio detectable durante varios minutos.

Estos experimentos permiten hallar la correspondiente isoterma de adsorción en la que se representa la cantidad adsorbida por gramo de catalizador (N_{ads} , en $\mu\text{mol/g}$) frente a la presión de equilibrio del gas (P_e) en cada pulso. Asimismo, se pueden representar las correspondientes microcalorimetrías de adsorción, en las que se representa el calor diferencial de adsorción por mol de gas adsorbido (Q_{diff} , en kJ/mol) frente a N_{ads} . Para la comparación de los distintos catalizadores se calcula el cubrimiento, que se define como la fracción de la monocapa de gas quimisorbido. Entonces se representa el calor de adsorción frente a la fracción de cubrimiento conseguida en cada dosis o punto. Con el análisis de este perfil calorimétrico, característico de cada catalizador, se obtiene información acerca del tipo y número de centros básicos, así como la distribución energética de éstos (fortaleza de los centros básicos).

3.2.9. Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS)

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. Con fines analíticos suele emplearse la zona del infrarrojo medio, con longitudes de onda comprendidas entre aproximadamente 2.5 y 15 μm . Como en otros procesos de absorción de radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en ésta alguna alteración. En el caso que nos ocupa, esta alteración guarda relación con cambios en el estado vibracional de las moléculas. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de ésta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la

identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

La espectroscopia IR denominada “de reflexión difusa por transformada de Fourier” o DRIFTS, derivado de sus siglas en inglés, se basa en la medida de la radiación difusa dispersada por una muestra cuando sobre ella incide la radiación electromagnética y se emplea fundamentalmente para determinaciones cualitativas.

Como en los análisis de transmisión, generalmente antes de la medida las muestras deben ser molidas y mezcladas con sales cristalinas invisibles a la radiación IR, como el bromuro potásico. No obstante, en la reflexión difusa o DRIFT no son necesarios los procesos de pretratamiento de muestra de prensado para obtener pastillas, ahorrando con ello gran cantidad de tiempo. La profundidad de la muestra en el portamuestras debe ser mayor que la profundidad de penetración del haz de radiación IR en la muestra; en caso contrario, la radiación no será reflejada desde la superficie. La calidad de los espectros DRIFTS depende fuertemente del tamaño de las partículas, de la concentración y de las características de la muestra.

Los análisis DRIFTS del presente trabajo se llevaron a cabo en un espectrofotómetro infrarrojo *Varian 670* equipado con un detector MCT (Telururo de Mercurio y Cadmio) refrigerado con nitrógeno líquido. Los espectros se registraron en un intervalo de número de onda de 2000 y 4000 cm^{-1} y se llevaron a cabo 200 barridos para cada análisis con una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros se registraron a una temperatura controlada de 423 K y en atmósfera de Ar, y se representaron en modo absorbancia.

3.2.10. Reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol

La reducción de 4-nitrofenol (4-NP) a 4-aminofenol (4-AP) es una de las reacciones más frecuentemente usadas para la evaluación de la actividad catalítica de nanopartículas metálicas en fase acuosa, puesto que es considerada una reacción catalítica modelo [13]. El mecanismo de este tipo de reacciones está bien

establecido, no se producen reacciones secundarias y el progreso de la reacción se sigue fácilmente mediante espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis). La reacción de reducción de 4-NP a 4-AP se estudia en medio acuoso en presencia de un agente reductor como borohidruro de sodio (NaBH_4).

En la presente Tesis Doctoral se estudió esta reacción como caracterización complementaria de algunos de los catalizadores diseñados y sintetizados. En concreto, se evaluaron las propiedades catalíticas de nanopartículas de Cu y Pd soportados sobre materiales gráfiticos: óxidos de grafeno reducidos y la muestra comercial HSAG.

La reducción catalítica de 4-NP a 4-AP se estudió a temperatura ambiente, empleando una disolución de concentración 0.05 mM de 4-nitrofenol y 50 mM de NaBH_4 (Sigma Aldrich). Tras añadir una cantidad determinada de catalizador activado, la disolución se mantuvo en agitación y la degradación de 4-NP se monitorizó a intervalos de tiempo definidos mediante un espectrofotómetro UV-Vis *Agilent 8453* en el rango $\lambda=250\text{-}550$ nm. El consumo de 4-NP se analizó mediante la disminución de la señal de absorbancia a $\lambda=400$ nm correspondiente al ión nitrofenolato en medio básico y la aparición de una nueva banda a $\lambda=300$ correspondiente al ión aminofenolato. En la Figura 5 se representa la reacción de reducción de 4-NP con NaBH_4 en disolución.

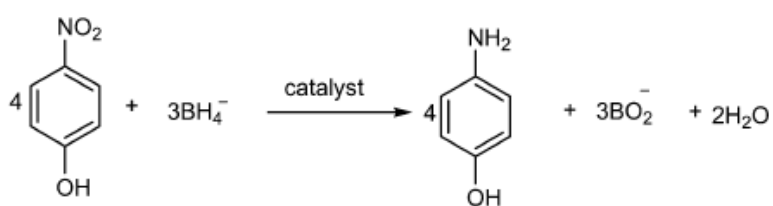


Figura 5. Reducción de 4-NP a 4-AP en presencia de un catalizador.

Los catalizadores fueron previamente activados en fase líquida, a temperatura ambiente, empleando también NaBH_4 como agente reductor para la formación de las nanopartículas metálicas. Para ello, 100 mg del catalizador preparado por impregnación, se redujeron empleando 100 mL de una disolución 50 mM de NaBH_4 en agitación constante durante 15 min. Por último, el catalizador se

filtró, se lavó con agua destilada y finalmente se secó a 323 K en estufa a vacío durante una noche.

Para evaluar la reciclabilidad de los catalizadores se repitieron hasta 10 ciclos catalíticos consecutivos. Tras cada test, la mezcla de reacción se filtra y el catalizador recuperado se reutiliza, sin ningún tratamiento posterior, en un nuevo ciclo. El procedimiento se repitió hasta 10 veces consecutivas y al final, el catalizador se lavó con agua desionizada y se secó para su posterior caracterización. Además, para aquellos catalizadores que mostraron una alta estabilidad incluso después de 10 ciclos de reacción, se comprobó si el catalizador era estable también después de estar almacenado durante 1, 2 y 3 meses, respectivamente, a temperatura ambiente.

3.3. Estudio de la actividad y selectividad catalítica

En la presente Tesis Doctoral se han estudiado dos reacciones de valorización de bioetanol; la deshidrogenación y la condensación, para lo cual se han empleado un reactor de lecho fijo con paso de gas en continuo y un reactor tipo tanque agitado para reacciones en medio líquido, respectivamente.

3.3.1. Deshidrogenación catalítica de bioetanol

El reactor de lecho fijo consiste en un tubo en cuyo interior se ha empacado el catalizador (lecho) a través del cual circulan los reactivos. Opera según la hipótesis de flujo de pistón, que asume que en cada posición longitudinal del reactor las propiedades no dependen de la posición radial (perfil plano de velocidad) y que todos los elementos del fluido avanzan por el reactor con velocidad uniforme.

3.3.1.1. Descripción del sistema experimental

Las reacciones de deshidrogenación de etanol en fase gas se llevaron a cabo en un equipo automatizado *Microactivity* de *PID Eng&Tech*. El equipo permite la regulación y el control de todos los parámetros de reacción: caudal de gases, temperatura y presión. En la Figura 6 se muestra un esquema del sistema experimental de reacción. El reactor consiste en un tubo de vidrio pyrex de 50 cm de longitud y 9 mm de diámetro interno. Este se sitúa en el interior de un horno eléctrico cilíndrico vertical de 40 mm de diámetro interno cuya temperatura se controla mediante un termopar de tipo K, ubicado en el centro del lecho catalítico. El conjunto se sitúa en una caja caliente que permite mantener la temperatura del sistema, con el objetivo de evitar una posible condensación de vapores. Del mismo modo, todas las líneas a la salida del reactor están calefactadas a 140 °C. La alimentación de gases se da por la parte superior del reactor en flujo descendente, atravesando el lecho catalítico y se descarga por la parte inferior del mismo. En la entrada del reactor hay una válvula de seis vías que regula el paso de gas, bien por el reactor (reactivos sin reaccionar y productos), bien sin pasar por el reactor (modo by-pass). Los caudales de los gases son regulados mediante controladores de flujo másico (*MFC Bronkhorst High-tech B.V.*) capaces de medir hasta 100 mL/min de gas. La presión del sistema se mide a partir de un manómetro (*Bronkhorst High-tech B.V.*) que mide diferenciales de presión a partir de 100 mbar. El gas de salida se dirige mediante una tubería de acero inoxidable al cromatógrafo de gases.

Los catalizadores empleados en los experimentos catalíticos se pastillaron y se tamizaron con un tamaño de grano de 0.5-0.8 mm. Para mejorar la conductividad en el seno del lecho catalítico e incrementar la homogeneidad longitudinal y radial de temperaturas, las partículas de catalizador se diluyeron en bolitas de vidrio hasta alcanzar una longitud de lecho catalítico de 45 mm. El catalizador y diluyente han de estar bien mezclados, y el lecho se compacta y sostiene en el centro del reactor mediante sendos tapones de lana de vidrio situados en los extremos.

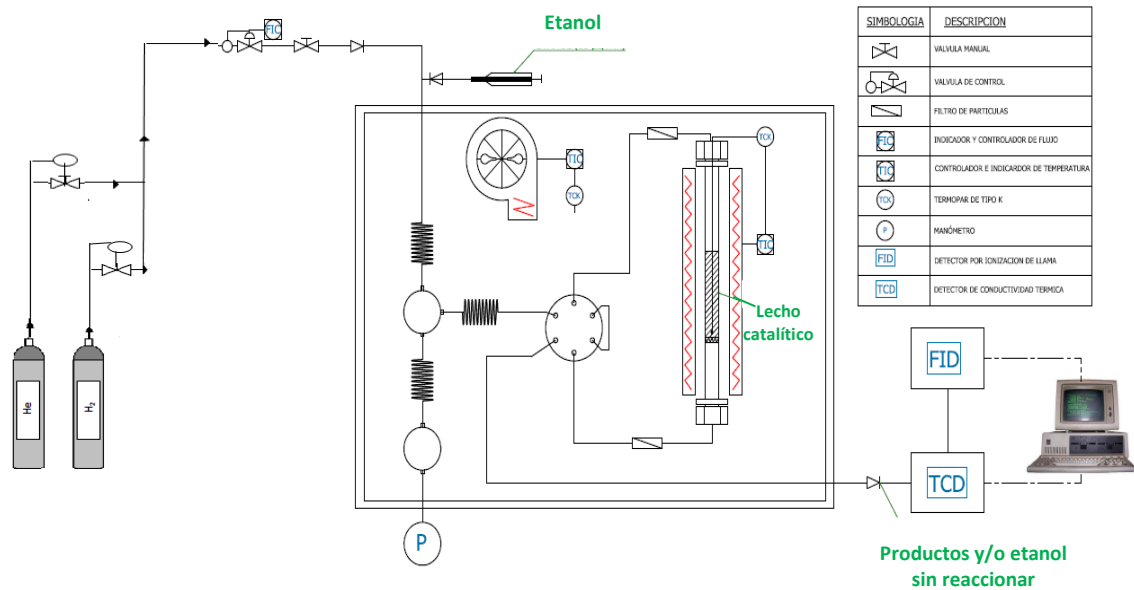


Figura 6. Sistema experimental para el estudio de la reacción de deshidrogenación de etanol en fase gas.

El etanol (99.5%, Panreac) es inyectado al equipo mediante un sistema de inyección automática (*Kd Scientific, model 100*), empleando una microjeringa de 2500 μL de capacidad, con una velocidad de flujo de 7.5 $\mu\text{L}/\text{min}$. Previamente a su entrada en el reactor, el etanol es evaporado a su paso por un tubo de acero inoxidable mantenido a 140 $^{\circ}\text{C}$, y es arrastrado mediante un caudal de helio de 20 mL/min. El flujo resultante, con un 15.7 vol.% de etanol, es alimentado al reactor. Los ensayos se llevaron a cabo a presión atmosférica.

3.3.1.2. Otras consideraciones experimentales

3.3.1.2.1. Criterios para asumir flujo de pistón

En un reactor de lecho fijo, donde se asume flujo de pistón, los flujos locales alrededor de los granos de catalizador y junto a las paredes del reactor pueden causar una desviación del flujo pistón ideal. Existen dos criterios para asumir el comportamiento de flujo de pistón definidos por Mears [14]. Uno de los criterios

para asumir un perfil plano de velocidad radial, y poder despreciar el efecto de la dispersión axial, viene dado por:

$$\frac{d_r}{d_p} > 10 \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Donde:

d_r : es el diámetro interno del reactor (9 mm)

d_p : es el diámetro de la partícula de catalizador (0.5-0.8 mm)

Se comprobó que en las condiciones experimentales empleadas en este trabajo: $11.2 < d_r/d_p < 18$, por lo que se puede asumir un perfil plano de velocidad radial.

Por otro lado, cerca de la pared del reactor, el grado de compactación del lecho es menor que en el interior debido a la presencia de la superficie plana de la pared. Una mayor fracción de huecos implica una menor resistencia al flujo y por tanto es de esperar mayores velocidades locales. Aunque el efecto de la dispersión axial depende de la conversión, de manera simplificada, para poder despreciarlo se debe satisfacer también la siguiente expresión [15]:

$$\frac{L_{LC}}{d_p} > 50 \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Donde L_{LC} es la longitud del lecho de catalizador.

En las condiciones experimentales empleadas en este trabajo se comprueba que $56.2 < L_{LC}/d_p < 90$.

Puesto que es muy complicado obtener una mezcla completamente homogénea entre el catalizador y el diluyente, es preferible evitar obtener datos cinéticos a elevadas conversiones, ya que los efectos debidos a la dispersión axial en dichas condiciones son más evidentes [16]. Por ello, cuando se quieren obtener parámetros correspondientes a la cinética de la reacción es preferible trabajar en condiciones diferenciales (conversiones próximas al 10%) [17].

3.3.1.2.2. Estudio de los fenómenos de transferencia de materia

- Difusión externa. Se comprobó que variando simultáneamente el caudal de etanol y la cantidad de catalizador, manteniendo el tiempo espacial W/F_{AO} constante [donde W es la masa de catalizador y F_{AO} representa el caudal molar de reactivo que se alimenta al reactor ($F_{AO} = 7.70 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$)], la conversión permanecía constante, y por tanto, las limitaciones debidas a la difusión externa son despreciables y el sistema opera en régimen cinético.
- Difusión interna. De igual forma y en las condiciones de reacción mencionadas anteriormente se comprobó que con un tamaño de partícula comprendido entre 0.5-0.8 mm, variando la cantidad de catalizador la conversión es proporcional a la cantidad de catalizador, por lo que se puede decir que la cinética del proceso está controlada por la reacción catalítica.

3.3.1.3. Análisis de los productos de reacción

El gas que sale del reactor (ver Fig. 6) se analiza periódicamente mediante un cromatógrafo de gases modelo *Varian CP-3800* con una columna empaquetada *Porapak Q 80/100* (4 m x 1/8") y empleando He como gas portador. El cromatógrafo está equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector por ionización de llama (FID) situados en línea. Las señales de los respectivos detectores se recogen en un sistema informático. No obstante, para la determinación de los productos de reacción sólo fue necesario el FID. Para el correcto análisis, separación e identificación de los diferentes productos la columna se mantuvo a 200 °C.

Los tiempos de retención tanto del etanol como de los posibles productos se determinaron usando mezclas patrones y los factores de respuesta (FR) se obtuvieron de bibliografía [18], mientras que en otros casos se determinaron experimentalmente. Los factores de respuesta son, dentro de amplios límites, independientes de la composición de la muestra, condiciones de análisis, tipo de columna, y características del cromatógrafo, siempre que el detector sea de ionización de llama. En este trabajo, se determinaron los FR de los compuestos que

no estaban tabulados a partir de los factores de respuesta relativos al etanol (FRR) [19] mediante la preparación de mezclas patrones de concentraciones conocidas.

Normalizando las áreas a partir de sus factores de respuesta, se obtiene la composición en peso de la muestra, la cual se transforma en composición molar dividiendo por el peso molecular de cada compuesto.

3.3.1.4. Expresión de resultados

Conocida la composición molar del producto, los resultados de un experimento se expresan utilizando las siguientes definiciones:

- Primeramente, la conversión (X_{EtOH}) de etanol se calcula a partir de la expresión:

$$X_{EtOH} (\%) = \frac{\sum_i n_i mol_i}{2mol'_{EtOH} + \sum_i n_i mol_i} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Donde n_i es el número de átomos de carbono del producto i , mol_i son los moles de producto i y mol'_{EtOH} se refiere a los de etanol no reaccionados identificados a la salida del reactor.

- La actividad específica (A), definida como los moles de etanol transformados por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo se calculó como:

$$A \left(\frac{\mu mol}{g \cdot s} \right) = \frac{\frac{X_{EtOH} (\%)}{100} \cdot Q_{EtOH} \left(\frac{\mu mol}{s} \right)}{m_{cat} (g)} \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Donde Q_{EtOH} representa el caudal molar de etanol alimentado al reactor y m_{cat} es la masa de catalizador.

- La selectividad (S) a cada producto se determinó a partir de la siguiente fórmula:

$$S_i (\%) = \frac{n_i mol_i}{\sum_i n_i mol_i} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.10}$$

- El balance de materia (balance carbono, C) se plantea según la expresión general: [moles alimentados] = [moles transformados] + [moles no reaccionados]. Se ha calculado a partir de la expresión:

$$C (\%) = \frac{\sum_i n_i mol_i + 2mol'_{EtOH}}{2mol_{EtOH}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.11}$$

Donde mol_{EtOH} son los moles de etanol alimentados

3.3.2. Condensación catalítica de bioetanol

La reacción de condensación de etanol se estudió en un reactor discontinuo tipo tanque agitado o reactor Batch.

3.3.2.1. Descripción del sistema experimental

El equipo de reacción está basado en un equipo autoclave *Parr 5500* cuyo esquema queda representado en la Figura 7. Tiene 300 mL de capacidad y es de acero inoxidable. Consta de dos partes:

- Cabeza del reactor: es la parte donde se encuentran integrados el manómetro (*Ashcroft 316*), el termopar tipo K (enfundado en una camisa de acero inoxidable), el motor y las palas de agitación, el refrigerante del motor de agitación, la válvula de entrada de gas, y la válvula de salida de gas (muestreo o purga).
- Tanque: es la parte donde se introduce el etanol junto con el catalizador.

Ambos se encuentran unidos por medio de dos piezas metálicas dotadas de un total de 6 tornillos colocados verticalmente, permitiendo que el sistema cierre herméticamente. La temperatura del horno se regula con un controlador Minicor 41.

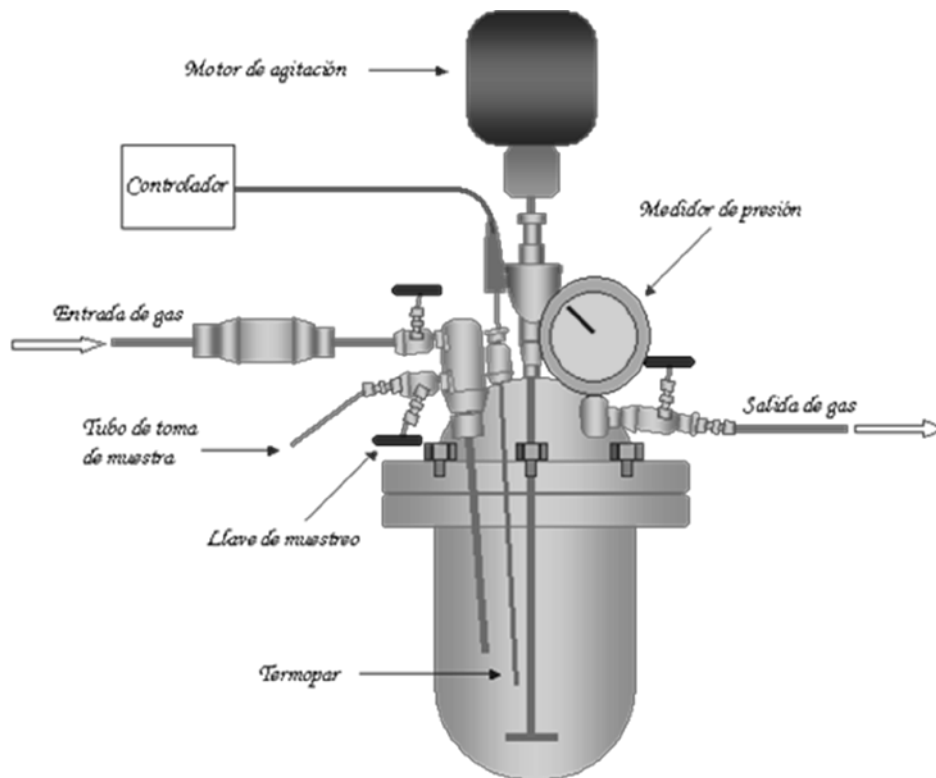


Figura 7. Sistema experimental para el estudio de la reacción de condensación de etanol en fase líquida.

Para llevar a cabo la reacción de condensación catalítica, se pesaron 500 mg de catalizador en cada experimento, previamente activado con NaBH_4 como se detalló en el apartado 3.1.2.2 de este capítulo. A continuación se vertieron 100 mL de etanol (79 g) en el tanque del autoclave y se añadieron los 500 mg de catalizador activado. Una vez montado el dispositivo, se purgó el sistema introduciendo sucesivos pulsos de aproximadamente 8 bar de helio en el autoclave. Seguidamente el autoclave se presurizó con 8 bar de He y se procedió a calentar hasta 503 K. En este momento la presión alcanzada por el sistema es de 52 bar, correspondiente al valor de la presión de vapor del etanol a dicha temperatura, predicho por la ecuación de Antoine. La agitación se mantuvo constante a 600 rpm.

Una vez transcurridas 5 horas, se paró la agitación, se desconectó la temperatura del horno y se esperó a que el sistema alcanzase la temperatura ambiente. El catalizador se separó de la solución resultante (etanol y productos) mediante filtración. Se extrajo una muestra líquida que se analizó mediante

cromatografía de gases como se describe en el apartado 3.3.2.3. El catalizador recuperado mediante filtración se lavó y a continuación se secó en estufa a 383 K durante una noche. Catalizadores seleccionados fueron reutilizados en 3 ciclos sucesivos de reacción.

3.3.2.2. Otras consideraciones experimentales

Esta reacción presenta una serie de particularidades relacionadas con las condiciones experimentales empleadas, y que han sido necesarias tener en cuenta a la hora de obtener datos experimentales. La reacción se ha estudiado a 503 K, cerca de la temperatura crítica del etanol (514 K). En estas condiciones la fase líquida se expande significativamente de modo que la composición en la fase vapor es bastante representativa respecto del total.

Puesto que la composición de la fase líquida dependerá de la volatilidad de cada compuesto en dichas condiciones, no se tomaron muestras durante el transcurso de la reacción sino que se tomó una única alícuota de análisis tras 5 horas de reacción, una vez se ha enfriado el reactor a temperatura ambiente y habiendo condensado así los productos más volátiles.

3.3.2.3. Análisis de los productos de reacción

El análisis de los productos así como del etanol no consumido se realizó en un cromatógrafo de gases *Bruker Scion 436* equipado con un detector de ionización de llama y una columna capilar *BR-Swax* (30 cm, 0.25 mm i.d. 0.25 μm df) con N_2 como gas portador (1mL/min). Para analizar las muestras líquidas se inyectó 1 μL con un inyector automático y con una relación de split 1/100.

Las condiciones de análisis determinadas para la correcta separación e identificación de los diferentes 18 productos detectados fueron: 1 min a 50 $^{\circ}\text{C}$, rampa de 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 150 $^{\circ}\text{C}$ y se mantuvo a esta temperatura durante 3.61 min (total=12 min).

La calibración de los posibles productos de reacción se llevó a cabo con muestras comerciales. De forma análoga al caso anterior, los tiempos de retención, tanto del etanol como de los posibles productos, se determinaron usando mezclas patrones y los factores de respuesta se obtuvieron de bibliografía mientras que otros se determinaron experimentalmente.

3.3.2.4. Expresión de resultados

La conversión, selectividades y balance de materia se calcularon mediante expresiones análogas a las expresadas en el apartado 3.3.1.4.

3.4. Referencias bibliográficas

- [1] A. Bianco, H. M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar et al, All in the graphene family—A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, *Carbon* 65 (2013) 1-6
- [2] Z. Mou, X. Chen, Y. Du, X. Wang, P. Yang, S. Wang, Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1704-1710.
- [3] P. Munnik, P. E. de Jongh, K. P. de Jong, Recent developments in the synthesis of supported Catalysts, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6687–6718.
- [4] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [5] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E.J. Teller, A theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723-1732.
- [6] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [7] F. Rodríguez-Reinoso, *Materiales en Adsorción y Catálisis*, 0 (2010) 1-37.
- [8] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, McGraw Hill, Madrid; 2001.

- [9] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons Inc, New York; 1996.
- [10] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*, B. Schrader (ed.), VCH Publishers Inc.: New York; 1995.
- [11] D.B. Williams, C. Barry-Carter. *Transmission electron microscopy I, Basics* New York; 1996.
- [12] K. Siegbahn, *Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter*, *Science* 217 (1981) 111-121.
- [13] P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, M. Ballauff, *Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions*, *Chem. Soc. Rev.* 41(17) (2012) 5577-5587.
- [14] D. E. Mears, *Role of axial dispersion in trickle-flow laboratory reactors*, *Chem. Eng. Sci.* 26 (1971) 1361-1366.
- [15] Y. Schuurman, *Aspects of kinetic modeling of fixed bed reactors*, *Catal. Today* 138 (2008) 15-20.
- [16] R.J. Berger, J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catalyst performance testing radial and axial dispersion related to dilution in fixed-bed laboratory reactors*, *App. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 321-333.
- [17] F. Kapteijn, J.A. Moulijn, G. Ertl. *Laboratory reactors*, in: H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 3, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany; 1997, Chapter 9, pp. 1359-1377.
- [18] W.A. Dietz, *Response factors for gas chromatographic analyses*, *J. Gas Chromatogr. Sci.* 5 (1967) 68-71.
- [19] K. Rome, A. McIntyre, *Intelligent use of relative response factors in gas chromatography-flame ionisation detection*, *Chromatography Today* (2012) 52-56.

Capítulo 4

Deshidrogenación catalítica de bioetanol

Contenido del capítulo

4.1. Resumen de los artículos relativos a la deshidrogenación de bioetanol.....	107
4.2. Role of exposed surfaces on zinc oxide nanostructures in the catalytic ethanol transformation.....	113
4.2.0. Abstract	114
4.2.1. Introduction	114
4.2.2. Experimental	118
4.2.2.1. Preparation of ZnO samples	118
4.2.2.2. Characterization.....	118
4.2.2.3. Catalytic valorization processes of ethanol.....	119
4.2.3. Results and discussion	120
4.2.3.1. Catalysts characterization	120
4.2.3.2. Catalytic valorization of ethanol	128
4.2.4. Conclusions	133
4.2.5. References.....	134
4.3. High nitrogen doped graphenes and their applicability as basic catalysts.....	141
4.3.0. Abstract.....	142
4.3.1. Introduction	142
4.3.2. Experimental procedure.....	144
4.3.2.1. Synthesis and characterization of catalysts materials	144
4.3.2.2. Catalytic test	145
4.3.3. Results and discussions	146
4.3.3.1. Characterization of materials.....	146
4.3.3.2. Catalytic test measurements	154
4.3.4. Conclusions	157
4.3.5. References.....	158
4.4. Bioethanol dehydrogenation over copper supported on functionalized graphene materials and a high surface area graphite.....	165
4.4.0. Abstract.....	166
4.4.1. Introduction	166
4.4.2. Experimental	169
4.4.2.1. Carbon supports.....	169
4.4.2.2. Catalysts preparation.....	170
4.4.2.3. Catalysts characterization.....	171
4.4.2.4. Catalytic test	172
4.4.3. Results and discussion	173
4.4.3.1. Textural properties and structure.....	173
4.4.3.2. Surface properties.....	176
4.4.3.3. Dehydrogenation of ethanol and bioethanol	184
4.4.4. Conclusions	190

4.4.5. References	192
--------------------------------	------------

4.1. Resumen de los artículos relativos a la deshidrogenación de bioetanol

Como se expuso en el capítulo introductorio de la presente memoria, la transformación catalítica de etanol en acetaldehído representa una vía de obtención de productos de interés aplicado a partir de un recurso renovable. Además, supone una alternativa a la actual ruta petroquímica (proceso Wacker), que es contaminante y costosa. El acetaldehído se emplea en la industria química como materia prima en la síntesis de: ácido acético, anhídrido acético, crotonaldehído, y la piridina, entre otros.

Tal y como se desprendió de la revisión bibliográfica llevada a cabo, la deshidrogenación de etanol puede producirse con materiales de naturaleza básica – como determinados óxidos metálicos– o con algunos metales de transición. Así pues, para llevar a cabo esta reacción se seleccionaron dos grupos de materiales diferenciados conocidos por sus propiedades deshidrogenantes: por un lado, catalizadores basados en óxido de zinc, y por otro, catalizadores basados en un metal de transición: el cobre. Como soporte de este metal se han estudiado un grafito de alta superficie y materiales de grafeno, algunos sin dopar y otros funcionalizados con grupos nitrogenados. Estos últimos, además, también se estudiaron directamente como catalizadores aprovechándonos del carácter básico aportado por los grupos nitrogenados, pretendiendo favorecer así la conversión de etanol en acetaldehído.

Puesto que el óxido de zinc puede presentar una gran variedad de morfologías y orientaciones cristalinas, con diferentes ratios caras polar/no polar, varios trabajos experimentales han tratado de relacionar sus propiedades catalíticas con factores estructurales. Algunos estudios han demostrado que las propiedades catalíticas, como la selectividad depende de las caras expuestas, pero el tema genera cierta controversia y es aún objeto de debate. En este contexto, el primer artículo expuesto (Publicación I) describe la preparativa y caracterización de nanoestructuras de óxido de zinc con diferentes orientaciones cristalinas, y, por tanto, distintas relaciones de caras expuestas, así como su aplicación en la

transformación de etanol. El compuesto mayoritario obtenido con todos los catalizadores fue el acetaldehído, el cual es el producto de deshidrogenación sobre centros básicos. Además, se detectaron pequeñas cantidades de etileno, que es el subproducto consecuencia de la deshidratación sobre centros ácidos, y en menor proporción, productos de condensación. Se pudo observar que un aumento en la superficie polar expuesta conducía a un incremento en la selectividad hacia etileno, y a su vez, a una disminución en la selectividad hacia acetaldehído. Por otra parte, sobre el grupo de muestras que presentaban una relación de intensidades $(10\bar{1}0)/(0002)$ casi idéntica (determinadas por XRD), también se detectaron diferencias en las selectividades obtenidas. A partir de los espectros DRIFTS en la región de los hidroxilos se observó que estas muestras presentaban propiedades superficiales diferentes. En estos casos el incremento gradual de grupos hidroxilos de acidez moderada, y que se relacionan con las caras polares, es el que nos permitía explicar la selectividad hacia etileno. Así pues, los resultados de selectividad catalítica indicaron que existía una correlación con la morfología-estructura de los cristales de ZnO, en la reacción de descomposición de etanol. En cierto modo, las propiedades ácido-base de estos óxidos, que condicionan la selectividad hacia etileno, dependen de las funciones superficiales, tal y como se detectó por DRIFTS.

Los siguientes artículos expuestos plantean el uso de materiales gráfiticos – óxidos de grafeno reducidos y grafito de alta superficie– valiéndonos de su enorme versatilidad y la facilidad con la que su química superficial puede ser modificada permitiendo así, introducir grupos funcionales que actúen como fase activa (Publicación II) o bien actuando como soporte de esta (Publicación III).

Así pues, en la Publicación II se exponen los resultados obtenidos con unos materiales de grafeno dopados con nitrógeno y sin dopar, preparados mediante oxidación de un grafito natural con diferentes granulometrías y posterior reducción a alta temperatura. 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 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) y por el grado de exfoliación o superficie específica de los materiales sintetizados.

A pesar de que se demostró que con los materiales de grafeno funcionalizados con nitrógeno es posible llevar a cabo la deshidrogenación de etanol, desafortunadamente las funcionalidades de nitrógeno requieren elevadas temperaturas (a partir de 673 K) para activar la molécula de etanol, haciendo el proceso poco factible desde un punto de vista práctico. Así, en la Publicación III, 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, con altas selectividades hacia el producto de deshidrogenación. 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 es un aspecto crítico a tener en cuenta. En la Publicación III del presente capítulo se recogen los resultados obtenidos con los catalizadores de Cu soportados sobre materiales gráfiticos: grafenos funcionalizados y un grafito comercial de alta superficie. De este estudio se extrajo que, el comportamiento catalítico de estas muestras dependía, en cierto modo, de la estructura y naturaleza del soporte (óxidos de grafeno reducidos dopados con N o sin dopar), que promovía diferencias estructurales en las nanopartículas de Cu soportadas, tal y como reveló la observación detallada mediante microscopía TEM. Por otro lado, se comprobó que, en general, la presencia de agua en la corriente de alimentación apenas modificaba los resultados catalíticos, es decir, estos catalizadores mantenían su actividad y selectividad. Por el

contrario, se encontró el agua causaba una inhibición de la actividad inicial cuando se empleaba sílice comercial como soporte y, además, este catalizador se desactivaba en dichas condiciones. Por tanto, en este caso, el agua compite por los sitios activos con el etanol, mientras que el carácter hidrofóbico de los materiales de carbón minimiza este efecto.

Los diferentes ensayos de transformación selectiva del bioetanol en acetaldehído se estudiaron en fase gas, en un reactor de lecho fijo, a presión atmosférica, y en un intervalo de temperatura entre 423 y 773 K, en función del material estudiado. Además, en algunos casos, realizaron ensayos con la presencia de agua (10% v/v) en la corriente de alimentación al reactor, y se evaluó la estabilidad de los catalizadores, durante 5-6 horas a diferentes temperaturas.

Publication I

Role of exposed surfaces on zinc oxide nanostructures in the catalytic ethanol transformation

M.V. Morales, E. Asedegbega-Nieto, A. Iglesias-Juez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz.

Published in:

ChemSusChem

Impact factor: 7.657

Ranking: 2/29

(JCR category: Green & Sustainable Science & Technology)

Volume: 8

Pages: 2223-2230

Year: 2015



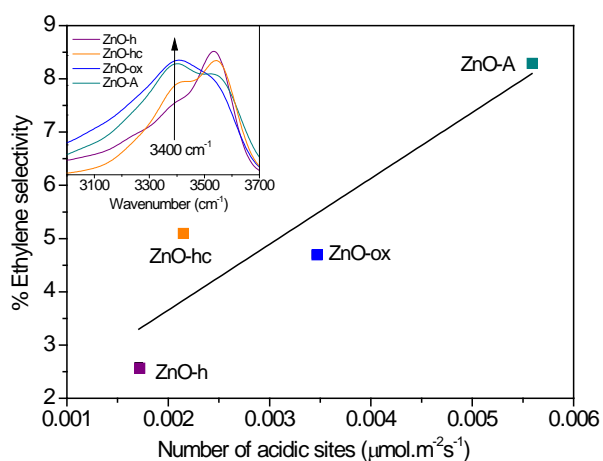
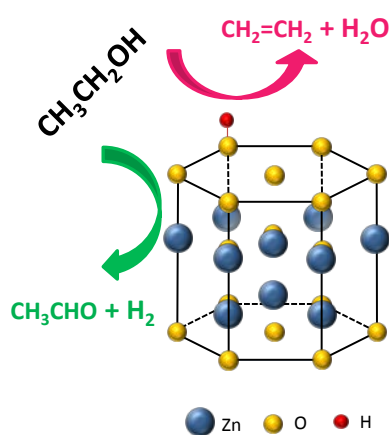
4.2. Role of exposed surfaces on zinc oxide nanostructures in the catalytic ethanol transformation

M.V. Morales¹, E. Asedegbega-Nieto¹, A. Iglesias-Juez², I. Rodríguez-Ramos², A. Guerrero-Ruiz¹.

¹ Dpto. Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Madrid, Spain

² Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Campus Cantoblanco Madrid, Spain

Keywords: acidity; biomass; dehydrogenation; surface analysis; zinc



4.2.0. Abstract

For a series of nanometric ZnO materials, the relationship between morphological and surface functionalities, and their catalytic properties in the selective decomposition of ethanol to yield acetaldehyde were explored. Six ZnO wurtzite solids were prepared by microemulsion-precipitation method and thermal decomposition of different precursors, and compared with a commercial sample. All these materials were intensively characterized by XRD and SEM in order to obtain their morphological specificities. Also surface area determinations and IR spectroscopy were used to detect differences in their surface properties. The density of acid surface sites have been quantitatively determined using the isopropanol dehydration reaction test. Based on these characterization studies and on the results of the catalytic tests it has been established that ZnO basal surfaces seem to be responsible for the production of ethylene as minority product, as well as for secondary reactions that yield acetyl acetate. Furthermore, one specific type of the exposed hydroxyl groups appears as the key point governing the surface catalytic properties.

4.2.1. Introduction

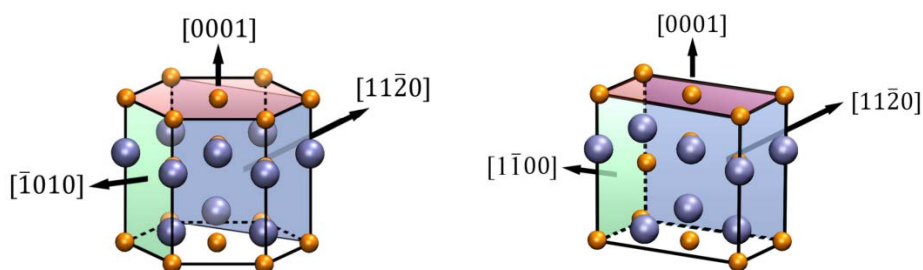
Chemical conversions over solids with acidic properties have received much attention compared to the small amount of data collected for basic catalysts. However, in recent years, there has been a renewed interest in heterogeneous catalysts that have exposed surface with basic properties exposed because of their good performance in some reactions of biomass transformation [1,2], among others. Biomass and its derivatives provide some viable routes to alleviate the strong worldwide dependence on fossil fuels [3-5]. One of the major products from biomass conversion is ethanol, a commodity chemical derived from the fermentation of sugarcane or energy-rich crops such as corn [6]. Bioethanol can be the raw material to manufacture a number of chemical products [7,8]. An important pathway for ethanol conversion is its dehydration over acid catalysts to yield ethylene, which has received much attention in the literature [9-12].

However, less attention has been focused on ethanol dehydrogenation to acetaldehyde, which is favored on basic catalysts [13]. Recently, acetaldehyde has been categorized as one of the promising ethanol derivatives from a sustainable perspective [5]. This chemical is an important intermediate in organic syntheses and is used as raw material for the production of acetic acid, acetic anhydride, ethyl acetate, butyl aldehyde, crotonaldehyde, pyridine, peracetic acid, vinylacetate and many other products [14]. Besides, acetaldehyde obtained from ethanol can be a basic reactant for subsequent condensation reactions yielding larger molecules such as 1-butanol [11,15,16] or 1,3-butadiene [17]. Industrially, acetaldehyde is mainly obtained by direct catalytic oxidation of ethylene via the Wacker process, which produces chlorinated wastes and is energetically costly [18]. Therefore, there is a need to develop new synthetic routes and improved heterogeneous catalysts for this process.

An alternative for solid catalysts exhibiting basic properties are those derived from zinc oxide, which is a promising candidate for ethanol catalytic valorization [19,20]. ZnO materials have recently become the focus of many studies addressing their use as heterogeneous catalysts for a variety of reactions. ZnO is an essential component of methanol synthesis catalysts [21,22], and has been suggested as a suitable catalyst for water [23] and sulfur hydride [24] dissociations, for desulfurization processes [25], for water gas shift reaction [26], for CO₂ activation processes [27] and for the conversion of maleic anhydride into 1,4-butanediol [28, 29]. However, ZnO, as a metal oxide semiconductor, has also received much attention due to its photocatalytic properties. For instance, some studies of its application as photocatalyst in the degradation or in complete mineralization of environmental pollutants have been presented [30-32].

Pure ZnO materials crystallize in a wurtzite-type structure. Microcrystalline powder of ZnO is usually made up of hexagonal prisms, where the (0001) and the (000 $\bar{1}$) polar faces are located perpendicularly to the c-axis, while the non-polar ones (10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) are parallel to this [0001] axis. The former surfaces are simultaneously created when the crystal is cut along a basal plane (see Scheme 1) [33]. Non-polar surfaces, of which the (10 $\bar{1}$ 0) is the most studied, exhibit almost

equivalent amounts of Zn and O atoms, and do not need to compensate any surface dipole moment. In contrast, the polar zinc-terminated (0001) surface and the oxygen-terminated (000 $\bar{1}$) surface, can possess large dipole moments [34]. As ZnO exhibits a variety of morphologies, including single-crystal surfaces [35], thin films [36], nanostructures [37,38], and well-faceted nanoparticles [39,40], with distinct polar/nonpolar facet ratios, many experimental works have addressed this point by relating the catalytic behavior to structural factors. However, the discussion remains open to a large extent. On one hand, some research groups assign the highest catalytic activities to polar surfaces [37,39,41] and point out that such surfaces are the most unstable, that is, exhibit the highest surface energy, and consequently are prone to react more easily. On the other hand, others have shown that nonpolar surfaces [35] are responsible for the catalytic performance.



Scheme 1. Crystallographic ZnO wurtzite structure. Preferential surface orientations are displayed with coloured planes and direction vectors for the hexagonal (left image) and the orthorhombic (right image) unit cells. Orange and ice blue spheres denote Oxygen and Zinc atoms, respectively [33].

Surface crystalline structures are well known to be a fundamental aspect in the activity and selectivity in heterogeneous catalysis using metal oxides [42]. Surface structure sensitivity phenomenon, which implies that active sites are different from one crystalline face to another, was suggested by Boudart for metallic nanoparticles [43]. Structure sensitivity on metal oxides for oxidation reactions was demonstrated for the first time by Volta et al. [44] for propene partial oxidation to acrolein when using a new method to prepare MoO₃ crystals with specific orientations. In the particular case of ZnO, apart from photocatalysis, there is very little data dealing with the influence of morphology or surface properties of

zinc oxide powders in their catalytic behavior. Indeed, there is a lack of fundamental understanding on how these ZnO powders work under real catalytic reactions, and the aspects on which the catalytic activity and selectivity depend on surface structures are still matters of debate. In some studies the catalytic activity of the polar surfaces was found to be higher than that of the nonpolar surfaces, such as in methanol synthesis [45], in the decomposition of terminal alkynes [46] or in the decomposition of acetic and propionic acids [47,48]. However, most of these studies concern single crystals and/or high vacuum conditions. It is known that the surfaces of polycrystalline ZnO particles comprise a large number of defects such as steps, edges, corners, kinks and vacancies, which are not present on perfect single-crystal surfaces.

As was mentioned above, polar surfaces on ZnO are intrinsically unstable, and different stabilization processes can occur. Examples of stabilizing processes are surface reconstruction [49], saturation of the surface with hydroxyl groups via the adsorption of hydrogen or water [34] or the formation of oxygen vacancies on the polar oxygen-terminated ($000\bar{1}$) surface. The latter was proposed to play an important role in catalysis on ZnO, for example as active sites for methanol synthesis, [50] and has recently been proposed to be a pivotal factor in ethanol conversion yielding acetaldehyde and/or ethylene [20]. With respect to the surface hydroxyl groups on polar surfaces, there is also an open discussion of their role in catalysis. This is because, in many catalytic reactions, one or more reaction steps involve hydrogenation/dehydrogenation of the reaction species, likely to be carried out by these surface moieties [51]. Furthermore, it is known that the presence of surface hydroxyl groups could modify the acid-base surface properties of the material. Indeed, it has been shown that in many solid bases such as earth oxides [52,53] or hydrotalcites [54-56], surface hydroxylation partially controls their reactivity.

In the present work we explore the relationship between ZnO morphology and the surface reactivity during the dehydrogenation of ethanol, for a series of seven nanometric samples, six synthesized in the lab or one commercially available. The structural and chemical differences encountered for the different

nanostructures are analyzed as a function of the specific surface planes exposed to the media. The main characterization tools applied are surface area determination (S_{BET}), XRD and SEM images for structural and morphological details. DRIFTS and catalytic tests of isopropyl alcohol dehydrogenation/dehydration are used to determine the main acid-base surface properties. The information obtained from these characterization methods are used to discuss the reactivity of the exposed facets of this polycrystalline ZnO samples in the ethanol decomposition reaction.

4.2.2. Experimental

4.2.2.1. Preparation of ZnO samples

Three of the studied materials were prepared by a microemulsion method using n-heptane as organic media, Triton X-100 as surfactant and hexanol as cosurfactant. This procedure is fully described in Ref. [41]. Water/surfactant molar ratio was 9 (ZnO-E3), 6 (ZnO-E4) and 36 (ZnO-E5). Three other samples were prepared as indicated in Ref. [57]. In brief, these were obtained by thermal decomposition of zinc oxalate (ZnO-ox), zinc hydroxide (ZnO-h) and zinc hydroxycarbonate (ZnO-hc), respectively. A commercial sample Analar, from B.D.H. Chemicals Ltd. (ZnO-A) prepared by the combustion of Zn was also studied. All these samples were calcined at 723 K for two hours before characterization and catalytic studies.

4.2.2.2. Characterization

The catalysts were characterized as follows. Structural properties were determined by X-ray diffraction (XRD), using a Rayflex XRD3100 instrument provided with $\text{CuK}\alpha$ X-rays ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) and a Ni filter. Steps of 0.05° were employed with a time of 1 s per step and a 2θ range of $5\text{--}95^\circ$. The morphological appearance of the samples was observed by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM 7600F equipment. Previous to these observations by SEM the samples were metallized to assure the electron conduction. For this, a layer of Au with thickness close to 5 nm was evaporated over each ZnO sample. Surfaces areas of the samples

(S_{BET}) were measured adsorbing N_2 at 77K in an automatic volumetric adsorption apparatus (Micromeritics ASAP 2020) by using the BET method. Prior to nitrogen adsorption, the samples were outgassed for 8 h at 523 K.

Diffuse-reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) spectra were collected on a Varian 670 infrared spectrometer, at 423 K under argon atmosphere. Each reported spectra is obtained by collecting 200 scans with a resolution of 4 cm^{-1} and are presented in absorbance mode. Furthermore, in order to gain information about the surface acid sites density with quantitative values, the samples have been studied in the isopropyl alcohol dehydrogenation or dehydration test at 493 K. The experimental and the analytic system used in these reaction tests is the same that the below described for the studies of ethanol valorization reactions. The mass of the catalyst was adjusted in each test to work under differential conditions (conversion values lower than 10%) in all cases.

4.2.2.3. Catalytic valorization processes of ethanol

The catalytic properties of the samples were studied for the transformation of ethanol, in gas phase at atmospheric pressure, in a fixed-bed vertical microreactor (9 mm i.d.). In a typical experiment a known mass of catalyst (with a particle size of 0.5-0.8 mm) was dispersed in solid-glass beads, in order to increase the bed length and to avoid local heating. The reactor was placed inside a temperature-controlled heating jacket with a thermocouple placed at the centre of the catalytic bed. The catalytic experiments were carried out at 623 K. Ethanol (99.5%, Panreac) was charged through a micro-pump and vaporized in helium (carrier gas). The resulting stream, with 31 vol.% of ethanol, was fed to the reactor, at $20 \text{ mL}_{\text{STP}}/\text{min}$. The composition of the stream reactor effluents was analyzed on line using a gas chromatograph (Varian CP-3800) with a Porapak Q column and equipped with FID and TCD detectors.

The conversion was calculated based in the following equation:

$$X_{\text{EtOH}} (\%) = \frac{\sum_i n_i \text{mol}_i}{n_i \text{mol}_{\text{EtOH}} + \sum_i n_i \text{mol}_i} \cdot 100$$

Where n_i is the number of carbon atoms of the product i and mol_{EtOH} is the unreacted ethanol in the stream reactor effluent.

The selectivity to a specific product was defined as follows:

$$S_i (\%) = \frac{n_i mol_i}{\sum_i n_i mol_i} \cdot 100$$

Carbon mass balances in these catalytic tests were calculated as the ratio of the total composition of the stream reactor effluent (all formed products and unreacted ethanol) against the introduced ethanol, and resulted in all cases accuracy higher than 97%. In order to discard the presence diffusional problems, experiments performed were replicated with other particles sizes and working with the double of the catalyst weight. The results obtained suggest the absence of both external and internal mass transfer effects. Blank experiments were performed to verify the absence of catalytic activity in the conditions used in this study, either with the empty reactor or filled with the glass beads.

It should be raised that catalytic properties in the ethanol decomposition, conversions and selectivities, were unmodified during the time on stream. These observations were extensive for all the samples with changes lower than 1% in both specific activities and selectivity values, clearly indicating that the catalyst surfaces were quite stable under reaction conditions (neither structural modifications nor chemical surface properties seem to be place).

4.2.3. Results and discussion

4.2.3.1. Catalysts characterization

Some characterization results that concern the textural, structural, and morphological properties of the samples are summarized in Table 1. Although samples ZnO-E3, ZnO-E4, ZnO-ox and ZnO-E5 have a relative high BET surface area (20-40 m²/g), the other three zinc oxides, ZnO-hc, ZnO-A and ZnO-h, exhibit lower

specific surface areas, less than 7 m²/g, which results in a BET surface area close to 1 m²/g for ZnO-h.

Table 1. S_{BET}, intensity ratio of XRD (10 $\bar{1}$ 0)/(0002) peaks, morphological observations, range of particle sizes measured from the SEM micrographs, and average particle size calculated from the principal XRD peak of ZnO samples.

Sample	S _{BET} (m ² /g)	$\frac{(10\bar{1}0)}{(0002)}$	Morphological Issues ^a	SEM Particle size (nm)	XRD particle size (nm) ^b
ZnO-E3	38	0.97	Brick ^c	20-100	32
ZnO-E4	35	1.06	Hexagonal ^c	10-50	37
ZnO-ox	23	1.31	Hexagonal disk	30-80	45
ZnO-E5	23	1.44	Needle ^c	20-120	43
ZnO-h	0.8	1.27	Hexagonal disk	200-1000	>100
ZnO-hc	6.7	1.27	Hexagonal disk	80-200	86
ZnO-A	2.9	1.29	Hexagonal prism	100-400	>100

[a] Observed by SEM. [b] Particle sizes calculated by the application of Deybe-Scherrer equation to the principal ZnO XRD peak. [c] Studies by TEM also support these morphological observations, as reported in references [33, 41].

XRD patterns of the bulk ZnO samples are shown in Figure 1. All seven ZnO samples present the typical XRD diffraction character of wurtzite structure according to the standardized (JCPDS 36-1451) card. The main peaks at 2 θ = 31.8, 34.5, 36.3, 47.6, 56.6, 62.9, 66.5, 68.0, 69.2, 72.7 and 77.1^o correspond to (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) and (202) crystalline planes of ZnO, respectively. Establishing the relation between cubic and the hexagonal system, it is found that (100) and (002) planes correspond to (10 $\bar{1}$ 0) and (0002) planes, respectively, of the hexagonal structure (Scheme 1). In the case of the four samples with higher specific surface (higher than 20 m²/g), it can be seen that the (10 $\bar{1}$ 0)/(0002) intensity ratio varies from 0.97 to 1.44 (ZnO-E3<ZnO-E4<ZnO-ox<ZnO-E5, Table 1) evidencing a morphological variation in which the

growth perpendicularly to the crystallographic c -axis is favored when increasing this ratio, and consequently, leads to an increase in the extent of basal planes at the surface, or viewed from another perspective, to a decrease of the nonpolar vs. polar surface proportion. According to our XRD results, ZnO-E5 exhibits the highest basal surface extent; in other words, ZnO-E5 presents a preferred orientation in $[10\bar{1}0]$ direction exposing polar $(0001)/(000\bar{1})$ surfaces. By contrast, ZnO-E3 has a higher proportion of nonbasal facets. Notably, the rest of the samples, ZnO-hc, ZnO-A, ZnO-h, which have low specific surface areas, and ZnO-ox, have a very similar $(10\bar{1}0)/(0002)$ intensity ratio of around 1.30, and consequently, a similar morphology is expected for these samples.

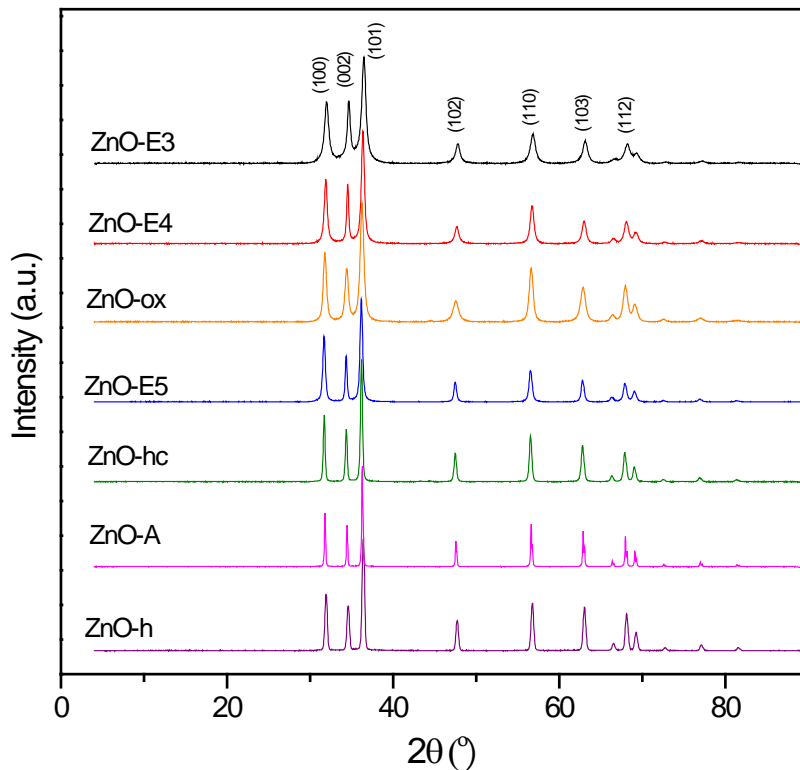


Figure 1. XRD patterns of ZnO samples.

Such morphological evolution throughout our first series of samples was also studied by SEM. SEM images of the sample with the lowest $(10\bar{1}0)/(0002)$ intensity ratio, ZnO-E3, show small particles between 20 and 100 nm with a brick-like morphology (Figure 2a). This corresponds to slightly elongated particles along the c

crystallographic orientation and presents a larger contribution of nonpolar ($10\bar{1}0$) than polar (0001)/($000\bar{1}$) plane types. ZnO-E4 exhibits poorly identifiable shape of particles by SEM (Figure 2b). Images of sample ZnO-ox show rounded (hexagonal-like) ZnO nanoparticles with sizes around 30-80 nm (Figures 2c). For ZnO-E5, more elongated forms are shown displaying some needle-like structures, in which the nanostructure grows in a direction perpendicular to the crystallographic c axis and mainly exposes (0001)/($000\bar{1}$) facets along the needle surface layer (Figures 2d). The SEM study of the low-surface-area samples [ZnO-h (Figure 3a), ZnO-hc (Figure 3b), ZnO-A (Figure 3d)] and ZnO-ox (Figures 2c and 3c), which have similar ($10\bar{1}0$)/(0002) intensity ratio, reveals that these samples show a hexagonal-type morphology, evidencing a preferential exposure of the (0001)/($000\bar{1}$) planes. This morphology type is clear in the ZnO-h sample (Figure 3a) which exhibits the largest crystallite size (between 200 and 1000 nm). However, in the case of ZnO-A, SEM images also show elongated hexagonal prisms.

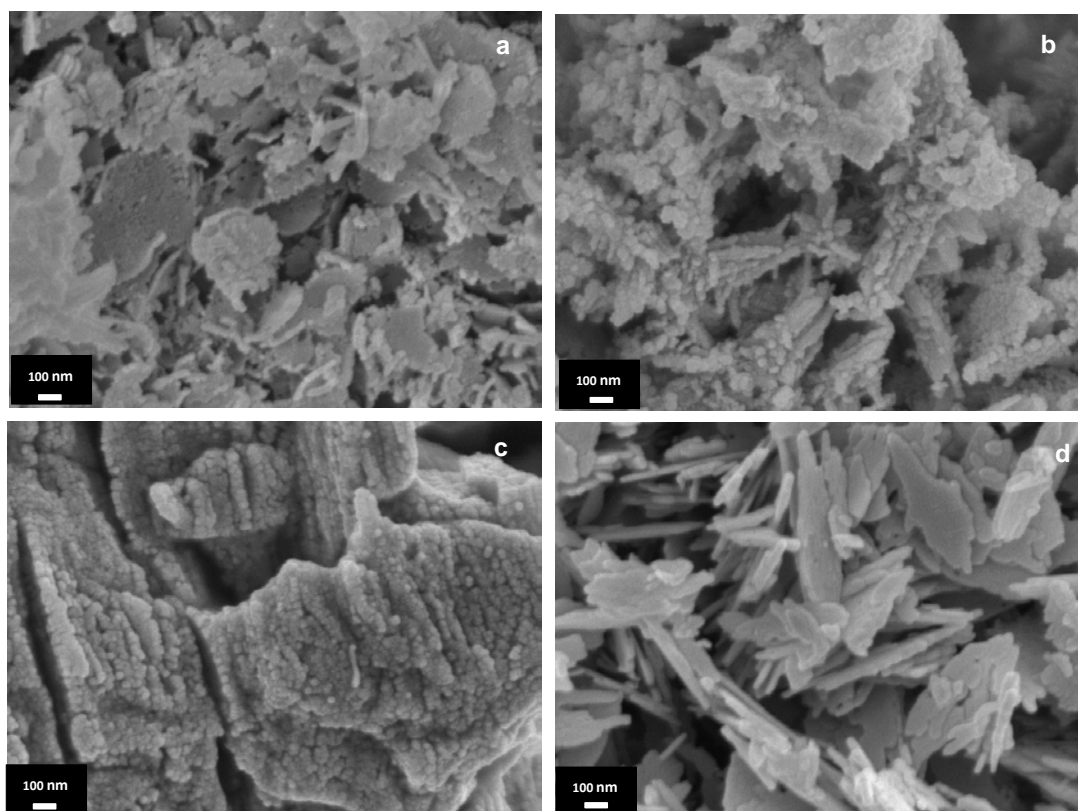


Figure 2. SEM images of the ZnO samples with different ($10\bar{1}0$)/(0002) intensity ratio. a) ZnO-E3, b) ZnO-E4, c) ZnO-ox and d) ZnO-E5.

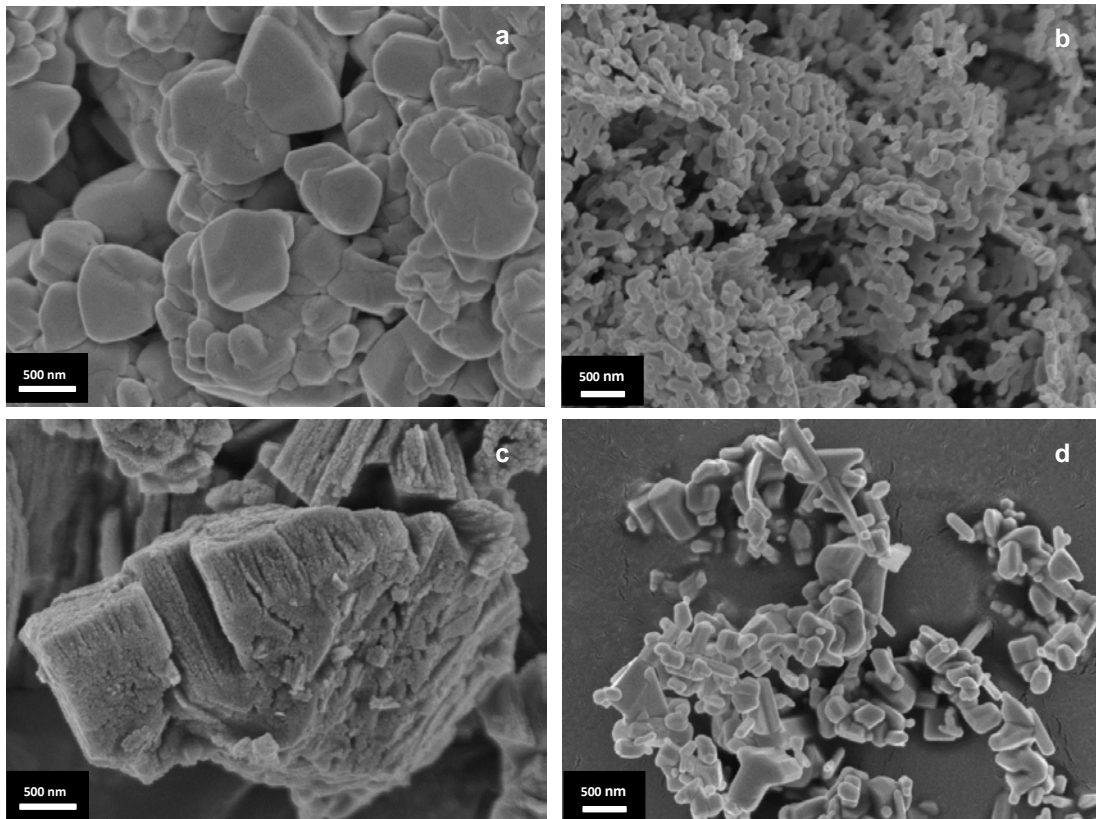


Figure 3. SEM images of the ZnO samples with similar $(10\bar{1}0)/(0002)$ intensity ratio. a) ZnO-h, b) ZnO-hc, c) ZnO-ox and d) ZnO-A.

The particle sizes of the ZnO nanocrystals were obtained by the Scherrer method from the XRD patterns (broadening of the peaks) [58]. These values are presented in Table 1 and are comparable with those directly obtained from the SEM images (Table 1). In most cases these values are in the nanometric scale, except for samples ZnO-A and ZnO-h, for which the particle sizes are out of the range of application of the Scherrer equation (>100 nm). Notably, the particle size calculated is in good agreement with the surface areas measured for the samples.

SEM and XRD are physical techniques that give information on the entire material providing morphological or structural information, whereas a surface technique such as DRIFTS allows to explore the chemistry of the surfaces, which are clearly involved more directly in the catalytic reaction. Shape modification involves changes in the ratio of exposed faces for both polar and non-polar surfaces which

presumably means chemical differences due to the presence of different surface sites.

DRIFTS is a powerful tool in the description of the morphology and surface ZnO nanostructures and allows the tracking of surface active sites and the identification of different types of hydroxyl groups that depend on the dominance of nonpolar or polar surfaces [33] on faceted nanoparticles. The DRIFTS spectral region that corresponds to hydroxyl-related contributions for all ZnO samples, are presented in Figure 4. The presented spectra were obtained after in situ treatments at 423 K under a dry gas flow. The spectra shown can be divided into four different regions defined by cutoff levels at $\tilde{\nu} \approx 3100$, 3370 and 3500 cm^{-1} [33]. The first region of low-wavenumber values contains relatively small contributions that are presumably dominated by interacting OH species as well as molecularly adsorbed water [59] on nonpolar $(10\bar{1}0)$ surfaces (e.g., bands between $\tilde{\nu} = 2600$ and 3100 cm^{-1}). The middle wavenumber region (e.g., bands between $\tilde{\nu} = 3100$ and 3370 cm^{-1}) contains contributions from isolated OH species on nonpolar $(11\bar{2}0)$ surfaces [59-63]. This region exhibit slight variance for the four samples presented in Figure 4.a. However, in the wavenumber region over $\tilde{\nu} = 3370$ cm^{-1} , most significant differences were observed among these samples; a certain tendency in the peak centered at 3400 cm^{-1} is appreciable and follows the intensity order: ZnO-E3 < ZnO-E4 < ZnO-ox < ZnO-E5. This contribution has been proposed to correspond to $\text{O}_s\text{-H}$ species (conformation with H attached to an O surface atom (O_s) on O-terminated $(10\bar{1}0)$ polar surfaces. The peak trend shows a clear correlation to the variation of morphology in these four samples, that is, the higher the proportion of exposed polar faces (evidenced by XRD) the greater contribution of the peak around $\tilde{\nu} = 3400$ cm^{-1} . The hydroxyl groups exposed on the basal faces of the ZnO crystallites have a more acidic character than those on other surfaces. Finally, signals above $\tilde{\nu} = 3500$ cm^{-1} are associated with OH groups with a more basic character and related to both basal $(000\bar{1})$ and nonpolar $(10\bar{1}0)$ surfaces. Although the latter seem to be more important at higher wavenumbers, it is not possible to establish significant differences between these spectra that can be related to the structural findings (i.e. XRD).

Interestingly, DRIFTS spectra of samples with a comparable $(10\bar{1}0)/(0002)$ XRD intensity ratio (ZnO-h, ZnO-hc, ZnO-ox, and ZnO-A) display significant differences (Figure 4 b). These can be related qualitatively to the contribution of the peaks at $\tilde{\nu} = 3400$, that is, O_s-H species of moderate acidity increase in the order ZnO-h < ZnO-hc < ZnO-ox < ZnO-A. If we take into account the previous XRD and SEM results, the different proportion of this contribution cannot be ascribed to the different ratio of polar/nonpolar faces. These IR experiments indicate that the exposed O-H species are not equivalent. However, the presence of other types of hydroxyl groups, that is, exposed on the edges and kinks of the crystallites, cannot be ruled out if we consider the relatively high BET surface area of these samples. Therefore, although these ZnO materials possess similar structural characteristics, they exhibit different acid–base characters depending on the preparation method.

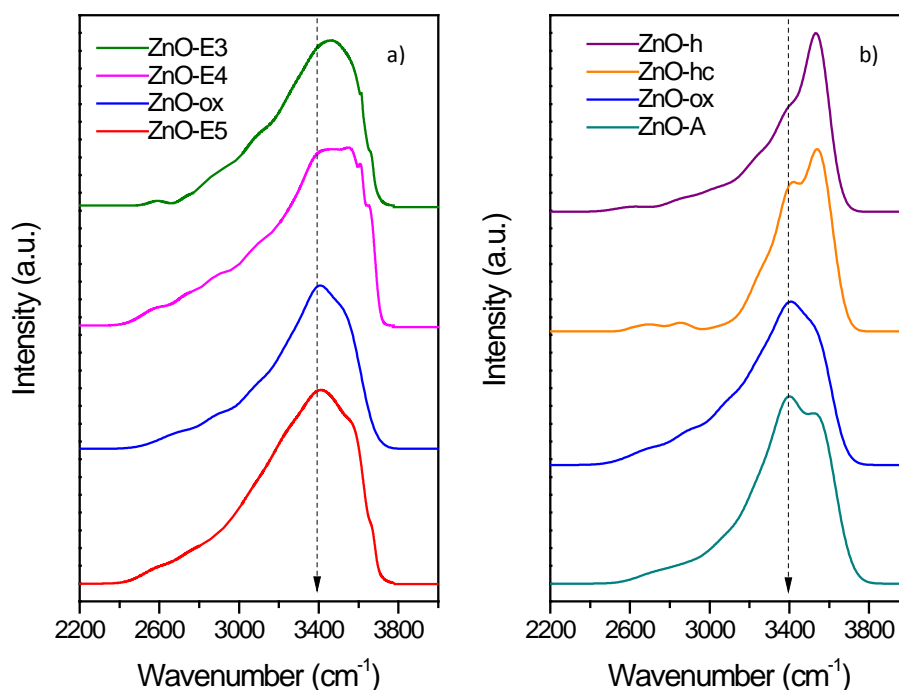


Figure 4. DRIFTS spectra in the hydroxyl region for ZnO samples with different (a) and with similar (b) XRD intensity ratios.

To obtain a quantitative measurement of the acidic properties for the ZnO samples with similar structural characteristics (Fig. 1), and with different surface area values (Table 1), we performed isopropanol decomposition as a test reaction.

This method presents the advantage of studying the solid materials under similar conditions (temperatures, flow of reactant gases, etc.) than if they are analyzed in the transformation of ethanol. In general, isopropanol is dehydrated to propylene mainly over acidic sites and dehydrogenated to acetone over basic or redox sites. These transformations occur through different mechanisms that depend on the nature of the catalyst [64]. The main results achieved with this procedure for these ZnO catalysts are collected in Table 2. Only two reaction products were obtained with our ZnO samples: acetone with selectivities higher than 97% in all cases and propylene as a minor byproduct. Clearly, these selectivities indicate that ZnO surfaces mainly expose basic sites.

Furthermore the obtained information can be considered as quantitative, so we can obtain values related to the active surface sites. We have not determined the amount of basic surface sites from the isopropanol converted to acetone because these ZnO samples suffer a severe deactivation under the studied reaction conditions. The reported data were measured after short time on stream period (5 min), and propylene formation, mainly over acidic sites, was used to evaluate the concentration of acidic surface sites to corroborate the DRIFTS findings of acid hydroxyl group. Surfaces of oxide powder particles comprise a large number of defects such as steps, edges, corners, kink and vacancies, and particularly for samples with higher specific surface areas ($> 30 \text{ m}^2/\text{g}$), deactivation during tests is very fast. ZnO-E3, ZnO-E4 and ZnO-E5 are intrinsically unstable in the isopropanol test, which makes it impossible to obtain reproducible data. For the other ZnO samples, the density of acidic sites can be estimated easily by dividing the specific catalytic activity (mmol of $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ transformed into C_3H_6 per gram of catalytic sample) by the surface area of the sample, and these latter results are reported in Table 2. Interestingly, the order of the degree of acidity for these four samples follows the trend of the IR intensity of the acidic hydroxyl group at $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 4.b). Thus these ZnO samples with very similar structural characteristics are different if we study their acid surface properties, either by DRIFTS or by the isopropanol test.

Table 2. Initial isopropyl alcohol selectivities and specific activities of the acid surface sites (5 min in reaction at 493 K)

Sample	Selectivity to acetone (%)	Selectivity to propylene (%)	Acidic centers ($\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$) ($\cdot 10^3$)
ZnO-h	99.1	0.9	1.71
ZnO-hc	99.0	1.0	2.15
ZnO-ox	99.0	1.0	3.46
ZnO-A	97.9	2.1	5.59

4.2.3.2. Catalytic valorization of ethanol

The results of the activity tests in the ethanol reaction are summarized in Figure 5 and Figure 6. The mass of catalyst in each experiment was adjusted in each case to work under isoconversion conditions, that is, conversions between 15 and 20% in all cases. The product distribution under these conditions reflects the specific nature of the active surface sites since it minimizes secondary reactions, although the complete limitation of the secondary reactions is rather difficult. For all the studied catalysts ethanol is mainly converted into acetaldehyde (selectivities of 84-94%), whereas the primary product ethylene becomes a minor (selectivities lower than 8%). Some condensation products were also obtained: ethyl acetate, with selectivities with values of 2-6% and 2-butenal (crotonaldehyde) with very low selectivities, close to 1-3%. Concerning the reaction mechanism that can justify the production of a given compound, the main primary product, acetaldehyde is obtained from the classical dehydrogenation of ethanol. According to the literature, this dehydrogenation involves the initial adsorption of ethanol on a strong acid-basic pair, $\text{Zn}^{2+}\text{-O}^{2-}$ species in our studied samples. Then, the abstraction of the adsorbed hydrogen leads to a surface ethoxy intermediate that undergoes dissociation into an aldehyde intermediate and a hydride-like hydrogen involving a neighboring acid site [11]. Ethylene is formed mainly by direct dehydration of the ethanol over acid sites and does not undergo further reaction. However acetaldehyde can suffer subsequent successive condensations, as it has been revealed by the continuous decrease of the acetaldehyde selectivity when ethanol

conversion increases, for instance at higher reaction temperatures (these experiments are not shown for the sake of brevity). The main secondary product is ethyl acetate, which is obtained from the coupling of ethanol and acetaldehyde. For this, acetaldehyde is adsorbed on an acid site, while the hydrogen of the ethanol OH group is abstracted over surface basic sites, generating surface alkoxides. Thereafter, a hemiacetal is formed by reaction of the surface alkoxide and the adsorbed aldehyde. The hemiacetal would be dehydrogenated immediately and produce ethyl acetate [65]. The other condensation product, 2-butenal, is originated through a base-catalyzed aldol condensation mechanism (bimolecular reaction between adjacent adsorbed acetaldehyde species). In this case the primary product will be 3-hydroxybutanal, which is easily dehydrated to form the 2-butenal over strong acid-base pairs [13].

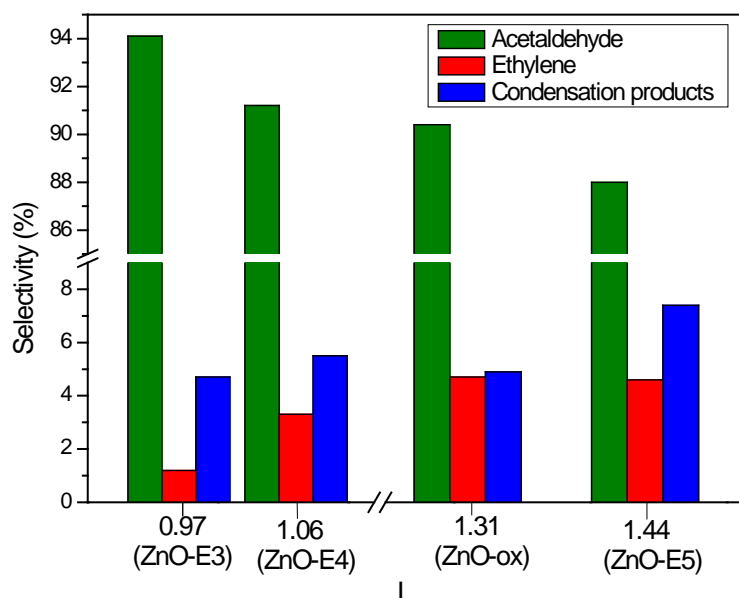


Figure 5. Selectivity catalytic results at 623 K for samples with different $(10\bar{1}0)/(0002)$ peak intensity ratio (I). The results presented correspond to average values after 1 h in reaction up to the end of the experiment.

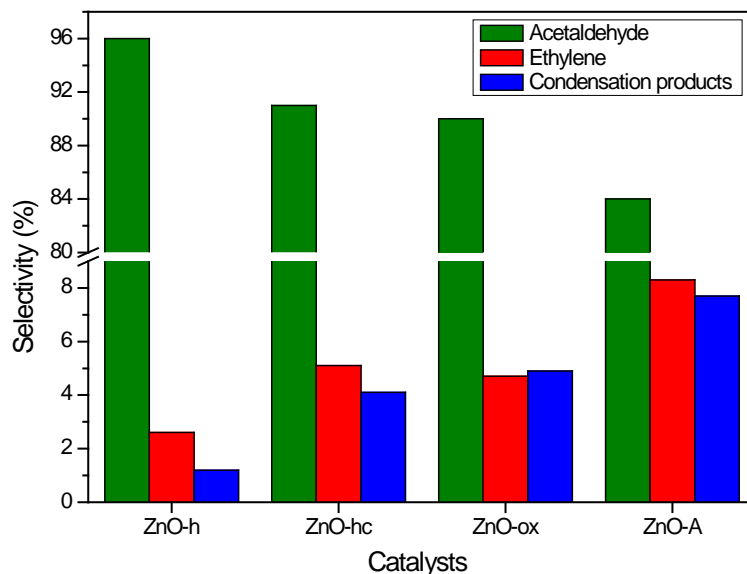


Figure 6. Selectivity catalytic results at 623 K for samples with similar $(10\bar{1}0)/(0002)$ intensity ratio. The results presented correspond to average values after 1 h in reaction up to the end of the experiment.

In order to test the stability of these catalysts as well as some deactivation phenomena under reaction conditions, all experiments were performed with the catalysts at 623 K for 6 hours. For all ZnO samples, both the conversions and selectivities remained absolutely unaltered during our catalytic experiments. The values of specific activities and selectivities are average values taken after 1 h into the reaction up to the end of the each experiment. Finally, the determined specific activities are in the same order of magnitude, more precisely these values are: ZnO-E3 ($2.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$), ZnO-E4 ($1.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$), ZnO-ox ($1.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$), ZnO-E5 ($1.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$), ZnO-h ($6.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$), ZnO-hc ($1.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$) and ZnO-A ($1.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$).

As indicated in the previous section, the presence of surface sites of different nature and amounts on each sample can be related to their different morphologies. The obtained selectivity values are presented for four catalysts as a function of the increased $(10\bar{1}0)/(0002)$ XRD intensity ratios in Figure 5. It is evident that the product distribution significantly varies depending on the catalyst

studied. The formation of acetaldehyde decreases considerably with a catalyst that has a highly polar surface extent and, simultaneously, an increase in the selectivity to ethylene and condensation products occurs. ZnO-E3, which has a high proportion of nonpolar surfaces, exhibits the highest selectivity to acetaldehyde (94%), whereas the sample with the highest extent of basal surface, ZnO-E5, presents the lowest values (88%). These results highlight the requirement of the presence of nonpolar surfaces to optimize the dehydrogenation performance. Such location of active sites is consistent with the work of Drouilly et al. [20] in which the high activity of this face is related to its high performance in the ethanol dehydrogenation reaction. However, as acetaldehyde is generally the main product observed even for the sample exposing polar surfaces preferably, we cannot rule out the location of active acid-base $\text{Zn}^{2+}\text{-O}^{2-}$ pairs involved in acetaldehyde formation on basal O-terminated $(000\bar{1})$ faces, as these could also expose surface acid-base pairs, which is supported by DFT calculations [20]. Concerning ethylene selectivity, which increases gradually if the exposure of polar surfaces is maximized, the presence of Lewis acid sites Zn^{2+} on (0001) surface and/or the oxygen vacancies [20] on $(000\bar{1})$ surfaces might be responsible of the formation of this primary product. The selectivity towards ethylene over the needle-shaped sample ZnO-E5 is around four times higher than with the brick-like sample ZnO-E3, which evidences the requirement of basal surfaces for ethylene formation. The increase in the selectivity to the secondary products, ethyl acetate and 2-butenal, with an increase in the $(10\bar{1}0)/(0002)$ intensity ratios is shown in Figure 9. Thus we can hypothesize that basal faces are also involved in these secondary condensation reactions.

In the case of samples with comparable $(10\bar{1}0)/(0002)$ intensity ratios, significant differences in the obtained selectivities are also found (Figure 6), even though these samples have a similar relative exposure of the different surfaces [$(10\bar{1}0)/(0002)$ intensity ratios between 1.27-1.31]. These findings led us to consider an additional parameter in addition to the morphology that controls the selectivity, as mentioned above for the first group of samples that display different $(10\bar{1}0)/(0002)$ intensity ratios. In the case of the second group of four samples, both the contribution of hydroxyl species at $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ (Figure 4.b), and the

isopropyl alcohol reaction test (Table 2) denote an increase in the acidic sites with moderate strength in the order: ZnO-h < ZnO-hc < ZnO-ox < ZnO-A. Selectivity values are represented for the different samples in the same order in Fig. 6. While the formation of acetaldehyde decreases, the selectivity to ethylene and condensation products increases. Thus, as reported in Fig. 7, an increase in the density of acidity sites caused by these hydroxyls gives rise to an increase in the selectivity to ethylene. Previously, acidic hydroxyl groups have been described to act as active sites in the dehydration of ethanol to ethylene in a series of commercial alumina materials [66]. The tendency caused by the effect of moderate acidity hydroxyls is also evident in the formation of secondary products (Fig. 6), so we can propose that this type of hydroxyls act as acid active sites. From a catalytic point of view and under our experimental conditions, the ZnO-A is able to produce yields of ethyl acetate six times higher than ZnO-h. It should be highlighted that this type of hydroxyls groups are related to polar surfaces, evidencing once again that active sites are different from one crystalline face to another. In other words, a surface-structure-sensitive phenomenon occurs.

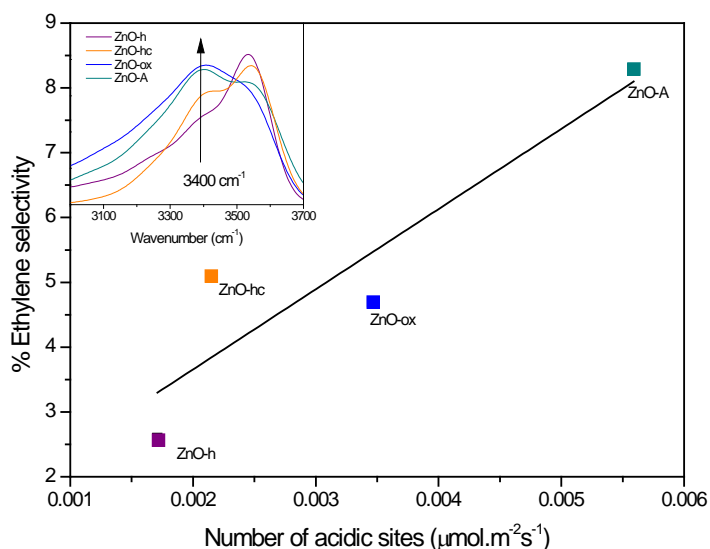


Figure 7. Ethylene selectivity as a function of the density of acidic hydroxyls determined from the isopropyl alcohol reaction test for ZnO samples with similar $(10\bar{1}0)/(0002)$ intensity ratios.

4.2.4. Conclusions

A series of ZnO nanostructures prepared by different methods that display different morphologies and surface hydroxyl features have been tested in the catalytic ethanol decomposition. Characterization by XRD, SEM, DRIFTS and isopropanol decomposition test allowed us to provide a complete structural, morphological and superficial analysis of the materials. The interpretation of these results gave conclusive evidence on the key role played by the ratio of the polar and nonpolar facets exposed at the external surface of the ZnO nanomaterial on the studied reaction. It was shown that maximization of specific activity is not obtained by maximizing the exposure of any particular type of surface (polar versus nonpolar) to the external solid surface. However, concerning the selectivity, a structure-surface-sensitivity phenomenon was found in the ethanol decomposition: polar surfaces were more selective than the nonpolar ones to the minority products; ethylene and condensation products. Furthermore, it was determined that this dependence on morphology is related to the different superficial properties displayed by different types of surfaces. Specifically, the presence of particular acidic hydroxyls groups seems to be responsible of the acid catalytic properties that favor the formation of ethylene and condensation products, which evidences the indirect role of polar (or basal) surfaces on ZnO materials in the ethanol catalytic transformation. These results indicate the requirement to minimize the polar surface extension as well as the importance to control the acid-base properties in ZnO materials to optimize the dehydrogenation performance towards acetaldehyde as the main product.

Acknowledgments

The financial support of the Spanish government by Projects CTQ2011-29272-C04-01 and -03 is recognized. MVM appreciates the financial support of UNED by a predoctoral grant. We thank technical services of Universidad Complutense at Madrid for helping us in the SEM experiments.

4.2.5. References

1. G.A. Olah, *Angew. Chem. Int.Ed.* 44 (2005) 2636-2639.
2. G.W. Huber, S. Iborra, A.Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044-4098.
3. A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
4. D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Green Chem.* 12 (2010) 1493-1513.
5. P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1538-1558.
6. A. Birot, F. Epron, C. Descorme, D. Drupez, *Appl. Catal. B* 79 (2008) 17-25.
7. J. A. Posada, A. D. Patel, A. Roes, K. Blok, A.P.C. Faaij, M.K. Patel, *Bioresource Technology* 135 (2013) 490-499.
8. C. Angelici, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijninx, *Chem. Sus. Chem.* 6 (2013) 1595-1614.
9. E.A. El-Katatny, S.A. Halawy, M.A. Mohamed, M.I. Zaki, *Appl. Catal. A* 1999 (2000) 83-92.
10. N. Machado, V. Calsavara, N.G.C. Astrath, U.K. Matsuda, A. Paesano, M.L. Baesso, *Fuel* 84 (2005) 2064-2070.
11. V. Calsavara, M.L. Baesso, N.R.C.F. Machado, *Fuel* 87 (2008) 1628-1636.
12. M. Almohalla, M.V. Morales, E. Asedegbega-Nieto, A. Maroto-Valiente, B. Bachiller Baeza, I. Rodríguez Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Open Catal. J.* 7 (2014) 1-7.
13. E. Asedegbega-Nieto, M. Perez-Cadenas, M. V. Morales, B. Bachiller-Baeza, E. Gallegos-Suarez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero- Ruiz, *Diamond Relat. Mater.* 44 (2014) 26-32.
14. F.W. Chang, H.C. Yang, L.S. Roselin, W.Y. Kuo, *Appl. Catal. A* 304 (2006) 30-39.
15. T. Tsuchida, J. Kuboa, T.Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *J. Catal.* 259 (2008) 183-189.
16. M. León, E. Díaz, A. Vega, S. Ordoñez, A. Auroux, *Appl. Catal. B* 102 (2011) 590-599.
17. M. León, E. Díaz, S. Ordoñez, *Catal. Today* 164 (2011) 436-442.
18. M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H.M. Bolt, K. Golka, *Acetaldehyde. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2006.

19. S. A. Halawy, M. A. Mohamed, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 98 (1995) 63-68.
20. C. Drouilly, J.M. Krafft, F. Averseng, H. Lauron-Pernot, D. Bazer-Bachi, C. Chizallet, V. Lecocq, G. Costentin, *Appl. Catal. A: Gen.* 453 (2013) 121-129.
21. S. Polarz, J. Strunk, V. Ischenko, M.W.E. van der Berg, O. Hinrichsen, M. Muhler, M. Driess, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 2965-2969.
22. J. Strunk, K. Kähler, X. Xia, M. Muhler, *Surface Science* 603 (2009) 1776-1783.
23. B. Meyer, D. Marx, O. Dulub, U. Diebold, M. Kunat, D. Langenberg, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 6642-6645.
24. J. A. Rodriguez, A. Maiti, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3630-3638.
25. T. Jirsak, J. Dvorak, J. A. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5550-5559.
26. O. Hinrichsen, K. Kochlöfl, M. Muhler, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* 2nd ed., VCH: Weinheim, Germany, 2008.
27. Y. Wang, R. Kováčik, B. Meyer, K. Kotsis, D. Stodt, V. Stämmler, H. Qiu, F. Träger, D. Langenberg, M. Muhler, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7315-7318.
28. S. Girol, T. Strunskus, M. Muhler, C. Wöll, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13736-13745.
29. M. Messori, A. Vaccari, *J. Catal.* 150 (1994) 177-185.
30. C. Richard, F. Bosquet, Pilichowski, J.F., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 45-49.
31. M. D. Driessen, T.M. Miller, V.H. Grassian, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 131 (1998) 149-156.
32. M. C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, N. Durán, H.D. Mansilla, *Chemosphere* 41 (2000) 1193-1197.
33. F. Viñes, A. Iglesias-Juez, F. Illas, M. Fernández-García, *J. Phys. Chem C* 118 (2014) 1492-1505.
34. B. Meyer, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 045416.
35. N. Kislov, J. Lahiri, H. Verma, D. Y. Goswanni, E. Stefanakos, M. Batzill, *Langmuir* 25 (2009) 3310-3315.
36. T. Pauporte, J. Rathousky, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7639-7644.

37. G. R. Li, T. Hu, G. L. Pan, T. Y. Yan, X.P. Gao, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11859-11864.
38. Z. L. Wang, *ACS Nano* 2 (2008) 1987-1992.
39. A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, S. C. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12540-12541.
40. C. Lizandara-Pueyo, S. Siroky, M.R. Wagner, A. Hoffman, J. S. Reparaz, M. Lehmann, S. Polarz, *Adv. Func. Mater.* 21 (2011) 295-304.
41. A. Iglesias-Juez, F. Viñes, O. Lamiel-García, M. Fernández-García, F. Illas, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 1492-1505.
42. J. C. Vedrine, *Appl. Catal. A: Gen*, 474 (2014) 40-50.
43. M. Boudart, *Adv. Catal.* 20 (1969) 153-166.
44. J.C. Volta, W. Desquesnes, B. Moraweck, G. Coudurier, *React. Kinet. Catal. Lett.* 12 (1979) 241-246.
45. H. Wilmer, M. Kurtz, K.V. Klementiev, O.P. Thachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen, A. Birkner, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, C. Wöll, M. Muhler, *Phys. Chem. C* (2003) 4736-4742.
46. J. M. Vohs, M.A. Barteau, *J. Phys. Chem.* 91 (18) (1987) 4766-4776.
47. J. M. Vohs, M.A. Barteau, *Surf. Sci.* 201 (1988) 481-502.
48. J. M. Vohs, M.A. Barteau, *Surf. Sci.* 197 (1988) 109-122.
49. O. Dulub, U. Diebold, G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* 90 (1) (2003) 016102.
50. S. A. French, A.A. Sokol, S.T. Bromley, C.R.A. Catlow, P. Sherwood, *Top. Catal.* 24 (2003) 161-172.
51. H. Noei, H. Qiu, Y. Wang, M. Mühler, C. Wöll, *Chem. Phys. Chem.* 11 (2010) 3604-3607.
52. C. Chizallet, H. Petitjean, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. Maquet, C. Bonhomme, M. Che, *J. Catal.* 268 (2009) 175-179.
53. H. Petitjean, J.M. Krafft, M. Che, H. Lauron Pernot, G. Costentin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 14740-14748.
54. E. Angelescu, O.D. Pavel, M. Che, R. Birjega, G. Costentin, *Catal. Commun.* 5 (2004) 647-651.

55. F. Winter, X. Xia, B.P.C. Hereijgers, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, M. Muhler, K.P. de Jong, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9211-9218.
56. J. Roelofs, D. Lensveld, A.V. Dillen, K.D. Jong, *J. Catal.* 203 (2001) 184-191.
57. A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos in *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation*, ACS Symposium Series 638, 347 (1996).
58. A. Patterson, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978-982.
59. C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4951.
60. H. Noei, H. Qiu, Y. Wang, E. Löffler, C. Wöll, M. Mühler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 7092-7097.
61. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, M. J. D. Low, *J. Catal.* 1 (1962) 180-191.
62. F. Boccuzzi, E. Borello, A. Zecchina, A. Bossi, M. Camia, *J. Catal.* 51 (1978) 150-159.
63. G. L. Griffin, J. T. Yates, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3744-3750.
64. A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux, *Catal Lett*, 43 (1997) 219-228.
65. K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato, N. Ichikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 216 (2004) 147-156.
66. T. K. Phung, A. Lagazzo, M.A. Rivero-Crespo, V. Sánchez-Escribano, G. Busca, *J. Catal.* 311 (2014) 102-114.

Publication II

High nitrogen doped graphenes and their applicability as basic catalysts

E. Asedegbega-Nieto, M. Pérez-Cadenas, M.V. Morales, B. Bachiller-Baeza, E.

Gallegos-Suárez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz

Published in:

Diamond and related materials

Impact factor: 1.919

Ranking: 92/206

(JCR category: Materials Science, Multidisciplinary)

Volume: 44

Pages: 26-32

Year: 2014



4.3. High nitrogen doped graphenes and their applicability as basic catalysts

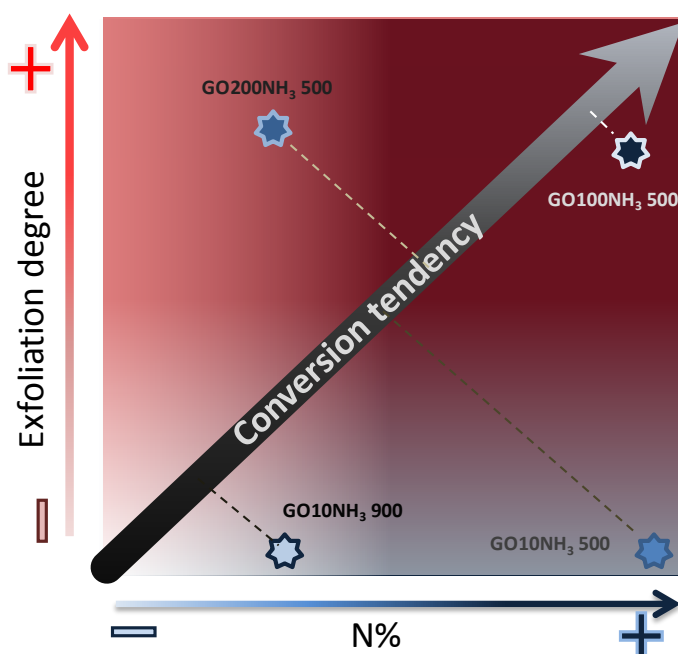
E. Asedegbega-Nieto¹, M. Perez-Cadenas¹, M.V. Morales¹, B. Bachiller-Baeza^{2,3}, E. Gallegos-Suarez¹, I. Rodriguez-Ramos^{2,3}, A. Guerrero-Ruiz^{1,3}

¹ Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Senda del Rey 9, 28040, Madrid, Spain

² Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049, Madrid, Spain

³ Unidad Asociada UNED-CSIC, Group of Design and Application of Heterogeneous Catalysts.

Keywords: N-doped graphene; Ethanol dehydrogenation; Graphite particle size; Degree of exfoliation



4.3.0. Abstract

N-doped and un-doped graphene samples were synthesized starting from natural graphite of different particle sizes (10, 100 and 200 mesh) by oxidation and further thermal treatment under ammonia and inert atmospheres, respectively. Samples were thoroughly characterized by TEM, XRD, Raman and XPS. The nature and quantity of nitrogen species introduced were dependent on starting materials, reduction atmosphere (NH₃ or inert) and temperature. All samples were employed as basic catalysts in the dehydrogenation reaction of ethanol. Acetaldehyde was the main product obtained owing to the basicity induced by the presence of N atoms in the graphene layers. Conversion increased with higher N at.% and lower number of stacked graphene sheets. Catalysts with highest ratio between both factors gave highest conversion values.

4.3.1. Introduction

Graphene, the single atomic layer of graphites consisting of a monolayer of carbon atoms arranged in a hexagonal honeycomb structure, has opened up a new era in various fields of application since its successful preparation [1] owing to its unique properties. Nevertheless, the modification of some properties can be advantageous. Various methods have been proposed to engineer the electronic structure of graphene. These which include preparing carbon sheets with different layers and graphene with and without defects by new and improved synthesis methods, chemical functionalization of graphene, and chemical doping [2]. This last involves the introduction of a heteroatom substituting a carbon atom in the graphitic structure. The presence of this foreign atom confers it, compared to pristine graphene, even superior qualities in several applications. Various examples can be found in the literature. For instance, hydrogen adsorption was enhanced by Si doping (10%) where its storage capacity was doubled with respect to the un-doped samples [3]. Boron doped graphene has been used as electrode material for supercapacitors and these have proven superior results with respect to pristine

graphene [4]. Other heteroatoms such as S and P have also been used in order to open the zero band gap of pristine graphene [5]. Chirality and thermal conductivity can be modified by low nitrogen doping [6]. N-graphene has also shown better performance in Li ion battery applications [7].

For the chemical doping of carbon based materials, nitrogen (N) substitution atoms are considered excellent candidates because of their comparable atomic size and strong valence bonds with carbon atoms. Various methods have been proposed depending on its use, amount and type of N groups required. These include: Arc discharge (~ 1% N) [8], Chemical vapor deposition (~ 2% N) [9], solvothermal reaction using various nitrogen precursors (8 -10 % N) [10,11], thermal annealing of GO with urea (~ 10% N) [12], and thermal annealing of GO with NH₃ (~ 7% N) [13].

Nitrogen doped carbon materials are suitable as basic catalysts or as catalysts support, owing to increase in electronic density derived from the electron pair of the nitrogen atoms. Various reactions have been studied in the literature where selectivity towards certain products was increased thanks to the presence of suitable nitrogen surface basic sites [14- 17].

In our work we study the catalytic dehydrogenation of ethanol (reaction pathways shown in Fig. 1) which requires basic sites. Otherwise, the use of a catalyst with acidic character would yield ethylene. Ethylene serves as a monomer in the production of polyethylene [18,19] while acetaldehyde, produced by the basic catalysis, is a valuable raw material suitable for condensation reactions to give C₄ products such as 1-butanol and 1,3-butadiene [20,21]. So far, most of the materials studied for this dehydrogenation reaction are based on alkaline-earth metal oxides [22], mixed oxides (Mg-Al, Mg-Fe) [23,24] and hydroxyapatites [25]. Very little has been published employing carbon based catalysts and it could be advantageous to use these hydrophobic materials favoring the interaction with the organic reactants and products and avoiding the participation of water (present in bioethanol or as by-product from ethanol dehydration) which could be a drawback in these reactions.

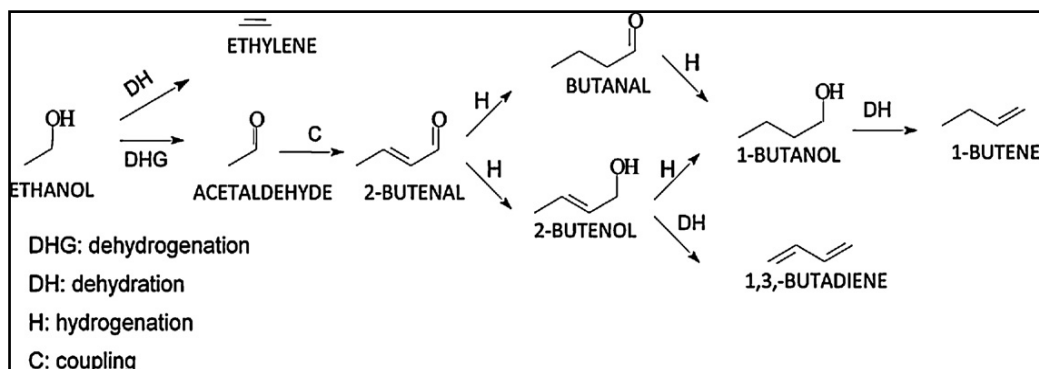


Figure 1. Scheme of reaction pathways in ethanol decomposition [24]

4.3.2. Experimental procedure

4.3.2.1. Synthesis and characterization of catalysts materials

To produce the N-doped graphenes, natural graphite of three different particle sizes (10, 100 and 200 mesh) supplied by Alfa Aesar (purity > 99.99%), were used as starting materials. These were first oxidized to obtain the corresponding graphite oxides (GO) employing a modification of the Brodie's method [26,27]. This procedure is as follows: 10 g of graphite (G) was added to 200 mL of fuming HNO_3 kept at 0 °C in the reaction flask. 80 g of KClO_3 was slowly added during 1 hour. Thereafter, the mixture was stirred for 21 hours at this same temperature. The resulting GO was filtered and washed thoroughly with deionized water until neutral pH. The sample was dried over night at 333 K in a vacuum furnace. Thereafter, exfoliation of the synthesized GO was carried out in a vertical quartz reactor under inert and reactive atmospheres. For the former GO was heated under nitrogen (50 mL/min) until 773 K (yielding GOE) while for the later a mixture of NH_3 , H_2 and N_2 of flow rates 10, 6 and 50 mL/min (giving GORE), respectively, was used. These samples were also heated until 773 K although one of them was also treated at a higher temperature (1173 K). In the nomenclature, particle size of starting graphite as well as exfoliation conditions, are taken into consideration. Hence, for example, 100GOE-a the first digits mean starting graphite used was of 100 mesh, GOE stands for graphene oxide exfoliated under inert atmosphere at 773 K (a). As for 100GORE-

a, would be the same except for GORE which stands for graphene oxide exfoliated under reactive conditions. This nomenclature for the N-doped and un-doped graphenes is summarized in table 1.

All carbon materials were studied employing various characterization techniques. Transmission Electronic Microscopy (TEM) was used to evaluate the successful exfoliation of GO. The amount of residual oxygen groups after both reactive and inert treatments was estimated by Thermogravimetric Analysis using a SDTQ600 5200 TA system. In this latter, the samples were heated from room temperature to 1173 K, with a heating rate of $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ under helium. To have an idea of the degree of exfoliation and restacking, graphitic properties of N-doped and un-doped samples were studied with the aid of X-ray diffraction. These studies were performed using a Rayflex XRD3100 instrument provided with $\text{CuK}\alpha$ X-rays ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) and a Ni filter. Steps of 0.05° were employed with a time of 1s per step and a 2θ range of $5\text{-}95^\circ$. Microscopic confocal Raman spectrometer (Renishaw RM 2000, 514.5 nm laser) was employed to probe the structure of samples. BET surface area was measured by N_2 adsorption-desorption isotherms at 77 K on a Micromeritics ASAP 2020. The surface composition of synthesized materials was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with a Omicron spectrometer system equipped with a hemispherical electron analyzer operating in a constant pass energy, using $\text{Mg K}\alpha$ radiation ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$). The samples were fixed to the sample holder using a carbon adhesive tape. The background pressure in the analysis chamber was kept below 5×10^{-9} mbar during data acquisition. Survey scan spectra were made at a pass energy of 50 eV, while the C 1s, O 1s and N 1s individual high resolution spectra were taken at a pass energy of 20 eV. All binding energies (BE) were referenced to the C 1s line at 284.6 eV.

4.3.2.2. Catalytic test

Catalytic reactions were carried out at atmospheric pressure. In each test, 50 mg of carbon material were loaded in a glass tube (9mm id) that served as a fixed-bed, continuous flow reactor. $7.5 \mu\text{L}/\text{min}$ of ethanol (purity) were diluted in

helium (total flow rate of 20 mL/min) and passed through the catalytic bed. At regular time intervals the reaction products were analyzed in a gas chromatograph (GC) apparatus, equipped with both TCD and FID detectors. This analysis system is directly coupled to the reactor exit. This dehydrogenation reaction was studied at three different temperatures: 673, 723 and 773 K.

4.3.3. Results and discussions

4.3.3.1. Characterization of materials

TEM images reveal on one hand, single layer graphene (Fig. 2a) due to complete GO exfoliation under inert conditions although some restacking was also observed (Fig. 2b). It has been reported that the synthesis of graphene materials from reduction of exfoliated GO generally yields samples based not on single separated graphene sheets, but rather on an interconnected network with regions of over-lapped multiple layers [28]. When NH₃ treatment was undertaken, defects in the stack and scrolled edges of graphene were observed (Fig. 2c) with respect to inert treated GO (GOE). Higher treatment temperatures (1173 K) enhance this effect (Fig. 2d). This is in good agreement with Raman spectroscopy results. This technique has proven to be extremely sensitive and valuable in the characterization of carbon materials [29]. In Fig. 3 Raman spectra of original graphite (100 mesh), and its corresponding graphene material after both inert (100GOE-a) and ammonia treatment (100GORE-a) at 773 K are represented.

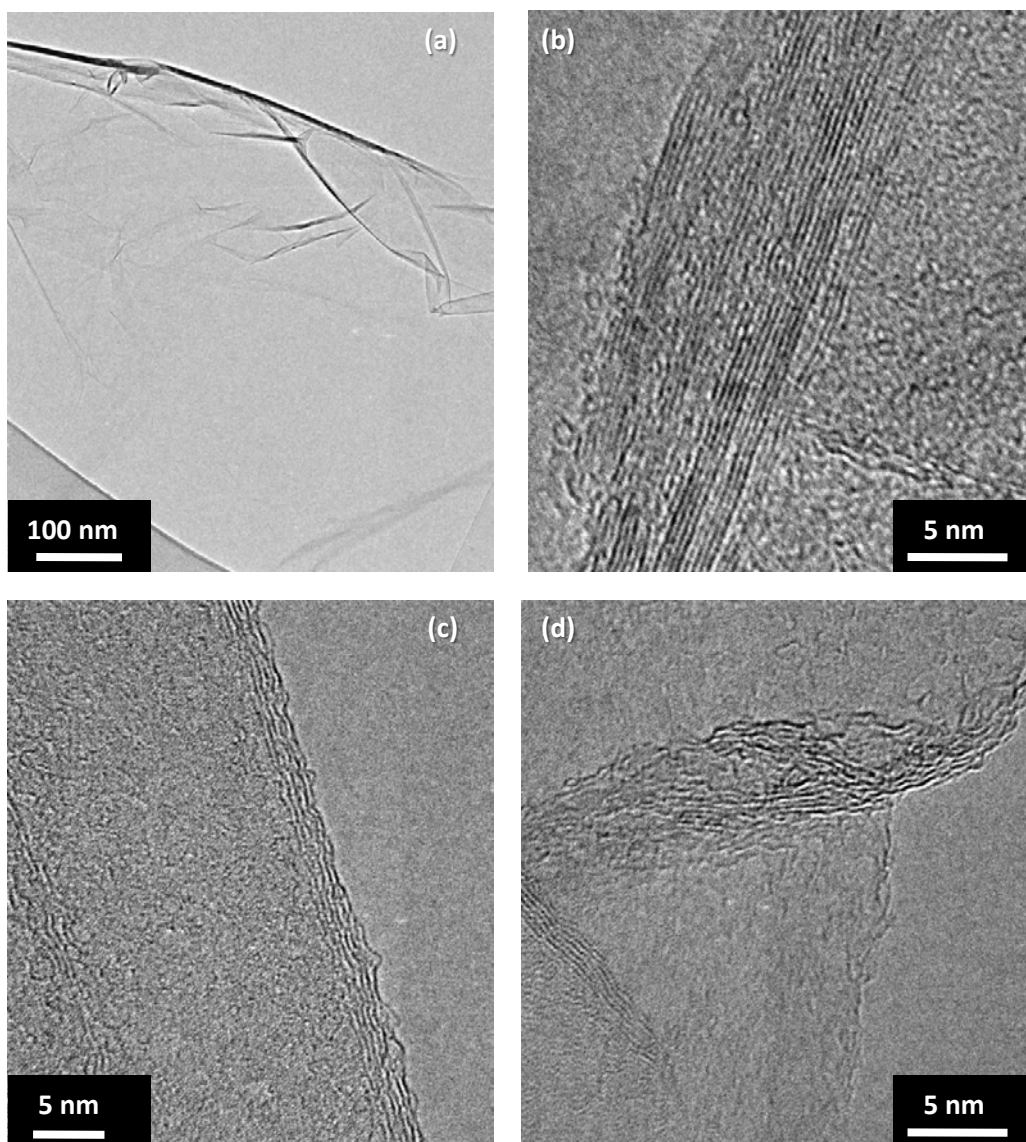


Figure 2. TEM images of N-doped and un-doped graphenes. (a) and (b) 100GOE-a, (c) 10GORE-a (d) 10GORE-b

As is expected, graphite has an intense G band peak owing to its high crystallinity [30] and a very small D peak. The former arises from emission of zone-center optical phonons, while the later is closely related to disorder-induced scattering resulting from imperfections such as the edges present in the graphitic structure [31]. As for the treated samples the relative intensity ratio of D to G band is significantly higher for the ammonia treated sample (0.96 vs. 0.84) indicating the higher degree of disorder in this material. This effect caused by the substitution of C atoms with N atoms has also been described in the literature. C. M. Chen et al. [32]

claimed that the introduction of N especially the “lattice N” which directly bond to in-plane sp^2 bonded carbons will cause the lattice distortion, so the graphitic region transforms into sp^3 domain. This higher degree of disorder found in the N-doped graphenes corroborates what was observed in TEM images. XRD results gave the diffractograms depicted in Fig. 4.

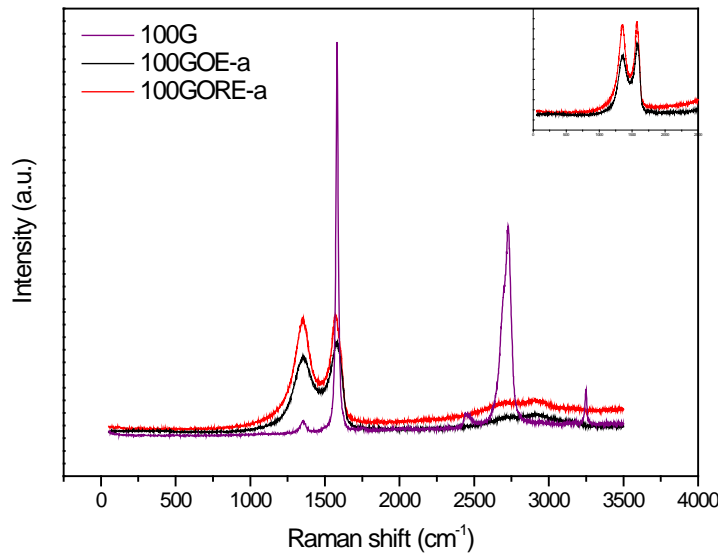


Figure 3. Raman spectra of original starting graphite material as well as N-doped and un-doped graphene.

As can be observed, graphite oxide (GO) (Fig. 4a) presents the characteristic peak at about 16° which is shifted with respect to the graphitic graphite peak at 26° (corresponding to the (002) planes of graphene layers) which in this case is totally absent. This is due to the complete and successful oxidation of the natural graphite starting material. When GO was treated under N_2 atmosphere practically no peaks were observed (Fig. 4f). As for the NH_3 reduced GOs, although the peak at 16° owing to un reduced GO is also absent owing to its correct reduction, a small broad peak at about 26° , characteristic of graphite structures, is now present (Fig. 4b-4e) hinting that restacking is favoured under ammonia reactive conditions rather than in inert atmosphere. It is worth noting that this peak increases when the particle size of starting material increases. This feature is most significant for the sample of

largest size, 10GORE-a (Fig 4b) and it decreased when this same 10GO was reduced and exfoliated at higher treatment temperatures (1173 K).

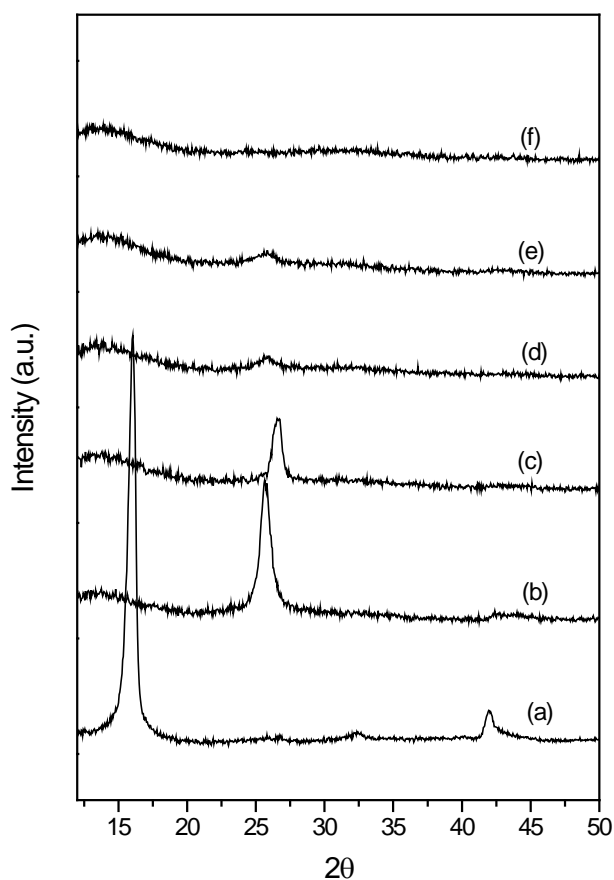


Figure 4. XRD diffractograms of graphene materials: (a) 10GO, (b) 10GORE-a, (c) 10GORE-b, (d) 100GORE-a, (e) 200GORE-a, (f) 100GOE-a.

Although this peak (26°) is characteristic of the graphitic nature and therefore restacking of the graphene material, when compared to the original graphite starting material, it is very small (Fig. 5) proving that the resulting graphene is far from its complete conversion to graphite.

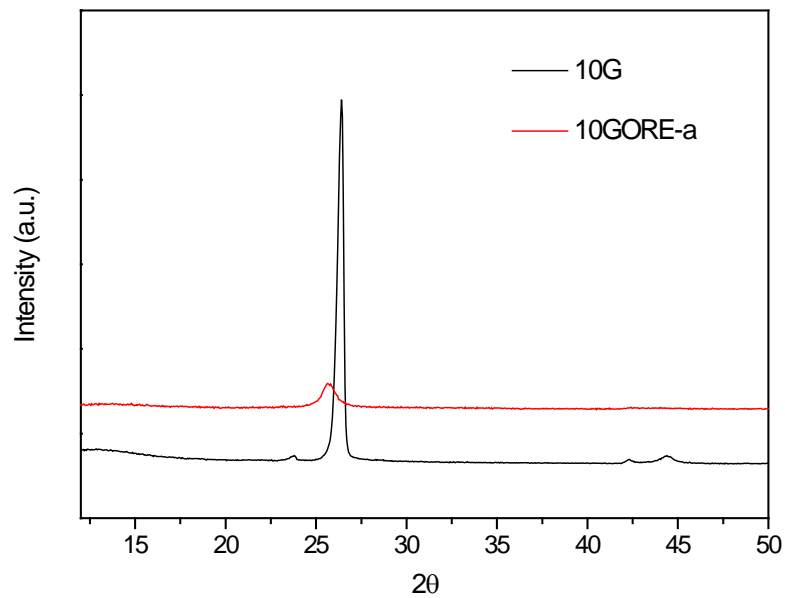


Figure 5. XRD diffractograms of starting graphite and an exfoliated graphene.

TGA was carried out under He atmosphere the results are represented in Fig.6. The profile of the as prepared GO shows the pronounced % Wt loss of about 30% typical for GO prepared by the brodie method [33]. This characteristic feature which appears at about 560 K greatly was reduced in treated samples although when comparing the inert treated and ammonia treated, some differences can be observed. There are still some functional groups present in the former while in the case of the latter the presence of these groups is not so significant. Thus reduction is more efficient in the N-doped carbon materials.

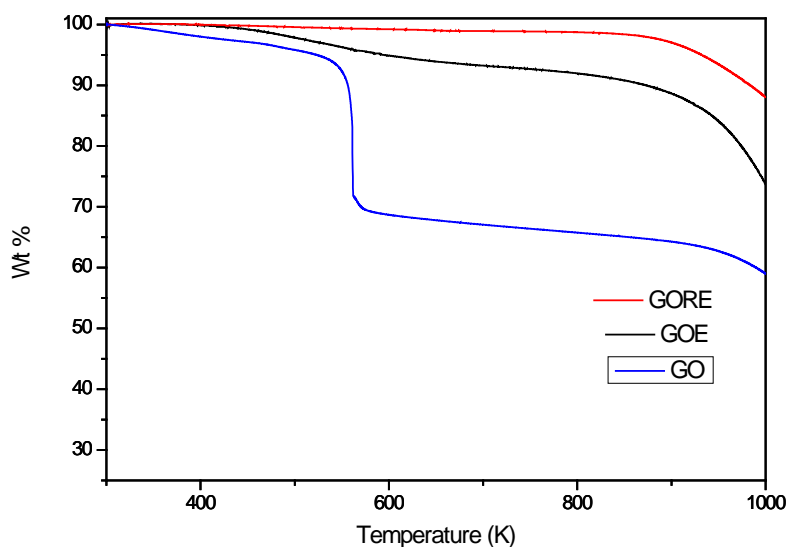


Figure 6. TGA profiles of an as prepared GO, as well as GO treated under inert and ammonia atmosphere.

This can be confirmed on viewing XPS C 1s spectra (Fig. 7). As can be seen GO has a pronounced envelope at high BE owing to its high oxygen content (carbonyl, carboxyl, and hydroxide groups [34]). These functional groups greatly decreased for the treated samples and this oxygen reduction is most effective for ammonia treated graphenes. The oxygen/carbon atomic ratios, collected in Table 1, also confirm this.

Table 1. XPS results.

Samples	T _{treatment} (K)	O/C ratio	N%	Pyridinic-N (397.8 eV)	Pyrolic-N (399.4 eV)	Quaternary-N (401 eV)	Pyridinic-N-O (403.3 eV)
10GORE-a	773	0.039	5.9	39.8	22.3	30.2	7.7
100GORE-a	773	0.039	5.6	40.8	19.1	31.2	9.0
200GORE-a	773	0.028	3.1	38.6	15.1	37.9	8.4
10GORE-b	1173	0.017	2.8	39.9	17.6	32.4	10.1
100GOE-a	773	0.178	0	-	-	-	-

a: samples treated at 773 K

b: samples treated at 1173 K

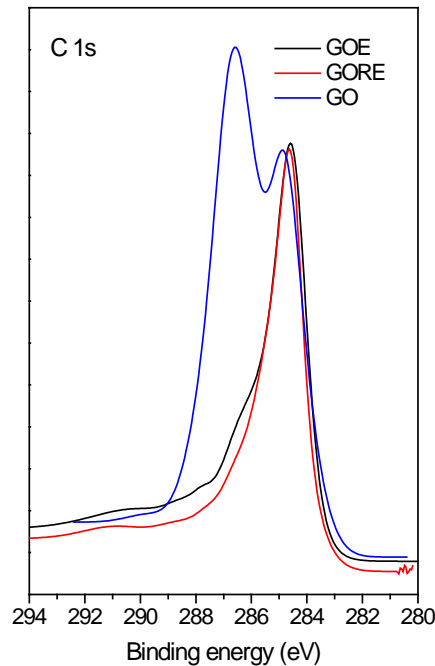


Figure 7. XPS C 1s spectra of an as prepared GO, as well as GO treated under inert and ammonia atmosphere.

Nitrogen dopants are believed to present in four major states (pyridinic nitrogen, pyrrolic/pyridonic nitrogen, oxidized nitrogen and quaternary nitrogen) [35] and these can be determined by XPS. The amount and type of N incorporated species was strongly dependent on reduction atmosphere and temperature as is observed in Table 1. Insignificant amounts of N were present in the sample reduced under inert atmospheric conditions. For NH_3 reduction treatment N% was directly proportional to the size of original graphite particles and highest amounts ($\sim 6\%$) were found for largest size. N incorporation reduced at higher treatment temperatures (1173 K). As was mentioned above and can be viewed in Fig. 8 and 9, the distribution of nitrogen species was not the same in all cases. While pyrrolic species seemed highest for largest grain size, quaternary nitrogen was higher for smaller ones.

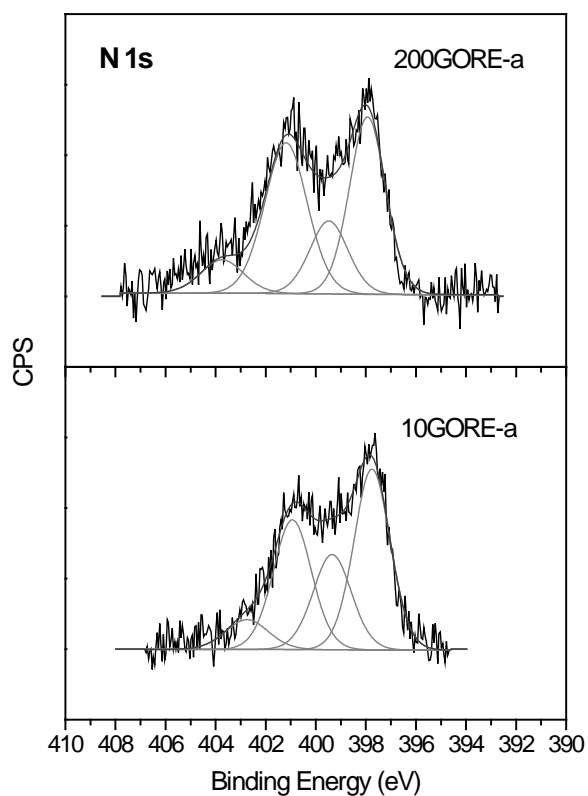


Figure 8. XPS N 1s spectra species present in N-doped graphenes

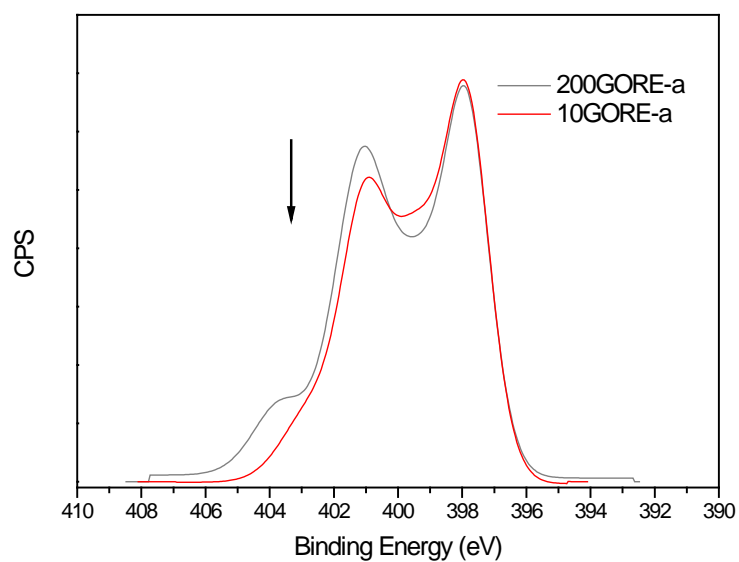


Figure 9. XPS N 1s spectra of envelope of N-doped graphenes

4.3.3.2. Catalytic test measurements

As was mentioned in the introduction the studied reaction can follow different pathways as shown in the scheme of Fig. 1. In this study acetaldehyde was the desired product. The reaction was first carried out in the absence of catalyst (blank test) to observe if it could take place without any catalysts. In this case, conversions are very low achieving only about 8 % at 773 K. The reaction was later carried out with the GO samples treated under inert atmosphere and under ammonia atmosphere at three different temperatures: 673, 723 and 773 K. In all cases selectivity towards acetaldehyde was almost 100% while other products were absent. Conversion versus temperature is represented in Fig. 10 for all samples that were reduced and exfoliated at 773 K.

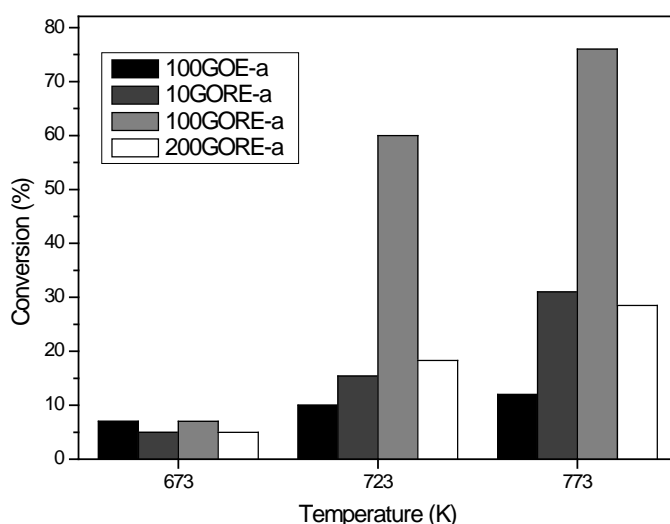


Figure 10. Conversion versus temperature for all catalysts treated at 773 K.

Catalytic activities were low and quite similar at lowest reaction temperature (673 K). Increase in reaction temperature causes an increase in conversion. For the 100GOE-a sample (reduced under inert conditions) this feature was less pronounced giving the lowest conversion values of all four catalysts. As for the ammonia treated samples, conversion increase with temperature is more prominent and at first seemed to be influenced by the particle size of starting

graphite material, although highest values corresponded to medium sized sample (100 mesh). Therefore, various parameters are to be considered. On one hand, XRD results gave insights on the degree of exfoliation deduced by the presence and intensity of the graphitic peak. It should be expected that the higher the extent of exfoliation (and lower the intensity of the 26° peak) the lower the number of stacked graphene sheets and the higher the specific reactive area. M. Coros et al. employs the scherrer equation in calculating the mean value of crystalline domain which they associate with the number of layers present in the graphene material [36]. They observed a good correlation with their HRTEM results. By fitting the (002) reflection, one can obtain the average number of layers using the Scherrer formula [38,37]. We obtained a rough estimate of the number of graphene layers following a procedure as has been described by other authors [38]. First we calculate the crystallite size (calculated from the width of individual peaks by the Deybe-Scherrer equation). Once calculated and taking an interlayer spacing of 3.35 \AA , the number of graphene stacked layers in each catalyst can be obtained using the equation, $N = L/d + 1$, being N the number of layers, L the crystallite size obtained from Scherrer equation and d the d-spacing between planes. The + 1 term is used to correct the counting error. The values obtained are summarized in Table 2.

Table 2. Average number of graphene layers deduced from XRD results

Samples	T _{treatment} (K)	N ^o Layers (XRD)	N% (XPS)	N%/ N ^o layers	S _{BET} (m ² /g)
10GORE-a	773	27	5.9	0.22	101
100GORE-a	773	16	5.6	0.35	123
200GORE-a	773	13	3.1	0.24	245
10GORE-b	1173	38	2.8	0.07	93
100GOE-a	773	-	-	-	457

As can be deduced, when comparing 10GORE-a with 100GORE-a, as the former presents a much higher number of graphene layers, conversion is much

higher for the latter (values above 70% at 773K, Fig. 10). Similar results were expected for 200GORE-a since it had a similar diffraction pattern as that of 100GORE-a of even less number of stacked layers (Table 2) but this was not so and conversion values were quite lower. Hence another parameter must be considered. Taking into consideration that the inert treated sample, 100GOE-a, seemed highly exfoliated and at the same time had the lowest activity; the presence of N atoms plays a key role favoring this dehydrogenation reaction. Observing XPS at.% of N (Table 1), 200GORE-a has lower surface nitrogen content than 100GORE-a and thus lower catalytic activity. This last argument could also apply when studying 10GORE reduced at two different temperatures since for 10GORE-b, N at. % was quite lower and so was its performance in the catalytic test (Fig. 11).

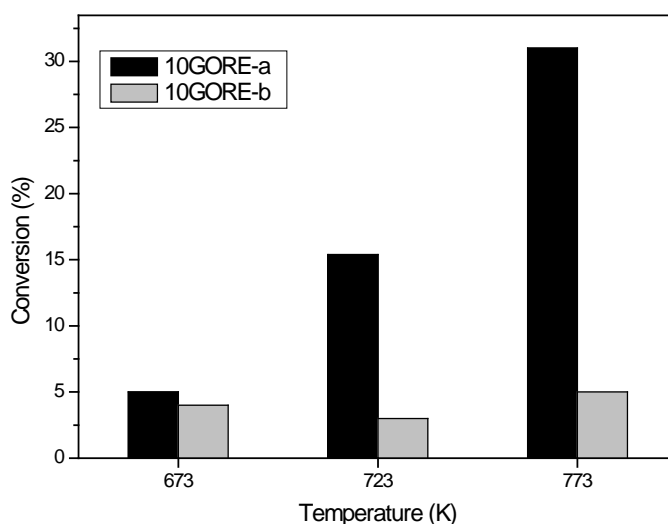


Figure 11. Conversion versus temperature for 10GORE previously reduced at 773 and at 1173 K.

Nevertheless, in this case, the graphitized peak is slightly shifted to higher values (lower interlayer spacing) very close to those of the original graphite. And this would also have influence on its behavior. A part from the total N at.%, the distribution of its different species (discussed in the previous section) could also contribute in the catalytic performance. It is said that off all the N species present, pyridinic N is responsible for the basic properties of these N-doped carbon materials

[39]. In our case, although slight, 100GORE-a seemed to have higher proportion of this N state in agreement with its outstanding results.

Bearing in mind all previously discussed results, it can be said that the use of graphite of different particle size oriented the type of graphene produced tuning their parameters. Taking into account these parameters, a correlation can be made considering the extent of exfoliation (number of stacked graphene layers deduced by XRD) and the amount of N incorporated (XPS results) as conversion is inversely and directly proportional to the former and the latter, respectively. Therefore, dividing the values of both factors (N at.% by the number of layers) we obtain the parameters collected in Table 2. Representing these as well as conversion (at 723 K) values in Fig. 12 a clear tendency can be observed. As N at% and exfoliation extent increases, so do conversion values: 100GORE-a > 200GORE-a > 10GORE-a > 10GORE-b.

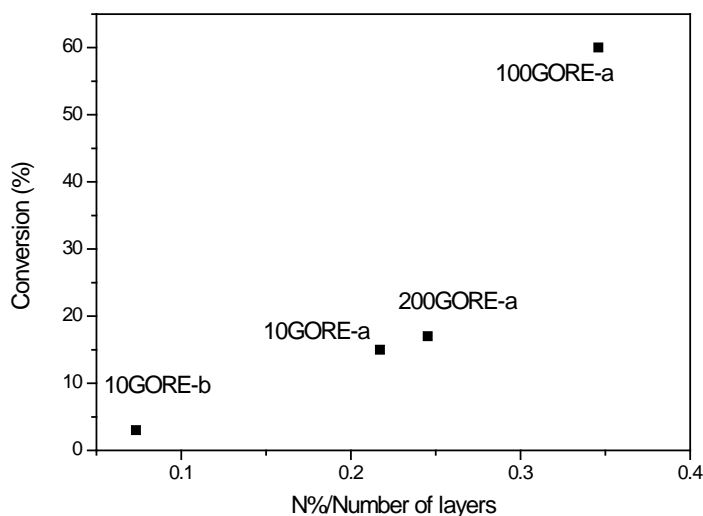


Figure 12. Correlation between conversion (at 723 K) tendency and N at. % / N^o graphene layers.

4.3.4. Conclusions

Taking into account the characterization results and catalytic test carried out various conclusions can be drawn. Nitrogen was successfully introduced within the

graphite structure and its quantity and the type of N was dependent on the treatment temperature and original graphite particle size. The exfoliated graphene consisted of both single sheets as well a number of restacked layers. Defects in N-doped graphenes were higher than in the un-doped samples. Reduction of GO was most efficient on the ammonia treated samples than in the inert treated ones. When applied in the dehydrogenation reaction of ethanol, in general N-doped graphene gave higher activities towards acetaldehyde owing to their basic properties, induced by N incorporation. Of all the doped samples 100GORE-a gave best results owing to the combination of two parameters: degree of graphene exfoliation and amount of N incorporated. High values contributed positively to the high performance of N-doped graphene in the catalytic dehydrogenation of ethanol.

Acknowledgements

Authors acknowledge financial support from the projects CTQ 2011-29272-C04-01 and 03 and project 2011/PUNED/0001. We are grateful for the technical support of Prof. Mauricio Terrones labs at the Pennsylvania State University where Raman spectra were recorded.

4.3.5. References

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 2004, 306 (5696), 666-669.
- [2] D. Geng, S. Yang, Y. Zhang, J. Yang, J. Liu, R. Li, T-K. Sham, X. Sun, S. Ye, S. Knights, Nitrogen doping effects on the structure of graphene, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 9193-9198.
- [3] J. H. Cho, S. J. Yang, K. Lee, C. R. Park, Si-doping effect on the enhanced hydrogen storage of single walled carbon nanotubes and graphene, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 36 (2011) 12286-12295.

- [4] L. Niu, Z. Li, W. Hong, J. Sun, Z. Wang, L. Ma, J. Wang, S. Yang, Pyrolytic synthesis of boron-doped graphene and its application as electrode material for supercapacitors, *Electrochim. Acta* 108 (2013) 666-673.
- [5] P.A. Denis, *Comp. Mater. Sci.* Concentration dependence of the band gaps of phosphorus and sulfur doped graphene, 67 (2013) 203-206.
- [6] B. Mortazavi, A. Rajabpour, S. Ahzi, Y. Rémond, S. Mehdi Vaez Allaei, Nitrogen doping and curvature effects on thermal conductivity of graphene: A non-equilibrium molecular dynamics study, *Solid State Commun.* 152 (2012) 261-264.
- [7] X.i Li, D. Geng, Y. Zhang, X. Meng, R. Li, X. Sun, Superior cycle stability of nitrogen-doped graphene nanosheets as anodes for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 822-825.
- [8] N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu, S. Xu, Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method, *Carbon*, 48 (2010) 255-259.
- [9] A. Kumar, A.A. Voevodin, R. Paul, I. Altfeder, D. Zemlyanov, D.N. Zakharov, T.S. Fisher, Nitrogen-doped graphene by microwave plasma chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 528 (2013) 269-273.
- [10] Y. Lu, F. Zhang, T. Zhang, K. Leng, L. Zhang, X. Yang, Y. Ma, Y. Huang, M. Zhang, Y. Chen, Synthesis and supercapacitor performance studies of N-doped graphene materials using o-phenylenediamine as the double-N precursor, *Carbon* (2013) 508-516.
- [11] J. Bai, Q. Zhu, Z. Lv, H. Dong, J. Yu, L. Dong, Nitrogen-doped graphene as catalysts and catalyst supports for oxygen reduction in both acidic and alkaline solutions, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 38 (2013) 1413-1418.
- [12] Z. Mou, X. Chen, Y. Du, X. Wang, P. Yang, S. Wang, Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1704-1710.
- [13] B. Xiong, Y. Zhou, Y. Zhao, J. Wang, X. Chen, R. O'Hayre, Z. Shao, The use of nitrogen-doped graphene supporting Pt nanoparticles as a catalyst for methanol electrocatalytic oxidation, *Carbon* 52 (2013) 181-192.

- [14] J. Amadou, K. Chizari, M. Houllé, I. Janowska, O. Ersen, D. Bégin, C. Pham-Huu, N-doped carbon nanotubes for liquid-phase C=C bond hydrogenation, *Catal. Today* 138 (2008) 62–68.
- [15] L. Faba, Y. A. Criado, E. Gallegos-Suárez, M. Pérez-Cadenas, E. Díaz, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, S. Ordóñez, Preparation of nitrogen-containing carbon nanotubes and study of their performance as basic catalysts, *Applied Catalysis A: General* 458 (2013) 155–161.
- [16] B. Wang, M. Lin, T. P. Ang, J. Chang, Y. Yang, A. Borgna, Liquid phase aerobic oxidation of benzyl alcohol over Pd and Rh catalysts on N-doped mesoporous carbon: Effect of the surface acido-basicity, *Catalysis Communications* 25 (2012) 96–101.
- [17] X. Yuan, M. Zhang, X. Chen, N. An, G. Liu, Y. Liu, W. Zhang, W. Yan, M. Jia, Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over nitrogen-doped nanoporous carbon materials, *Appl. Catal. A: Gen.* 439–440 (2012) 149–155.
- [18] X. Zhu, z. Guo, w. Cen, b. Mao, Ethylene Polymerization Using Improved Polyethylene Catalyst, *Chin. J.Chem. Eng.* 19 (2011) 52-56
- [19] X. Dong, L. Wang, G. Jiang, Z. Zhao, T. Sun, H. Yu, W. Wang, MCM-41 and SBA-15 supported Cp₂ZrCl₂ catalysts for the preparation of nano-polyethylene fibres via in situ ethylene extrusion polymerization, *J. Mol. Catal A: Chem.*, 240 (2005) 239-244.
- [20] M. León, E. Díaz, S. Ordóñez, Ethanol catalytic condensation over Mg–Al mixed oxides derived from hydrotalcites, *Catal. Today*, 164 (2011) 436-442.
- [21] D. L. Carvalho, L. E. P. Borges, L. G. Appel, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, In situ infrared spectroscopic study of the reaction pathway of the direct synthesis of n-butanol from ethanol over MgAl mixed-oxide catalysts, *Catal. Today* 213 (2013) 115-121.
- [22] T. W. Birky, J. T. Kozlowski, R. J. Davis, Isotopic transient analysis of the ethanol coupling reaction over magnesia, *J. Catal.* 298 (2013) 130-137.
- [23] J. I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides, *J. Catal.* 178 (1998) 499-510.

- [24] M. León, E. Díaz, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, Consequences of the iron–aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation, *Appl. Catal. B: Environ.*, 102 (2011) 590-599.
- [25] S. Ogo, A. Onda, K. Yanagisawa, Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, 402 (2011) 188-195.
- [26] B. C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* 149 (1859) 249-259.
- [27] A. B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde: A comparison of the immobilization of Ru–phosphine complex on graphite oxide and on graphitic surfaces, *J Catal.* 282 (2011) 299-309.
- [28] G. Srinivas, Yanwu Zhu, Richard Piner, Neal Skipper, Mark Ellerby, Rod Ruoff, Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity, *Carbon* 48 (2010) 630-635.
- [29] O. A. Voronov, K.W. Street Jr., Raman scattering in a new carbon material, *Diam. Relat. Mater.* 19 (2010) 31-39.
- [30] G. Compagnini, O. Puglisi, G. Foti, Raman spectra of virgin and damaged graphite edge planes, *Carbon* 35 (1997) 1793-1797.
- [31] A. B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Surface chemical modifications induced on high surface area graphite and carbon nanofibers using different oxidation and functionalization treatments, *J. Colloid Interf. Sci.* 355 (2011) 179-189.
- [32] C-M. Chen, Q. Zhang, X-C. Zhao, B. Zhang, Q-Q. Kong, M-G. Yang, Q-H. Yang, M-Z. Wang, Y-G. Yang, R. Schlögl and D S. Su, Hierarchically aminated graphene honeycombs for electrochemical capacitive energy storage, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 14076-14084.
- [33] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L. J. Romasanta, R. Verdejo, M. A. López-Manchado, R. Menéndez, Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *Carbon*, Volume 65, December 2013, Pages 156-164.

- [34] C-T. Hsieh, B-H. Yang, Y-F. Chen, Dye-sensitized solar cells equipped with graphene-based counter electrodes with different oxidation levels, *Diam. Relat. Mater.* 27–28 (2012) 68-75.
- [35] S-M. Li, S-Y. Yang, Y-S. Wang, C-H. Lien, H-W. Tien, S-T. Hsiao, W-H. Liao, H-P. Tsai, C-L. Chang, C-C. M. Ma, C-C. Hu, Controllable synthesis of nitrogen-doped graphene and its effect on the simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid, *Carbon* 59 (2013) 418-429.
- [36] M. Coros, A. R. Biris, F. Pogacean, L. B. Tudoran, C. Neamtu, F. Watanabe, A. S. Biris, S. Pruneanu, Influence of chemical oxidation upon the electro-catalytic properties of graphene–gold nanoparticle composite, *Electrochim. Acta* 91 (2013) 137-143.
- [37] K. S. Subrahmanyam, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 1517-1523.
- [38] A. Kaniyoor, T. T. Baby, T. Arockiadoss, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu, Wrinkled Graphenes: A Study on the Effects of synthesis Parameters on Exfoliation-Reduction of Graphite Oxide, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 17660-17669.
- [39] L. Faba, Y. A. Criado, E. Gallegos-Suárez, M. Pérez-Cadenas, E. Díaz, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, S. Ordoñez, Preparation of nitrogen-containing carbon nanotubes and study of their performance as basic catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 458 (2013) 155-161.

Publication III

Bioethanol dehydrogenation over copper supported on functionalized graphene materials and a high surface area graphite

M.V. Morales, E. Asedegbega-Nieto, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz

Published in:

Carbon

Impact factor: 6.196

Ranking: 26/260

(JCR category: Materials science, multidisciplinary)

Volume: 102

Pages: 426-436

Year: 2016



4.4. Bioethanol dehydrogenation over copper supported on functionalized graphene materials and a high surface area graphite

M.V. Morales^a, E. Asedegbega-Nieto^a, B. Bachiller-Baeza^b, A. Guerrero-Ruiz^a,

^a *Departamento de Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Paseo Senda del Rey 9, 28040 Madrid, Spain.*

^b *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain.*

4.4.0. Abstract

A high surface area graphite and three functionalized graphene materials (one undoped and two N-doped prepared by different methods) synthesized by thermal treatment of a graphitic oxide were used to support copper catalysts, which were comparatively evaluated in the bioethanol dehydrogenation reaction. The characterization of the carbon supports by nitrogen physisorption isotherms, X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) allowed us to establish differences in the structure and chemical nature of the surface properties generated by the different synthesis procedures. Furthermore, reduced copper catalysts were characterized by XRD, transmission electron microscopy (TEM) to determine the Cu nanoparticle sizes and their morphologies and XPS to obtain information on the Cu surface species. It was found that catalytic properties depended on the nature of each support, because it induced significant differences on metal nanoparticles, i.e. modifications of structural properties, as consequence of specific metal-graphite or metal-graphene interactions. Comparative studies with copper supported on a commercial silica gel highlighted the application of these carbon supported Cu catalysts as a promising alternative in terms of activity, selectivity and stability for the dehydrogenation of bioethanol into acetaldehyde. Also these Cu/graphite or Cu/graphene materials displayed high stability even when water is co-fed with ethanol.

4.4.1. Introduction

Biomass derivative compounds, often called molecular platforms, provide some viable routes to produce intermediated materials for the industry, alleviating the strong dependence of these chemicals on the depleting fossil fuels [1-3]. One of the major products of biomass conversion is bioethanol, a commodity chemical derived from the fermentation of grain/sugar crops (first generation) and from lignocellulosic residues (second generation) [4]. Bioethanol can be one of the future feedstock to manufacture a number of chemical products [5,6], as it has already

been demonstrated by the start-up of a 200,000 metric ton ethylene from ethanol plant in Brazil [7]. Another pathway to convert bioethanol into valuable chemicals is dehydrogenation yielding acetaldehyde [8,9], which has recently been categorized as one of the promising ethanol derivatives from a sustainable perspective [5]. This chemical is an important intermediate in organic syntheses, which is used as a raw material for the production of acetic acid, acetic anhydride, ethyl acetate, butyl aldehyde, crotonaldehyde, pyridine, peracetic acid, vinylacetate and many other products [10]. Besides, acetaldehyde obtained from ethanol can be an intermediate for subsequent condensation reactions yielding larger molecules such as 1-butanol [11,12] or 1,3-butadiene [13]. Industrially, acetaldehyde is mainly obtained by the direct catalytic oxidation of ethylene via the Wacker process, which produces chlorinated wastes and is energetically costly [14]. Therefore, there is a need to develop new routes of synthesis and improved heterogeneous catalysts for this process of direct transformation of bioethanol into acetaldehyde.

The dehydrogenation of alcohols to aldehydes or ketones is a well-known industrial process, and these reactions are primarily carried out on copper catalysts because of their high selectivity to the dehydrogenation product [15]. Specifically, ethanol dehydrogenation has widely been studied over copper catalysts [16-21] because it takes place in relatively mild conditions when compared to other catalysts used for this dehydrogenation reaction. However, the application of copper catalysts is usually limited by their rapid deactivation caused mainly from sintering due to the relatively low melting point of metal copper. In order to enhance the metal dispersion, chromia (Cr_2O_3) is widely used as a textural promoter for copper catalysts, which results in high activity and selectivity, and satisfactory stability [17,20]. Unfortunately, its industrial use has been restricted in some countries by environmental regulations that prevent its disposal in landfills due to possible risks of formation of hexavalent Cr [22]. With the view of replacing Cu-chromite, lately carbon materials like activated carbon [22] and carbon nanofibers (CNF) [23] have successfully been applied as a support for Cu catalysts in the isopropanol dehydrogenation reaction. Also very recently Q.N. Wang and co-workers [21] have shown that the surface characteristics of a mesoporous carbon

support provides some advantages in the ethanol dehydrogenation compared to a mesoporous silica-supported Cu catalyst, i.e., minimizing side reactions. Moreover, carbon-supported catalysts could represent a potential alternative to conventional metal oxide catalysts because their physical and chemical properties enable them to resist the high temperatures required for dehydrogenation reactions. Furthermore, the use of carbon materials opens up new gates since the surface properties of a carbon support can be tailored to alter the selectivity and activity of the catalyst. In this sense, Guerrero-Ruiz et al. [24] reported, for the first time, the influence of nitrogen and oxygen surface groups in the metal particle size/morphology and in the catalytic results of iron and ruthenium catalysts supported on highly microporous carbons.

Graphene is another carbon based nanomaterial that has been considered as a promising catalyst and catalyst support and it has received high attention over recent years due to its exceptional properties [25]. Compared to other carbon structures, graphene materials could be a more desirable support substrate for growing and anchoring metal nanoparticles (NPs) due to its large surface area, excellent conductivity, mechanical strength, chemical stability and light weight. Furthermore, structural defects in the graphene lattice can be useful as it makes possible to tailor the localized properties of graphene to achieve new surface functionalities, and this is an important factor that could enhance the metal-support surface interactions. For example, it has been interestingly reported in the literature that nitrogen doping introduces chemically active sites, i.e. basic sites, which are useful in certain catalytic reactions [9,26] and also acts as anchoring sites for metal nanoparticle attachment [27]. Various methods have been proposed to prepare nitrogen doped materials, depending on their use, amount and type of N groups required. Arc discharge (with an amount of incorporated nitrogen of ~ 1% N) [28], chemical vapor deposition (~2% N) [29], solvothermal reaction using various nitrogen precursors (8 -10 % N) [30,31], thermal annealing of GO with urea (~ 10% N) [32] and thermal annealing of GO with NH₃ (~ 7% N) [33] have been described.

Another reason to use graphitic materials as ingredients of catalysts in processes of valorization of biomass derivatives is that they could be advantageous

because of the water content of these chemical raw materials. The hydrophobic properties of graphite and graphene may favor the interaction of catalytic active centers with organic reactants and products, avoiding the participation of water in the generation of byproducts or in the stability of catalytic materials. So water could be a drawback for the traditional metal oxides supports (i.e. silica gel, alumina) which at the same time are not stable at elevated temperatures in its presence [34].

To the best of our knowledge, very little research has been focused on the use of graphite and graphene materials as support of copper catalysts, and applied for the bioethanol dehydrogenation reaction. Based on the previous considerations, in this study copper NPs were generated on different carbon supports: one commercial high surface graphite and three lab prepared reduced graphene oxides. One of these graphene materials was just prepared by thermal expansion of graphitic oxide and other two were nitrogen functionalized. For these latter, two different procedures involving nitrogen containing compounds were applied during the graphite oxide reduction. Pure ethanol dehydrogenation was carried out to probe the catalytic behavior of these support materials and allow comparisons among the four Cu/carbon systems, in particular to study the effect of the incorporation of N in the graphene sheets. Furthermore, the influence of the presence of water (10% vol.) in the reactant feed was also evaluated in terms of activity, selectivity and stability for these Cu/carbon catalysts and compared to those obtained with Cu supported on a commercial silica gel. Characterization of the carbon supports and the catalysts were performed with the aid of X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption (SBET) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electronic microscopy (TEM).

4.4.2. Experimental

4.4.2.1. Carbon supports

To produce the N-doped and undoped reduced graphene oxides, natural graphite of 200 mesh of particle size supplied by Alfa Aesar (purity N 99,99%) was

used as starting material. This was first oxidized to obtain the corresponding graphite oxide (GO) employing a modification of the Brodie's method [9,35]. This procedure is as follows: 10 g of graphite (G) was added to 200 mL of fuming HNO_3 and kept at 273 K in the reaction flask. 80 g of KClO_3 was slowly added during 1 h. Thereafter, the mixture was stirred for 21 h at the same temperature. The resulting GO was filtered and washed thoroughly with deionized water. For the undoped graphene material, exfoliation of the synthesized GO was carried out in a vertical furnace under inert atmosphere heating until 773 K (yielding GOE). For the doped materials, nitrogen was introduced by two different methods: in the first case GO was heated until 773 K under a mixture of NH_3 , H_2 and N_2 with flow rates of 10, 6 and 50 mL/min, respectively (giving GORE-a). In the second method N was introduced by solid-state reaction between GO and urea [32] as follows: 1 g of GO was first finely milled with 3 g of urea and then transferred onto a furnace and heated up to 773 K. Thereafter, the produced solid was washed with deionized water to remove any residual species adsorbed on the sample surface, and then dried at 333 K overnight (yielding GOE-u). The nomenclature employed in this work for graphene materials has been applied following the recommendations given in this reference [36].

The commercial High Surface Area Graphite (HSAG5) also used as support for Cu NPs was supplied by Timcal ($S_{\text{BET}} = 490 \text{ m}^2/\text{g}$).

4.4.2.2. Catalysts preparation

All catalysts were prepared by the wetness impregnation technique using a H_2O :Ethanol (1:1) solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), with the adequate concentration to incorporate a metal loading of 5% on the supports. After Cu impregnation, the samples were dried in air at 383 K overnight. For comparative purposes, similar preparation procedure was adopted for preparing a copper catalyst supported on commercial silica gel SiO_2 (Fluka, $480 \text{ m}^2/\text{g}$).

Finally the samples were treated at 623 K in inert atmosphere (He, 20 mL/min) for 3 hours, except Cu/SiO₂ which was calcined in air at the same temperature.

4.4.2.3. Catalysts characterization

Structural properties of the supports were determined by X-ray diffraction (XRD), using a Rayflex XRD3100 instrument provided with CuK α X-rays ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) and a Ni filter. Steps of 0.05° were employed with a time of 1 s per step and a 2 θ range of 5–95°. Cu crystallite sizes of the catalysts were calculated from full width at half maximum (FWHM) of the Cu⁰ peak at 50.4°, using the Scherrer equation [37].

Values of specific surface area (S_{BET}) and average pore diameter of the supports as well as those of the catalysts were determined by N₂ adsorption-desorption isotherms at 77K in an automatic volumetric adsorption apparatus (Micromeritics ASAP 2020). Prior to nitrogen adsorption, the samples were outgassed for 5 h at 423 K.

To obtain information on the morphological characteristics such as shape, density and size of copper crystallites on the different supports, the catalysts were subjected to a detailed transmission electron microscopy (TEM) study. TEM micrographs were obtained on a JEOL JEM-2100F microscope at 200 kV. The samples were ground and ultrasonically suspended in ethanol before TEM images were generated. The mean diameter (d) of Cu particles was calculated based on a minimum of 100 particles, using the following equation where n_i is the number of particles with diameter d_i :

$$d_{\text{Cu}} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

Synthesized reduced graphene oxides and the commercial HSAG5 were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with a Omicron spectrometer system equipped with a hemispherical electron analyzer operating in a constant pass energy, using Mg K α radiation ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$). The samples were fixed to the

sample holder using a carbon adhesive tape. The background pressure in the analysis chamber was kept below 5×10^{-9} mbar during data acquisition. Survey scan spectra were made at a pass energy of 50 eV, while the C 1s, O 1s and N 1s individual high resolution spectra were taken at a pass energy of 20 eV. All binding energies (BE) were referenced to the C 1s line at 284.6 eV. XPS was also used to study the chemical states of Cu in the Cu/carbon reduced catalysts. For this, all samples were reduced in a furnace at 300 °C for 2 hours under H₂ flow, and then cooled down to room temperature under inert gas and immediately transferred to the vacuum chamber to proceed with their analysis. X-ray induced Auger electron spectra of reduced samples in the kinetic region of 930-900 eV were also obtained. The modified Auger parameter (α_{Cu}) was calculated according the following equation:

$$\alpha_{\text{Cu}} = E_{\text{B}} + E_{\text{K}}$$

where E_{B} is the binding energy of Cu 2p core level and E_{K} is the kinetic energy of the Cu L₃VV Auger electron. Spectra were analyzed with Casa XPS software and RSF database by fitting after Shirley background correction.

4.4.2.4. Catalytic test

Dehydrogenation of ethanol and bioethanol was carried out in gas phase at atmospheric pressure, in a fixed-bed vertical microreactor (9 mm i.d.). For each run, 100 mg (with a particle size of 0.5-0.8 mm) of catalyst was previously reduced in situ at 573 K for 2 hours with pure H₂ (20 mL/min). The reactor was placed inside a temperature-controlled heating jacket with a thermocouple placed at the center of the catalytic bed. The catalytic experiments were carried out between 423 and 573 K. Ethanol (either pure or containing water at 10% vol.) was charged through a micro-pump and vaporized in He as carrier gas. The resulting stream, with 15.7 vol.% of reactant in the gas phase, was fed to the reactor, at 20 mL STP/min. The composition of the stream reactor effluents was analyzed on line using a gas chromatograph (Varian CP-3800) with a Porapak Q column and equipped with FID and TCD detectors.

The activity per gram of catalyst was calculated as follows:

$$Activity \left(\frac{\mu\text{mol}}{g \cdot s} \right) = \frac{\frac{X_{EtOH} (\%)}{100} \cdot Q_{EtOH} \left(\frac{\mu\text{mol}}{s} \right)}{m_{cat} (g)}$$

Where Q_{EtOH} represents the molar flow of ethanol fed to the reactor, m_{cat} is the mass of catalyst and X_{EtOH} is the ethanol conversion calculated with following equation:

$$X_{EtOH} (\%) = \frac{\sum_i n_i mol_i}{2mol_{EtOH} + \sum_i n_i mol_i} \cdot 100$$

Where n_i is the number of carbon atoms of the product i , and mol_{EtOH} is the unreacted ethanol in the stream reactor effluent.

The selectivity to a specific product was defined as follows:

$$S_i (\%) = \frac{n_i mol_i}{\sum_i n_i mol_i} \cdot 100$$

In order to discard the presence diffusional problems, experiments performed were replicated with other particles sizes and working with the double of the catalyst weight. The results obtained suggested the absence of both external and internal mass transfer effects. Blank experiments were also performed to verify the absence of catalytic activity in the conditions used in this study, either with the empty reactor or filled with the glass beads.

4.4.3. Results and discussion

4.4.3.1. Textural properties and structure

In Figure 1 the XRD patterns of the supports (Fig. 1a), the precursor catalysts (treated at 623 K in inert atmosphere, (Fig. 1b)) and the reduced Cu/graphite and Cu/graphene catalysts (Fig. 1c) are shown.

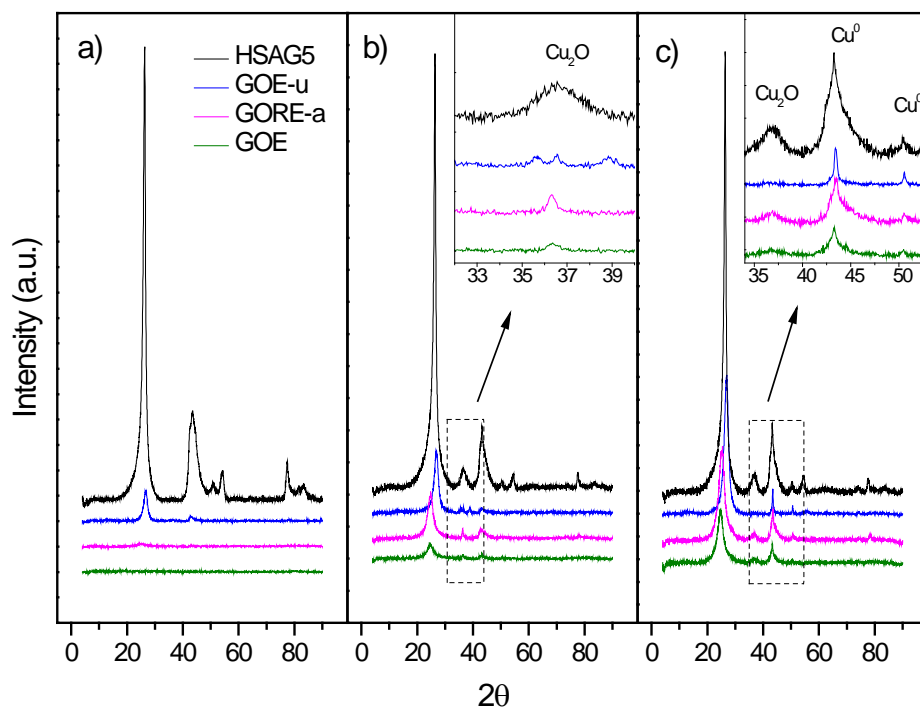


Figure 1. XRD patterns of a) graphite and graphene supports b) precursor catalysts and c) reduced catalysts.

XRD patterns of supports are represented in decreasing order of graphitic nature (HSAG5 >> GOE-u > GORE-a > GOE). XRD pattern of HSAG5 shows the characteristic peaks of its graphitic structure, which are much lower in the case of the graphene materials, being almost absent in the case of GO treated under N_2 atmosphere. This is due to the complete and successful oxidation of the natural graphite starting material and its subsequent reduction [9]. However, it has been reported that the synthesis of graphene materials from reduction of exfoliated GO generally yields samples based not on single separated graphene sheets, but rather on an interconnected network with regions of over-lapped multiple layers [38]. This is particularly evident in the case of GOE-u, where the peak at 26° corresponding to the (002) planes of graphene layers, is clearly higher. This means that some restacking has occurred, which is also reflected in the low surface area measured for this support (Table 1). Although to a much lesser extent, this effect is also observed in the case of the NH_3 reduced GO, where a small broad peak at about 26° is also present. In summary, there is a clear correlation between the graphitic

degrees, observed in the XRD patterns, with the BET surface areas measured for these supports as reported in Table 1. The higher the peak at 26° is, the lower the BET surface area measured for the graphene synthesized materials. On the other hand, the N-doping of GO using ammonia and urea resulted in a decrease of the surface area in comparison with the GO reduced in inert atmosphere (480, 313 and $15.3 \text{ m}^2/\text{g}$ for GOE, GORE-a and GOE-u, respectively, Table 1), which indicates that the addition of the N-precursor, particularly evident in the case of urea, favors the larger aggregation of the graphene sheets. This effect has also been previously reported by R.P. Rocha et al. [39] when N-precursors are used in the synthesis of functionalized graphene materials.

Table 1. Textural properties of supports and reduced catalysts.

SUPPORTS				CATALYSTS				
Sample	BET surface area (m^2/g)	Average pore diameter* (nm)	Interlayer spacing d(002) (\AA)	Sample	BET surface area (m^2/g)	Average pore diameter (nm)	Cu crystallite size (XRD) (nm)	Cu crystallite size (TEM) (nm)
HSAG5	490	6.9	3.40	Cu/HSAG5	433	6.6	10	10
GOE	480	9.4	-	Cu/GOE	287	5.4	23	22
GORE-a	313	10	3.55	Cu/GORE-a	173	4.8	13	9
GOE-u	15.3	11	3.34	Cu/GOE-u	13.9	13	27	19
SiO ₂	480	4.8	-	Cu/SiO ₂	463	4.6	50	-

*BJH desorption average pore diameter

For the impregnated and heat-treated samples, the characteristic peak of Cu₂O appeared at 36.4° (Cu₂O (111), JCPDS card 01-078-2076). This chemical oxidation state is expected when Cu is obtained from thermal decomposition of Cu(NO₃)₂·3H₂O in inert atmosphere at 623 K [40]. Although the main characteristic peaks of the monoclinic structure of CuO at 35.5° and 38.9° were also detected in

Cu/GOE-u. It is worth noting that when copper is deposited on the reduced graphene oxide supports, a face-to-face aggregation of graphene sheets occurred, as the increment in the peak at 26° and 43° indicates (Fig. 1b). Although compared to the original graphite starting material it is very small proving the resulting graphene is far from its complete conversion to graphite. This phenomenon is also reflected in the decrease of the BET surface area measured for these catalysts, particularly in the case of Cu/GOE and Cu/GORE-a. Table 1 reveals that, after impregnation and heat treatment the surface area of GOE decreased from 480 to $287 \text{ m}^2/\text{g}$, and for GORE-a decreases from 313 to $173 \text{ m}^2/\text{g}$. Also the average pore diameter decreases from 9.4 to 5.4 nm, and from 10 to 4.8 nm, respectively. These observations are in good agreement with previous reports [41]. This could be attributed to the presence of copper species that might block the mesopores in these graphene or few layer graphene supports and these results in a decrease in their exposed surface area.

For the reduced catalysts (Fig.1c), the intensity of the characteristic peak of Cu_2O decreased but was not completely absent and new peaks associated to Cu^0 appeared (JCPDS card 04-0836) which means that Cu_2O was partially reduced to Cu^0 . Only in the case of Cu/GOE-u, Cu_2O species seem to be absent or under the detection limit. The primary characteristic peak of Cu^0 at 43.3° is underhand by the graphitic peak at 43° and so the secondary peak at 50.4° was used to estimate Cu^0 particle sizes applying Scherrer equation (Table 1).

4.4.3.2. Surface properties

4.4.3.2.1. XPS

Table 2 collects the XPS data for the catalysts carbon support. Compared to the starting GO the oxygen/carbon atomic ratio (0.37) due to functional groups (carbonyl, carboxyl and hydroxide groups) greatly decreases for the treated samples and this oxygen reduction is most effective for ammonia and urea treated samples.

Table 2. XPS data of carbon supports and reduced catalysts.

Support	O/C ratio	N (%)	Type of N (%)				Catalyst	Cu 2p _{3/2} (eV)	Cu Auger (eV)	α Cu (eV)
			Pyridinic-N (397.8 eV)	Pyrrolic-N (399.4 eV)	Quaternary-N (401 eV)	Pyridinic-N-O (403.3 eV)				
HSAG5	0.070	-	-	-	-	-	Cu/HSAG5	932.0	918.4 / 913.8	1850.4 / 1845.8
GOE	0.082	-	-	-	-	-	Cu/GOE	932.1	918.6 / 914.6	1850.7 / 1846.7
GORE-a	0.039	2.0	35	32	28	5	Cu/GORE-a	932.0	918.6 / 914.4	1850.6 / 1846.4
GOE-u	0.030	11.5	57	28	12	3	Cu/GOE-u	932.0	917.6	1849.6

Nitrogen dopants are believed to be present in four major states (pyridinic, pyrrolic, quaternary, and oxidized nitrogen) and these can be determined by deconvolution of the N1s signal [42]. As can be observed (Table 2 and Figure 2), the amount and type of N incorporated species was strongly dependent on the preparation method. For the NH₃ reduction treated sample a low percentage of N (2.0 at.%) was achieved, while for the case GOE-u a high nitrogen content (11.5 at.%) was introduced into the graphene sheets. As was mentioned above, the distribution of nitrogen species was not the same for both supports. While N-pyridinic seemed clearly highest for GOE-u, similar proportions of the three main different types of nitrogen were observed in the case of GORE-a. Similar distribution of N species has been reported in literature for the different procedures of synthesis, thermal annealing of GO with NH₃ [9] and thermal solid state reaction of GO and urea [32], respectively.

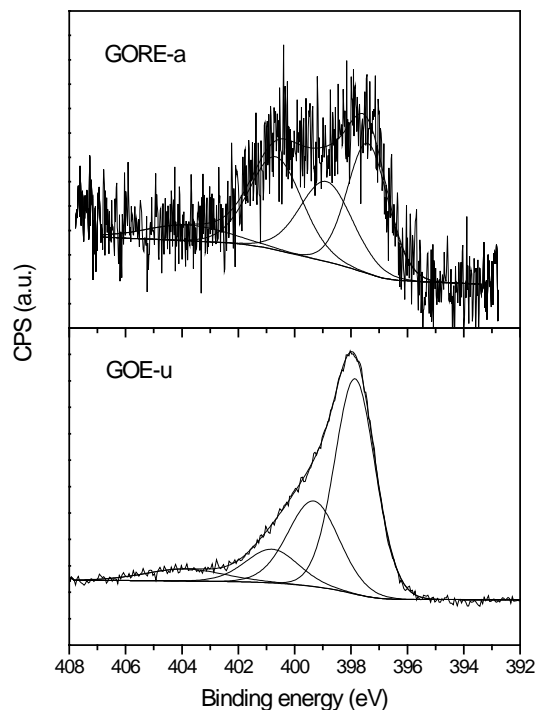


Figure 2. XPS N 1s spectra present in N-doped reduced graphene oxides.

The catalyst surface composition and oxidation state of the copper catalysts were also investigated by XPS. The different oxidation states of copper can be easily deduced by XPS because different shapes or energy position of Cu $2p_{3/2}$ photoelectron and CuL₃VV Auger lines characterize the oxidation states of this element. XPS of Cu2p and Auger for the reduced catalysts are shown in Figure 3. The XPS parameters are summarized in Table 2.

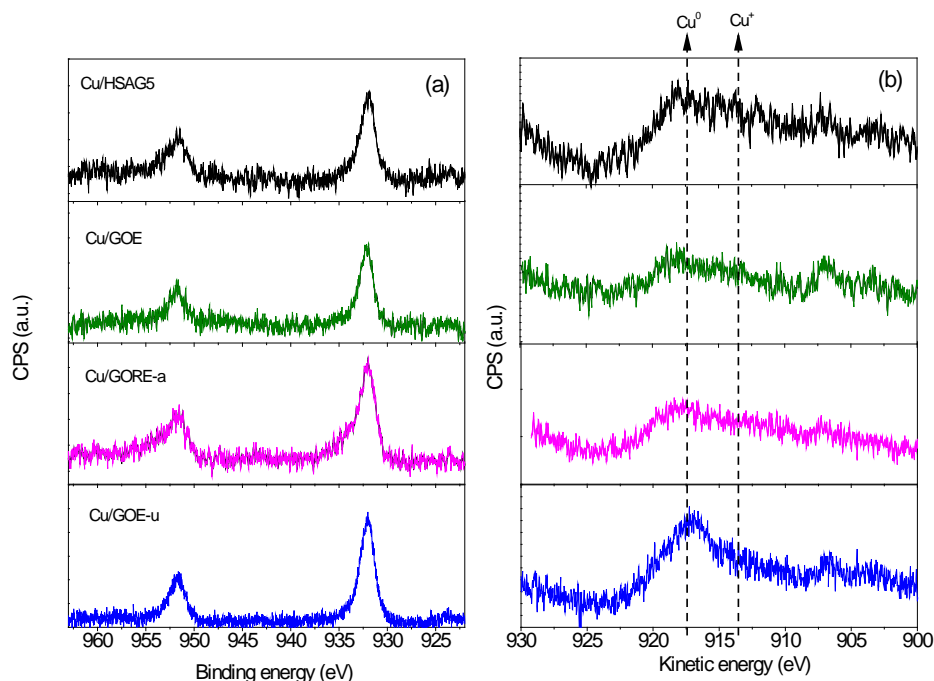


Figure 3. XPS of (a) Cu 2p and (b) Cu Auger for the reduced catalysts.

All reduced samples exhibit symmetric Cu 2p_{3/2} and Cu 2p_{1/2} main peaks with BE values at ca. 932.0 eV and 951.5-951.9 eV, respectively. A shakeup satellite peak at 942 eV is not detected, which suggest the absence of Cu²⁺ species [43,44]. On the other hand, peaks due to Cu⁰ and Cu⁺ appear at the same binding energy and in order to distinguish between the two species the kinetic energy of the Cu L₃VV Auger peak was studied. The X-ray induced Auger electron spectra of reduced samples in the kinetic region of 930-900 eV are represented in Fig. 3.b. Some differences are observed in the shapes of Cu L₃VV Auger photoelectron spectra of the samples due to specific bonding interactions at the interface between metal and carbon support. The values of modified Auger parameter, α_{Cu} , are 1849.6-1850.7 and 1845.8-1846.7 eV which correspond to Cu⁰ and Cu⁺ species, respectively. In other words, peaks (KE values) at 917.6-918.6 and 913.8-914.6 eV (Table 2) are assigned to Cu⁰ and Cu₂O, respectively [18]. It is interesting to note that for all reduced samples some equilibrium exists between the Cu⁰ and Cu⁺ species, except for Cu/GOE-u in which only one type of copper, Cu⁰, appears to be dominant. These observations are in good agreement with the XRD diffractograms

(Fig.1) obtained for the reduced catalysts, which indicated the presence of Cu_2O and Cu^0 species in all the catalysts except in $\text{Cu}/\text{GOE-u}$, where only peaks associated to Cu^0 were detected. The change in the proportion of Cu^0/Cu^+ for supported Cu samples may be related to different reasons, such as the nature of the interaction at the interface between supported metal and carbon support. However, taking into account that the transfer of reduced samples does not excluded the contact with air and that in the ultra-high-vacuum conditions of the XPS chamber, Cu species can be modified, all these results should be considered as semiquantitative ones.

4.4.3.2.2. TEM

Figure 4 shows the TEM images of Cu NPs supported on the different modified graphitic supports together with the histograms of their particle size distributions. As it can be seen in Table 1 the average Cu crystallite size measured by TEM varies from 9 to 22 nm in the Cu/carbon catalysts. In general, the average Cu size measured by TEM is close to the value determined from XRD calculated by the Scherrer equation (Table 1). On the other hand it is interesting to note that the Cu crystallite size estimated by XRD reaches an average of 50 nm in the case of Cu/SiO_2 despite the BET surface area which is in the same order of magnitude as some of the graphitic supports. As for the sample of lowest surface area, $\text{Cu}/\text{GO-E}$ ($13.9 \text{ m}^2/\text{g}$), its Cu average particles size does not differ much from that observed in the graphene materials or the high surface area graphite sample (of highest surface area $433 \text{ m}^2/\text{g}$). In general, narrow and homogeneous Cu particles size distribution can be observed for all reduced catalysts.

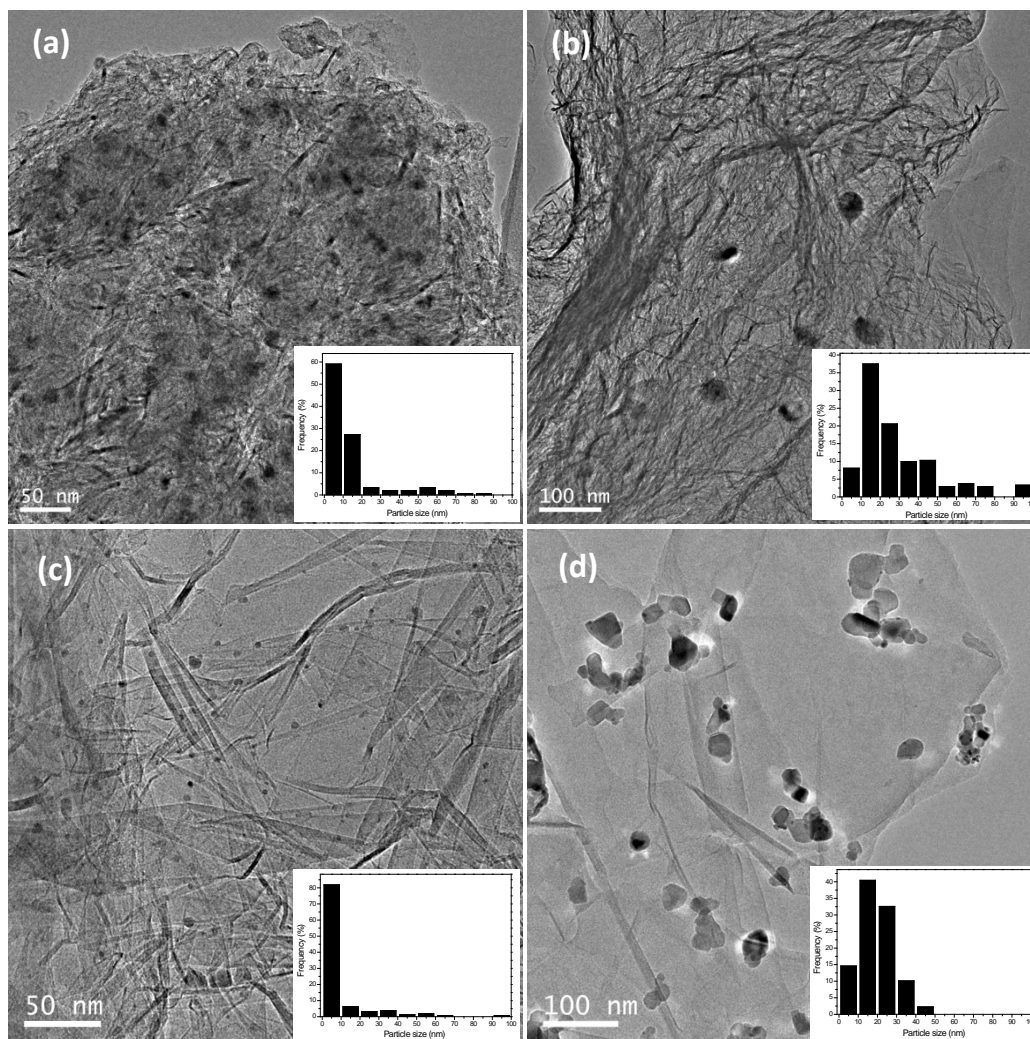


Figure 4. TEM images and particle sizes distributions of (a) Cu/HSAG5, (b) Cu/GOE, (c) Cu/GORE-a and (d) Cu/GOE-u.

TEM can be used as a powerful technique to explore and illustrate metal-carbon support interactions [45]. Figure 5 shows enlarged images of our Cu/carbon catalysts in which more details of the Cu NPs can be appreciated.

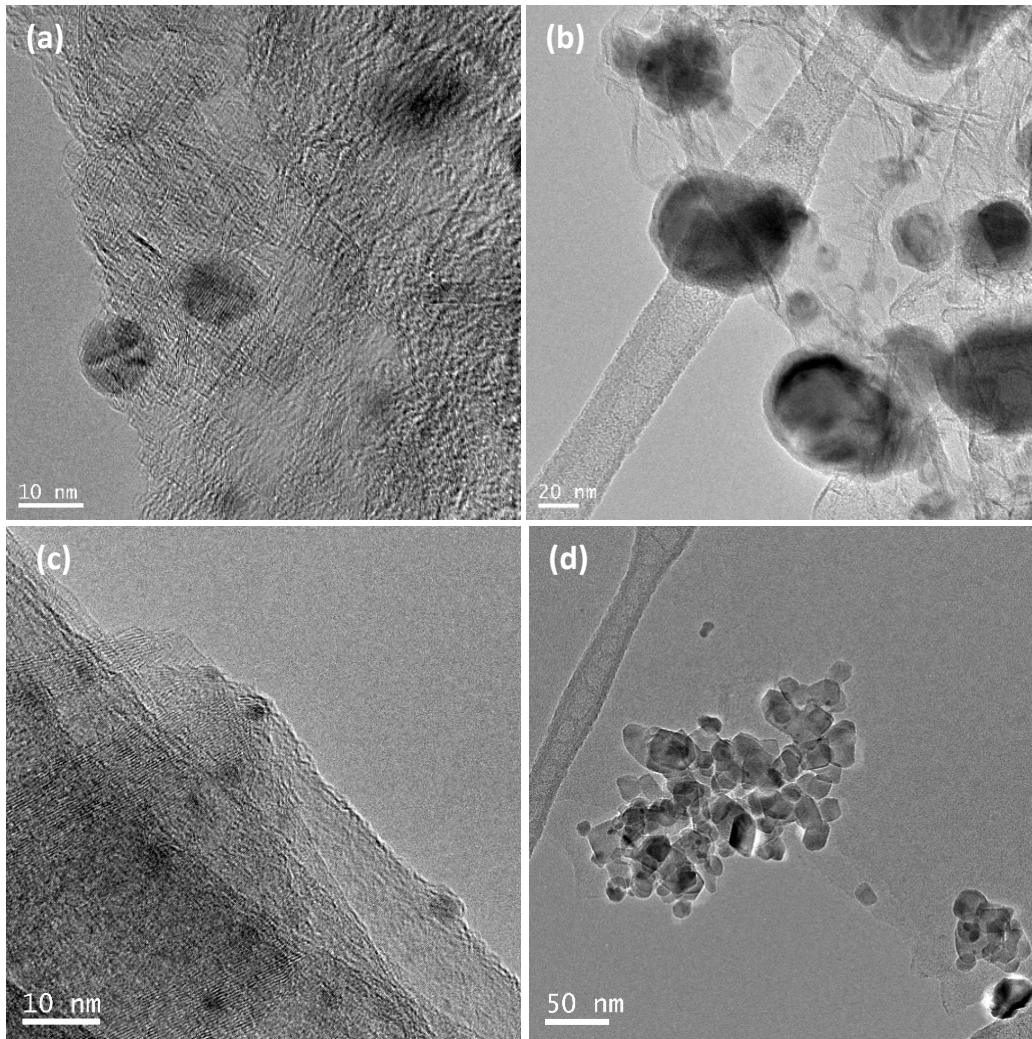


Figure 5. Details of the Cu particle sizes morphologies of (a) Cu/HSAG5, (b) Cu/GOE, (c) Cu/GORE-a and (d) Cu/GOE-u.

As it can be observed, in Cu/HSAG5, Cu/GOE and Cu/GORE-a Cu NPs tend to be dispersed on the edges of the graphite layers and seem to be rounded or amorphous and flatter, characteristics that are associated with the establishment of a strong metal-support interaction [46]. However, in Cu-GOE-u, Cu NPs with a clear faceted crystalline structure are present. In this sample Cu NPs are formed by clusters, which can be related to the relatively low surface area of the GOE-u support material. From this point of view the graphite-Cu or graphene-Cu interactions are evidenced to take place for Cu/HSAG, Cu/GOE and Cu/GORE-a, while for Cu/GOE-u the presence of these agglomerations of Cu nanoparticles inhibits the interaction with the reduced graphene oxide surfaces.

On the other hand, as it was previously said, it is well known that lower specific surfaces lead to lower dispersions or higher metal particle sizes while higher surface of the support leads to higher dispersion of copper [47]. However, it is interesting to note that Cu/GORE-a ($d=9$ nm) exhibits a lower crystallite average size than that corresponding to Cu/GOE ($d=19$ nm), although the BET surface area of the latter is higher than the former (Table 1). The better copper dispersions obtained with this N-doped graphene material respect to the undoped reduced graphene oxide could be explained by the different chemical nature developed in the support caused by the presence of nitrogen atoms changing its electronic structure [48]. Many references in literature indicate that N-rich sites allow preferential growth of metal NPs because nitrogen can alter the local electronic structure of the carbon materials, which makes N-doped carbon an excellent support to fix the metal NPs with high dispersity and small size [27, 49].

However, the poor dispersion achieved by the Cu NPs on the low surface area GOE-u support, constituted by clusters with no contact with the graphene surfaces, makes us believe that in this case N atoms do not act anchoring the Cu precursor. So from these observations it can be deduced that the effect of the N atoms of the support on the dispersion of metal NPs, depends not only on the amount and type of N heteroatoms, but also on the exposed surface area of the graphene material. It should be noted that the GOE-u support has around 20 times less surface area than the other N-doped graphene material, GORE-a, and its N content is much higher. This comment is in the line with a carbon supported Pt electrocatalyst study [50], where the Pt NPs primarily nucleate on the carbon surface with a moderate nitrogen content rather than on the carbon surfaces with very high level of nitrogen doping.

4.4.3.3. Dehydrogenation of ethanol and bioethanol

4.4.3.3.1. Catalytic properties

The catalytic behavior of these materials was studied in the ethanol and bioethanol (ethanol + water) dehydrogenation reaction. Previously to these catalytic tests, the absence of activity with the supports was checked. Only in the case of HSAG5 a low conversion (1.5%) was observed at 573 K, being the products detected: acetaldehyde, diethyl ether (DEE) and ethylene. Acetaldehyde is the dehydrogenation product, while ethylene and diethyl ether are dehydration products, associated with the presence of oxygen-containing acidic groups on the carbon surface.

The effect of the reaction temperature in the initial ethanol dehydrogenation activity for all the studied catalysts is presented in Figure 6. Initial catalytic activities in this work refer to values after 30 minutes on stream, when stationary state has been reached. One can see in the graph that the values of catalytic activity for all Cu catalysts increase with increasing reaction temperature (from 423 to 573 K). Such an increase coincides with the promotion of both equilibrium conversion and reaction rate by raising the temperature of the endothermic reaction. The main reaction product was acetaldehyde at all reaction temperatures, with selectivity values always higher than 95 % for all the studied catalysts. Some byproducts of ethanol reaction that were also formed are: DEE, ethyl acetate (dehydrogenation coupling product), butanal (aldol condensation product) and acetone. As can be observed in Fig. 6, the highest activities were obtained with Cu/HSAG5 and Cu/GORE-a, being the latter even a little more active in this reaction. With this catalyst the catalytic activities varies from $0.93 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ at 423 K to $18.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ at 573 K. It is interesting to note that this catalyst was significantly more active for all the reaction temperatures than Cu/GOE despite the support of the latter has a considerably higher surface area. It is generally thought that a support with higher surface area would have a greater number of active sites and consequently would show higher activity. The lower activity of Cu/GOE could be due to the lower exposed copper surface area caused by a higher crystallite size.

Indeed, references have reported that alcohol dehydrogenation is a size-dependent reaction, with smaller copper particles domains leading to higher activities [17].

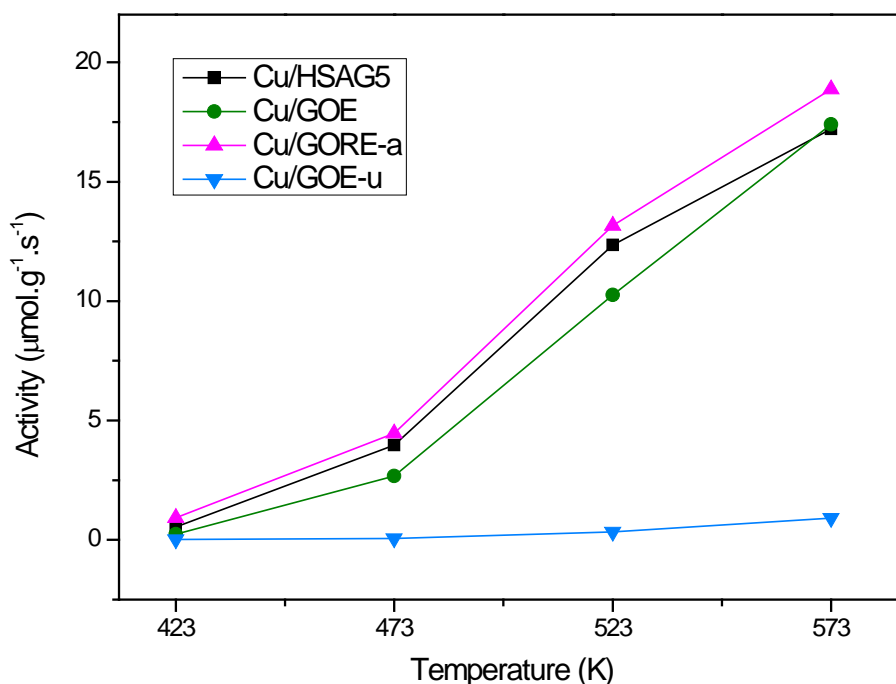


Figure 6. Effect of the reaction temperature on the initial catalytic activity in ethanol dehydrogenation.

Therefore, it was found in the present study that the catalytic behavior depended on the nature or structure of the support. First of all, the support seems to induce different sizes of the Cu metal particles. This could explain the differences in catalytic activities obtained for Cu/HSAG5, Cu/-GOE and Cu/GORE-a. The lower the particle size is, the higher the catalytic activity showed by the catalyst. However, the low activity exhibited by Cu/GOE-u ($d = 19$ nm) cannot be explained in terms of particle size effects, since it is of a similar particle size as that of Cu/GOE ($d = 22$ nm) although the catalytic behavior was completely different, being Cu/GOE-u nearly inactive. This could be addressed assuming differences in other structural properties caused by the interaction with the support. As was previously deduced by XPS and shown by TEM (Fig. 5) the interaction with the reduced graphene oxide support and the morphology of Cu NPs in the case of Cu/GOE-u is totally different in comparison with the other Cu/graphene or Cu/graphite catalysts. Furthermore, the

high catalytic activity of Cu/HSAG5, Cu/GOE and Cu/GORE-a in contrast with the Cu/SiO₂ sample (as will be shown later), evidences that specific interactions with the graphitic support structures are a key parameter to explain the higher catalytic activities for the ethanol conversion here obtained. As shown by TEM images, in the case of Cu/GOE-u, the Cu NPs are weakly or not interacting with the graphene layer, so these metal support interactions are not acting. The chemical and structural properties of the graphitic support can induce specific metal geometries and shapes, and this influences the catalytic behavior of the Cu catalysts [51,52]. Indeed, ethanol dehydrogenation reaction is structure sensitive [53], DFT calculations indicate the ethanol dehydrogenation process is more likely to occur on (110) and (100) surfaces than on the (111) surface of Cu catalysts. Furthermore, it is known that many reactions catalyzed by metal NPs proceed predominantly at defects such as steps, kinks and others, rather than in any specific type or surface [54]. So it could be possible that ethanol dehydrogenation is more likely to occur on Cu particles with certain type of exposed phases (preferentially grown on crystallites with specific interactions Cu-graphene) like the ones present in Cu/HSAG5, Cu/GOE and Cu/GORE-a. In recent years many articles have been published establishing that the strength of a metal-carbon support interaction can exert a significant impact on the activity and selectivity displayed by a catalytic system [55-57]. For example, the differences in metal-carbon interactions of Pd catalysts supported on carbon nanofibers and CNTs resulted in significant changes in activity and selectivity, during the selective hydrogenation of acetylene over carbon-supported Pd catalysts [58].

4.4.3.3.2. Effect of water on the feed and stability of catalysts

Figure 7 shows comparative experiments with and without water in the feed for the Cu/graphene or Cu/graphite catalysts (we have discarded Cu/GOE-u because of its low activity). It should be noted that initial catalytic activities in bioethanol dehydrogenation for copper supported on carbon materials remained almost unaltered with respect to those obtained with pure ethanol. Hence, these results evidence that the hydrophobic properties of graphitic or graphene materials avoid

the inhibition of activity caused by the competition of water with ethanol for active sites.

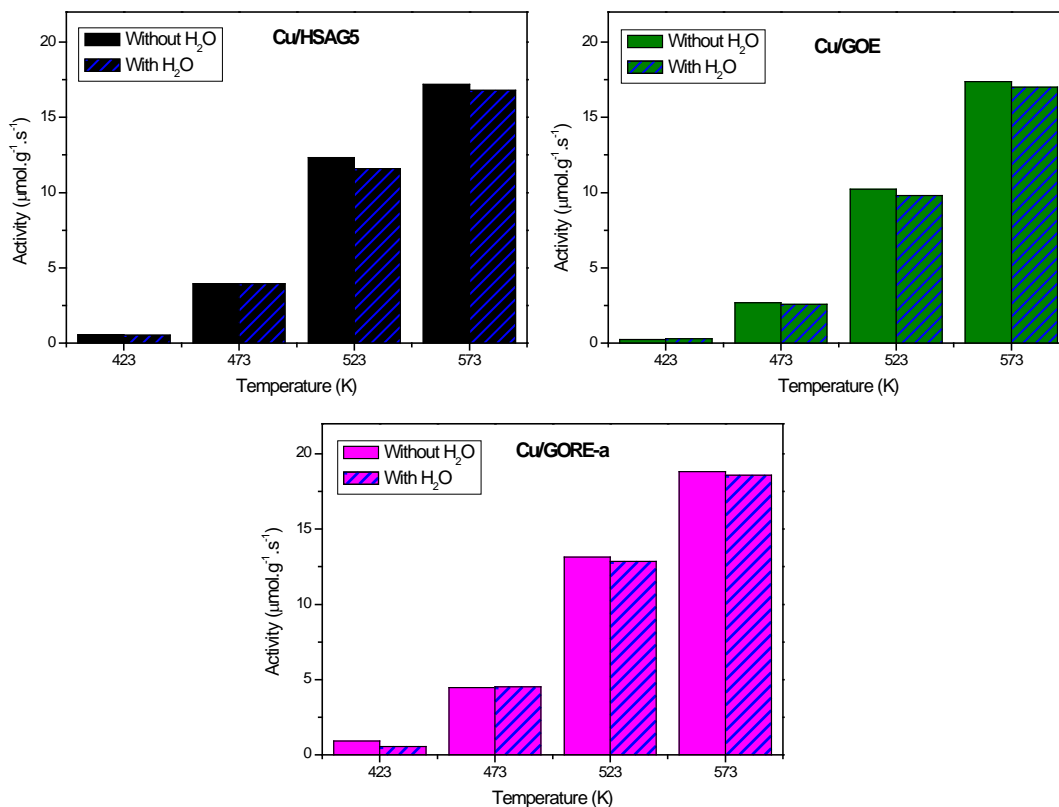


Figure 7. Effect of water in the initial ethanol dehydrogenation activities for different reaction temperatures.

The catalytic activities as a function of time can be well regarded as a criterion for deactivation rate of the catalysts. Experiments with (Figure 8) and without water (not shown) in the feed were performed in order to study the stability of our best catalysts. A temperature of 453 K was chosen to carry out stability experiments: this is unusually low temperature for this reaction. The three catalysts were quite stable under these reaction conditions during 5 hours, which indicate that neither coke deposition nor sintering phenomena take place on the metal surface. As was mentioned in the introduction section, one of the main challenges related to copper catalysts is to prevent deactivation caused by sintering of copper NPs [16]. Obviously catalyst deactivation by sintering is more likely to occur at higher temperatures, however we have chosen a relatively low

temperature to study deactivation phenomena experiments since with our reduced graphene oxide supported catalysts, at this reaction temperature, the catalytic activities are considerably high ($1.3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ for Cu/GOE, $2.2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ for Cu/HSAG5 and $2.3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ for Cu/GORE-a). The stability shown by the catalysts can also be considered as an indicator of the strong metal-support interaction.

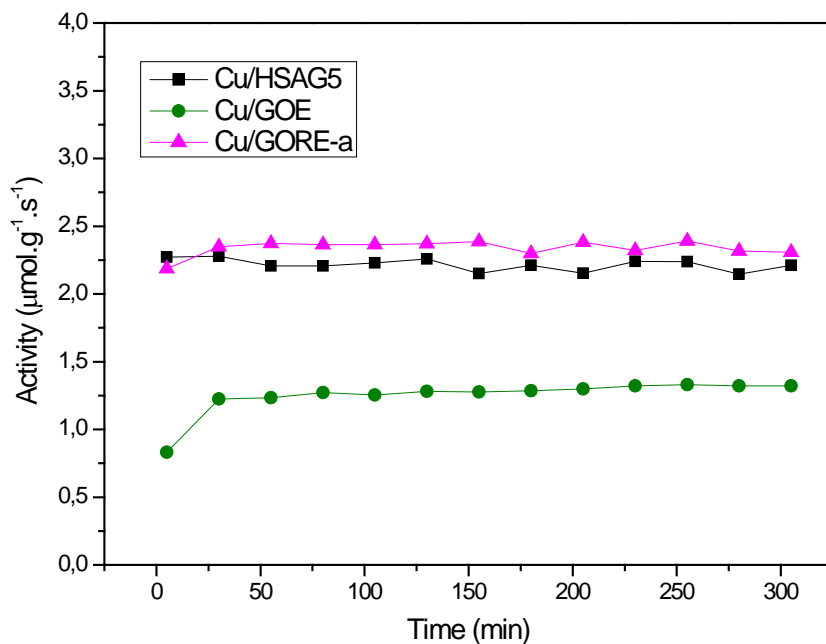


Figure 8. The catalytic activity as a function of time in bioethanol dehydrogenation at 453 K.

On the other hand, it is worth noting that some changes in the product distribution occurred in presence of water (Table 3). In this case, acetaldehyde was the only detected product. The formation of dehydration and condensation products are not observed in presence of water and this was expected because their formation involves reactions where water is a byproduct.

Table 3. Selectivities in ethanol catalytic reaction in presence and absence of water.

CATALYST	Without water				With water			
	Selec. Acetalde- hyde (%)	Selec. Ethyl acetate (%)	Selec. DEE (%)	Selec. Butan al (%)	Selec. Acetalde- hyde (%)	Selec. Ethyl acetate (%)	Selec. DEE (%)	Selec. Butan al (%)
Cu/HSAG5	97.7	1.1	0.7	0.3				
Cu/GOE	98.8	nd*	1.2	nd	100		nd	
Cu/GORE-a	97.8	1.6	0.3	0.2				

*nd denotes negligible or no detected amount of this product.

Furthermore, the catalytic activity and the stability of the best of our catalyst Cu/GORE-a was compared to those obtained with Cu supported on a commercial silica gel (Figure 9). For this, we adjusted the mass of catalyst in each experiment in order to work under isoconversion conditions, conversions between 20-30% for both catalysts. We carried out the study at similar conversions because under these conditions we are sure that catalytic parameters (i.e. selectivity and stability) can be rigorously compared. Firstly, as shown in Fig. 9a, Cu/GORE-a exhibited more than seven times higher activity ($13.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) than Cu/SiO₂ ($1.85 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). It is worth to mention that with pure ethanol, both catalysts were quite stable under this reaction temperature (523 K) for 3 h (Fig. 9b). Concerning the effect of water in the initial catalytic activities of these catalysts (Fig. 9a) it is clear that almost a quarter loss in activity occurred with Cu/SiO₂ (the catalytic activity decreases from 1.85 to $1.42 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), while for Cu/GORE-a the activity was rather similar in presence or absence of water in the reactant mixture. It means that presence of water causes an inhibition of the activity of Cu/SiO₂, probably because water competes with ethanol for the adsorption sites on this catalyst. We also studied how the presence of water affects the stability with the time on stream for both catalysts, and significant variations were detected (Fig. 9c). In short, while ethanol conversion remained almost constant for Cu/GORE-a, an evident deactivation in presence of water was observed for Cu/SiO₂, being the loss of activity around 10%

in the 180 min of experiment. Consequently, these results seem to indicate that the hydrophobic character of the graphite or graphene surfaces prevent, under reaction conditions, the interaction of water molecules with the Cu NPs surfaces. In this way, this water feeds do not affect either the catalytic activities of the Cu/graphene samples or the deactivation of the catalytic Cu NPs, which are in a state of strong interaction with these carbon supports.

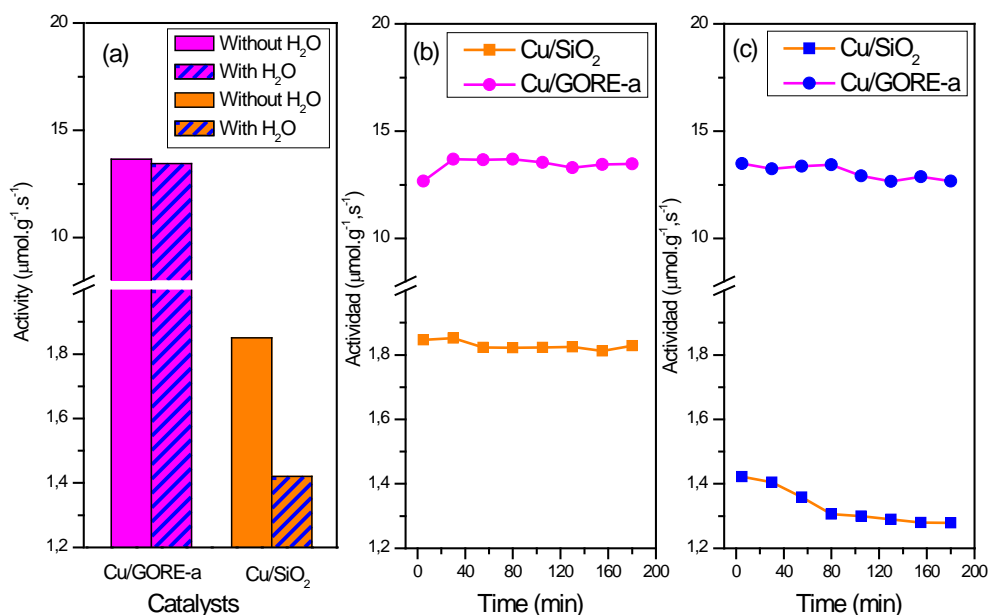


Figure 9. Comparison of catalytic activity ($T=523$ K) between Cu/GORE-a and Cu/SiO₂. (a) initial activities with and without water in the feed, (b) stability with time in absence of water and (c) stability with time in presence of water.

4.4.4. Conclusions

The graphitic supports employed in this work are better materials for copper catalyst preparation in comparison with the commonly used silica, since a higher Cu dispersion can be achieved with the formers. Furthermore, it has been clearly demonstrated that graphite or reduced graphene oxide supports can play a critical role during the preparation of supported copper catalysts with respect to the size and morphology of Cu NPs. With the exception of Cu/GOE-u, the majority of Cu NPs were found to adopt a thin flat structure as evidenced from TEM study, pointing out a high metal-carbon surface interaction.

The copper catalysts supported on nitrogen doped graphene materials seemed to have a monofunctional metal performance in the ethanol dehydrogenation reaction, in spite of the basic properties of the support. That is, almost no subsequent condensation reactions of the primary product (acetaldehyde) seemed to take place. However, it was found that the presence of N in the graphene sheets plays an indirect role in the catalytic behavior of these samples since it favors the formation of Cu metal particles of smaller sizes in Cu/GORE-a, and this could explain the higher activity of this catalyst compared to Cu/GOE. However, the low conversions obtained with Cu/GOE-u can only be explained in terms of morphological differences induced by modified surface properties due to the absence of Cu-support interactions in this material.

The presence of water in the reactant feed did not affect the catalytic activity and stability of Cu/graphite or Cu/graphene catalysts, but it caused a remarkable decrease in the catalytic activity of Cu/SiO₂ as well as its deactivation with time. This may indicate that water competes with ethanol for the same adsorption sites of the metallic surfaces in this catalyst. However, the hydrophobic character of HSAG and reduced GO prevent inhibition of activity and the deactivation during isothermal reaction conditions.

All these results prove that the present Cu-graphite or Cu-graphene-materials are promising catalysts for bioethanol dehydrogenation into acetaldehyde and open-up new perspectives in the field of valorization of biomass derivatives.

Acknowledgments

We acknowledge financial support from the Spanish Government (projects CTQ2014-52956-C3-2-R and CTQ2014-52956-C3-3-R). MVM thanks the UNED for a predoctoral grant.

4.4.5. References

- [1] Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem Rev* 2007; 107:2411-502.
- [2] Alonso DM, Bond JQ, Dumesic JA. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chem* 2010; 12:1493-513.
- [3] Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chem Soc Rev* 2012; 41:1538-58.
- [4] Sánchez OJ, Cardona CA. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technol* 2008; 99(13):5270–95.
- [5] Posada JA, Patel AD, Roes A, Blok K, Faaij APC, Patel MK. *Bioresource Technol* 2013; 135:490-9.
- [6] Angelici C, Weckhuysen BM, Bruijninx PCA. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals. *ChemSusChem* 2013; 6:1595-614.
- [7] Tullo AH. Braskem's Push. *Chem Eng News* 2011; 89(20):24–5.
- [8] Morales MV, Asedegbega-Nieto E, Iglesias-Juez A, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. Role of exposed surfaces over ZnO nanostructures in the catalytic ethanol transformation. *ChemSusChem* 2015; 8(13):2223-30.
- [9] Asedegbega-Nieto E, Perez-Cadenas M, Morales MV, Bachiller-Baeza B, Gallegos-Suarez E, Rodríguez-Ramos I, et al. High nitrogen doped graphenes and their applicability as basic catalysts. *Diamond Relat Mater* 2014; 44:26-32.
- [10] Chang FW, Yang HC, Roselin LS, Kuo, WY. Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange. *Appl Catal A* 2006; 304:30-9.
- [11] Tsuchida T, Kuboa J, Yoshioka T, Sakuma S, Takeguchi T, Ueda W. Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst. *J Catal* 2008; 259:183-9.
- [12] León M, Díaz E, Vega A, Ordoñez S, Auroux A. Consequences of the iron–aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation. *Appl. Catal B* 2011; 102:590-9.

- [13] León M, Díaz E, Ordoñez S. Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites. *Catal Today* 2011; 164:436-42.
- [14] Eckert M, Fleischmann G, Jira R, Bolt HM, Golka K. Acetaldehyde. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH; 2006.
- [15] Kraus M. Dehydrogenation of alcohols. In: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, editors. *Handbook of heterogeneous catalysis*, vol 4, Weinheim; Wiley-VCH; 1997 p. 2159.
- [16] Chang FW, Kuo WY, Lee KC. Dehydrogenation of ethanol over copper catalysts on rice husk ash prepared by wetness impregnation. *Appl Catal A: Gen* 2003; 246:253-64.
- [17] Chang FW, Kuo WY, Yang HC. Preparation of Cr₂O₃-promoted copper catalysts on rice husk ash by incipient wetness impregnation. *Appl Catal A: Gen* 2005; 288:53-61.
- [18] Freitas IC, Damyanova S, Oliveira DC, Marques CMP, Bueno JMC. Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation. *J Mol Catal A: Chem* 2014; 381:26-37.
- [19] Gao D, Feng Y, Yin H, Wang A, Jiang T. Coupling reaction between ethanol dehydrogenation and maleic anhydride hydrogenation catalyzed by Cu/Al₂O₃, Cu/ZrO₂ and Cu/ZnO catalysts. *Chem Eng J* 2013; 233:349-59.
- [20] Carotenuto G, Tesser R, Serio MD, Santacesaria E. Kinetic study of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate promoted by a copper/copper-chromite based catalyst. *Catal Today* 2013; 203:202-10.
- [21] Wang QN, Shi L, Lu AH. Highly selective copper catalyst supported on mesoporous carbon for the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde. *ChemCatChem* 2015; 7:2846-52.
- [22] Rioux RM, Vannice MA. Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation reaction over copper catalysts. *J Catal* 2003; 216:362-76.
- [23] Kvande I, Chen D, Rønning M, Venvik HJ, Holmen A. Highly active Cu-based catalysts on carbon nanofibers for isopropanol dehydrogenation. *Catal Today* 2005; 100:391-5.

- [24] Guerrero-Ruiz A, Rodriguez-Ramos I, Rodriguez-Reinoso F, Moreno-Castilla C, López-González JD. The role of nitrogen and oxygen surface groups in the behaviour of carbon-supported iron and rutenium catalysts. *Carbon* 1988; 26(4):417-23.
- [25] Julkapli NM, Bagher S. Graphene supported heterogeneous catalysts: an overview. *Int J Hydrogen Energ* 2015; 40:948-79.
- [26] Faba L, Criado YA, Gallegos-Suárez E, Pérez-Cadenas M, Díaz E, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz I, Ordóñez S. Preparation of nitrogen-containing carbon nanotubes and study of their performance as basic catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 2013; 458:155–61.
- [27] Jafri RI, Rajalakshmi N, Dhathathereyan KS, Ramaprabhu S. Nitrogen doped graphene prepared by hydrothermal and thermal solid state methods as catalyst supports for fuel cell. *Int J Hydrogen Energ* 2015; 40(12):4337-48.
- [28] Li N, Wang Z, Zhao K, Shi Z, Gu Z, Xu S. Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method. *Carbon* 2010; 48:255-9.
- [29] Kumar A, Voevodin AA, Paul R, Altfeder I, Zemlyanov D, Zakharov DN, Fisher TS. Nitrogen-doped graphene by microwave plasma chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 2013; 528:269-73.
- [30] Lu Y, Zhang F, Zhang T, Leng K, Zhang K, Yang X, Ma Y, Huang Y, Zhang M, Chen Y. Synthesis and supercapacitor performance studies of N-doped graphene materials using o-phenylenediamine as the double-N precursor. *Carbon* 2013; 63:508-16.
- [31] Bai J, Zhu Q, Lv Z, Dong H, Yu J, Dong L. Nitrogen-doped graphene as catalysts and catalyst supports for oxygen reduction in both acidic and alkaline solutions. *Int J Hydrogen Energ* 2013; 38:1413-18.
- [32] Mou Z, Chen X, Du Y, Wang X, Yang P, Wang S. Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea. *Appl Surf Sci* 2011; 258:1704-10.
- [33] Xiong B, Zhou Y, Zhao Y, Wang J, Chen X, O'Hayre R, Shao Z. The use of nitrogen-doped graphene supporting Pt nanoparticles as a catalyst for methanol electrocatalytic oxidation. *Carbon* 2013; 52:181-92.

- [34] Pham HN, Anderson AE, Johnson RL, Schmidt-Rorh K, Datye AK. Improved hydrothermal stability of mesoporous oxides for aqueous phase reactions. *Angew Chem Int Ed* 2012; 51:13163-7.
- [35] Dongil AB, Bachiller-Baeza B, Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I. Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde: a comparison of the immobilization of Ru-phosphine complex on graphite oxide and on graphitic surfaces. *J Catal* 2011; 282:299–309.
- [36] Bianco A, Cheng HM, Enoki T, Gogotsi Y, Hurt RH. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon* 2013; 65:1-6.
- [37] Patterson A. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys Rev* 1939; 56: 978-82.
- [38] Srinivas G, Zhu Y, Piner R, Skipper N, Ellerby M, Ruoff R. Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity. *Carbon* 2010; 48:630-5.
- [39] Rocha RP, Gonçalves AG, Pastrana-Martínez L, Bordoni BC, Soares OSGP, Órfão JJM et al. Nitrogen-doped graphene-based materials for advanced oxidation processes. *Catal Today* 2015; 249(1):192-8.
- [40] Ryu SK, Lee WK, Park SJ. Thermal decomposition of hydrated copper nitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ on activated carbon fibers. *Carbon* 2004; 5:180-5.
- [41] Gopiraman M, Deng D, Babu SG, Hayashi T, Karvembu R, Kim IS. Sustainable and versatile CuO/GNS nanocatalyst for highly efficient base free coupling reactions. *ACS Sustainable Chem Eng* 2015; 3(10):2478-88.
- [42] Jansen RJJ, Bekkum H. XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. *Carbon* 1995; 33(8):1021-7.
- [43] Espinos JP, Morales J, Barranco A, Caballero A, Holgado JP, Gonzalez-Elipe AR. Interface Effects for Cu, CuO , and Cu_2O deposited on SiO_2 and ZrO_2 . XPS Determination of the Valence State of Copper in Cu/SiO_2 and Cu/ZrO_2 Catalysts. *J Phys Chem B* 2002; 106:6921-9.
- [44] Hernández A, Viesca JL, González R, Blanco D, Asedegbega E, Osorio A. Friction reduction properties of a CuO nanolubricant used as lubricant for a NiCrBSi coating. *Wear* 2010; 268:325–8.

- [45] Zhang B, Su D. Probing the metal-support interaction in carbon-supported catalysts by using Electron Microscopy. *ChemCatChem* 2015; 7:3639-45.
- [46] Ma J, Park N, Rodriguez NM, Baker TK. Characteristics of copper particles supported on various types of graphite nanofibers. *J Phys Chem B* 2001; 105:11994-2002.
- [47] Vasiliadou ES, Lemonidou A. Investigating the performance and deactivation behaviour of silica-supported copper catalysts in glycerol hydrogenolysis. *Appl Catal A: Gen* 2011; 396:177-85.
- [48] Lv R, Cui T, Jun MS, Zhang Q, Cao A, Su DS et al. Open-ended, N-doped carbon nanotube-graphene hybrid nanostructures as high-performance catalyst support. *Adv Funct Mater* 2011; 21:999-1006.
- [49] Ma JH, Wang L, Mu X, Li L. Nitrogen-doped graphene supported Pt nanoparticles with enhanced performance for methanol oxidation. *Int J Hydrogen Energ* 2015; 40:2641-67.
- [50] Pylypenko S, Borisevich A, More KL, Corpuz AR, Holme T, Dameron AA et al. Nitrogen: unraveling the secret to stable carbon-supported Pt-alloy electrocatalysts, *Energy Environ Sci* 2013; 6:2957– 64.
- [51] Zhang B, Shao L, Zhang W, Sun X, Pan X, Su DS. Interaction between palladium nanoparticles and surface-modified carbon nanotubes: role of surface functionalities. *ChemCatChem* 2014; 6:2607 –12.
- [52] Wang D, Villa A, Su D, Prati L, Schlögl R. Carbon-supported gold nanocatalysts: shape effect in the selective glycerol oxidation. *ChemCatChem* 2013; 5:2717– 23.
- [53] Sun K, Zhang M, Wang L. Effects of catalyst surface and hydrogen bond on ethanol dehydrogenation to ethoxy on Cu catalysts. *Chem Phys Lett* 2013; 585:89-94.
- [54] Behrens, M, Studt F, Kasatkin I, Kühl S, Hävecker M, Abild-Pedersen F et al. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts, *Science* 2012; 336:893-7.
- [55] Arrigo R, Schuster ME, Abate S, Wrabetz S, Amakawa K, Teschner D et al. Dynamics of palladium on nanocarbon in the direct synthesis of H₂O₂. *ChemSusChem* 2014; 7:179–94.

- [56] Serp P, Machado B. Heterogeneous catalysis on nanostructured carbon material supported catalysts. In: Hardacre C, Gebbink BK, Rodriguez J, editors, *Nanostructured carbon materials for catalysis*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry; 2015, p. 312–411.
- [57] Y. Wang, Z. Rong, Y. Wang, J. Qu. Ruthenium nanoparticles loaded on functionalized graphene for liquid-phase hydrogenation of fine chemicals: comparison with carbon nanotube. *J Catal* 2016; 333:8-16.
- [58] Shao L, Zhang B, Zhang W, Teschner D, Girgsdies F, Schlogl R et al. Improved selectivity by stabilizing and exposing active phases on supported Pd nanoparticles in acetylene-selective hydrogenation. *Chem Eur J* 2012; 18:14962–6.

Capítulo 5

Condensación catalítica de bioetanol

Contenido del capítulo

5.1. Resumen del artículo correspondiente a la condensación de bioetanol.....	203
5.2. Liquid phase condensation of bioethanol to 1-butanol over bifunctional Pd/Mg and Pd/Mg-carbon catalysts.....	207
5.2.0. Abstract.....	208
5.2.1. Introduction	208
5.2.2. Experimental	212
5.2.2.1. Synthesis of the bifunctional catalysts.....	212
5.2.2.1.1. Preparation of the supports	212
5.2.2.1.2. Deposition of Cu or Pd metal nanoparticles on the supports	213
5.2.2.2. Catalysts characterization	213
5.2.2.3. Catalytic reaction	214
5.2.3. Results and discussion	215
5.2.3.1. Structural and textural features.....	215
5.2.3.2. Initial catalyst screening.....	219
5.2.3.3. Effect of the support modification with carbon materials in the catalytic performance	226
5.2.3.4. Recyclability and effect of water addition	228
5.2.4. Conclusions	229
5.2.5. References.....	230

5.1. Resumen del artículo correspondiente a la condensación de bioetanol

El acetaldehído obtenido mediante la deshidrogenación de etanol puede verse involucrado en subsiguientes reacciones de condensación, siendo una de las más interesantes la que se conoce como la reacción de Guerbet, para obtener 1-butanol. Este alcohol ha surgido recientemente como uno de los biocombustibles con mayor proyección, superando al 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 la condensación catalítica de etanol es un proceso más eficiente y sostenible. No obstante, debido a la complejidad y pluralidad de las reacciones implicadas, y a la alta reactividad química del intermedio acetaldehído, el proceso todavía requiere mejoras en lo concerniente 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, teniendo en cuenta estas premisas, el publicación IV 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 tanque agitado, a 503 K y a la presión autogenerada a dicha temperatura. Un cribado inicial de catalizadores indicó que los de Pd eran más selectivos a 1-butanol que los de Cu, siendo estos últimos especialmente selectivos a 1,1-dietoxietano. Se encontró además, que el precursor metálico empleado tenía también una notable influencia en la dispersión metálica obtenida, lo que repercutía directamente en la actividad alcanzada hacia 1-butanol, siendo el que mejores resultados originaba el nitrato de Pd. Asimismo, se halló 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.

Publication IV

***Liquid phase condensation of bioethanol to 1-butanol over bifunctional Pd/Mg
and Pd/Mg-carbon catalysts***

M.V. Morales, A. Guerrero-Ruiz, C. Ramirez-Barria, E. Asedegbega-Nieto, I.

Rodríguez-Ramos

Under revision in:

ChemSusChem



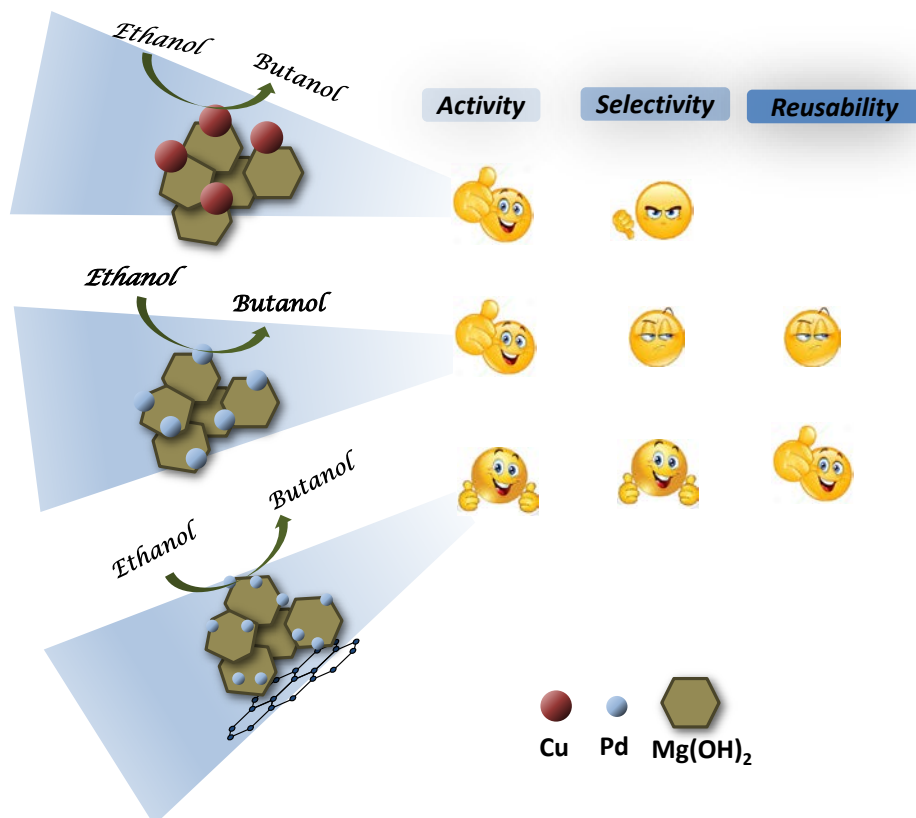
5.2. Liquid phase condensation of bioethanol to 1-butanol over bifunctional Pd/Mg and Pd/Mg-carbon catalysts

M.V. Morales^a, A. Guerrero-Ruiz^a, C. Ramirez-Barria^b, E. Asedegbega-Nieto^a, I. Rodríguez-Ramos^b

^a Dpto. Química Inorgánica y Técnica, UNED, Paseo Senda del Rey 9, 28040-Madrid, Spain

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049-Madrid, Spain

Keywords: bioethanol, biobutanol, basic sites, bifunctional catalyst, metal nanoparticle



5.2.0. Abstract

The condensation of ethanol to 1-butanol in the presence of different catalytic systems based on a metal hydrogenating/dehydrogenating component (Cu or Pd) and magnesium hydroxide as basic component was studied. The bifunctional catalysts were comparatively evaluated in the liquid phase condensation of ethanol in absence of solvents, at 503 K and at autogeneous pressure. A screening stage to select the metal (Cu, Pd) and metal precursor was done. Based on the result of this previous step, palladium nitrate was selected to prepare further bifunctional catalysts supported over synthesized composites based on $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and two carbon materials (graphite oxide or high surface area graphite). Improved catalytic performance in terms of selectivity towards 1-butanol and stability was achieved with the Pd/Mg-graphene compared to Pd/Mg, presumably due to the compromise between two parameters: the adequate concentration/strength of basic sites and the small particle size of Pd. Our results indicated that the optimal dispersion of metal nanoparticles is a key aspect in designing optimum bifunctional heterogeneous catalytic systems for this condensation reaction.

5.2.1. Introduction

The interest in 1-butanol production has grown in recent years because it is contemplated as a promising alternative to ethanol as petrol substitute. Butanol offers many advantages when used as fuel over ethanol due to its properties such as its lower volatility, immiscibility with water, less corrosive nature (which leads to improved safety) and mainly its higher heat of combustion, similar to that of gasoline [1, 2]. Also unlike other alcohols, butanol has the air-fuel ratio closer to that of petrol, which makes it more suitable when used in current cars as no modification in combustion engine is required [3]. As a matter of fact, the application of butanol as biofuel has already been demonstrated, and at the same time a reduction in emission of pollutants was attained with a very low increase in fuel consumption compare to petrol [4]. Furthermore, apart from its fuel

properties, 1-butanol finds applications in the paint, solvents and plasticizers industries and it is also the raw material for acrylic acid and acrylic esters.

Traditionally, butanol has been produced through the acetone-butanol-ethanol (ABE) bacterial fermentation. But in the 1950s this method was substituted by the petrochemical route known as the Oxo process, where propylene is hydroformylated using syn-gas over a homogeneous rhodium catalyst to yield butanal, which is then hydrogenated to butanol [5]. However, this route would not endure owing to the rising prices in crude oil, which has favored the industrial ABE fermentation to emerge again in many countries. Nevertheless, some studies have pointed out the limitations of this fermentation process such as low butanol yield and by-product formation (acetone and ethanol) [6]. On the contrary, the direct conversion of butanol from ethanol has been suggested to be a more desirable route, since the reaction proceeds faster when compared to the fermentation process and fewer steps are necessary to get the product [68]. Bearing in mind that ethanol could also be a biomass derivative (bioethanol) [7], the catalytic conversion of bioethanol into biobutanol represents a promising alternative for fuel production from renewable biomass resources. Indeed, catalytic conversion of bioethanol into higher valuable chemicals is one of the scientific challenges in catalysis [8].

The synthesis of higher alcohols from light alcohols is known as Guerbet reaction and has been used for more than 100 years [9]. Traditionally, it was carried out employing a homogeneous base (alkali metal hydroxide) in presence of a metal. The chemical route for the synthesis of 1-butanol from ethanol implies a multi-step mechanism (see Figure 1): Step (1) is the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde, step (2) is the base-catalyzed aldol condensation of acetaldehyde to crotonaldehyde, and steps (3) and (4) are hydrogenation reactions of crotonaldehyde, 2-butenol, and/or butyraldehyde into 1-butanol. The metal carries out the ethanol dehydrogenation to acetaldehyde, as well as the hydrogenation of reaction intermediates to 1-butanol, while the homogeneous base is responsible for the aldol-condensation step in this Guerbet reaction mechanism [10]. However, despite the fact that homogeneous catalysts have been widely studied with rather good performance [11], as it is known that the use of basic heterogeneous catalysts

is more desirable from a sustainable point of view. In this sense, the solid basic catalysts such as the non-expensive alkaline earth metal oxides and hydroxides are receiving more attention in last years as promising alternatives in base-catalyzed reactions [12].

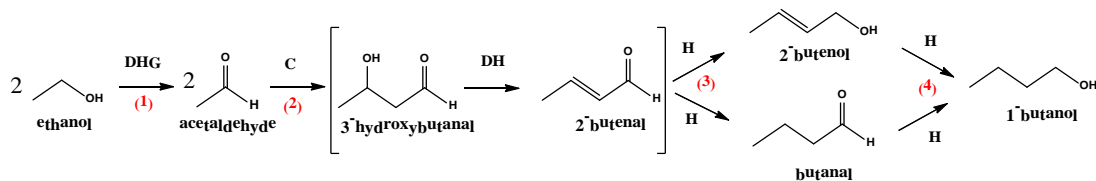


Figure 1. Ethanol condensation mechanism based on the Guerbet reaction. DHG: dehydrogenation, C: aldol-condensation, DH: dehydration, H: hydrogenation.

Quite a few recent reviews can be found in literature offering a detailed discussion on heterogeneous catalysts employed in this reaction [13-15]. From these reviews, it is generally drawn that, due to the plurality of reactions involved, the use of catalytic systems simultaneously displaying basic, acidic and dehydrogenating/hydrogenating properties is required. Even so, alternatively to the two aldehyde self-aldolization mechanism, a few works employing hydroxyapatite catalysts [16,17] or MgO [18] addresses the mechanism as a direct bimolecular condensation of ethanol (proton abstraction mechanism). Note that this reaction mechanism could only be expected in the case of not transition metal-promoted catalysts.

Despite the generally accepted fact that the coupling reaction of alcohols requires a base as a critical component, it is often claimed that appropriate strength of acid-base pairs is also essential. For this reason, many heterogeneous catalytic systems described in the literature and patents for the condensation of ethanol to 1-butanol are mixed oxides, where Lewis acidic metals (such as Al) are incorporated in the MgO structure, often prepared from thermal treatment of hydrotalcites [19,21] as well as mixed oxides modified with transition metals [22-25]. Nevertheless, there are other materials free of magnesia that have proven to be active for ethanol Guerbet condensation reaction such as zeolites modified with alkali metals [26], transition metals supported on slightly basic alumina [27,28], Cu on high surface area Ce₂O [29] and modified zirconia with Na [30].

Most of these works employing metal oxides describe a two-phase process where ethanol is previously evaporated and passed with a carrier gas through a solid fixed bed catalytic system, where high reaction temperatures are required (usually from starting from 573 K) [18,21,22]. However, performing the reaction in the liquid phase allows the one-pot ethanol conversion without solvents, which has been claimed to be more interesting [27,31]. The dehydrogenation is generally considered the rate determining step explaining the high reaction temperatures of the above mentioned references, and for this reason, most of the of the reported catalytic systems involved in this liquid phase reaction combine an alkali metal compound with a reduced transition metal as a hydrogenating/dehydrogenation agent. Some reported examples have been previously mentioned for Cu [23], Ni [27,28] or Pd [24,25].

Carbon materials, such as high surface area graphites (HSAG) and graphene derived materials [32], are widely used as catalyst supports with the aim of improving dispersion of the active phase. Moreover, it has been interestingly reported in literature that the strength of basic sites necessary for aldol condensation reactions can be improved by dispersing the metal oxides onto them [33, 34]. In this sense, carbon materials represent ideal supports for this goal thanks to their inert nature contrary to other inorganic supports that normally have acid/basic sites that can interfere with the catalytic performance giving rise to undesired side reactions. Furthermore, the hydrophobic nature of carbon materials could result advantageous taking into account that water is a byproduct in this condensation reaction.

Although the Guerbet reaction with longer-chain alcohols has been broadly studied, the ethanol coupling reaction is still a challenging task owing to the uncontrolled formation of side-products due to the high reactivity of the intermediate product acetaldehyde [35]. Furthermore, finding a selective and stable catalyst in condensation reactions, which are quite significant in the preparation of fuels and chemicals from biomass derivatives, emerges as a great task in heterogeneous catalysis. Magnesium oxides have been extensively explored as reference material for processes involving aldol-condensation reactions [36,37],

however, although there are a few papers describing the use of MgO-based materials in the condensation of ethanol, they usually refer to processes at atmospheric pressure and high temperatures [18,19,]. Besides, to our knowledge, very little has been published regarding the effect of addition of transition metals to MgO as well as employing carbon supports in the Guerbet reaction of ethanol in batch reactors. In this work, we have prepared Pd or Cu catalysts supported on Mg-based materials. Pd was chosen because of its high selectivities reported for this reaction [24,25] and the selection of Cu was based on its excellent ethanol dehydrogenation properties reported in our previous work [38]. Thereafter, the influence in the catalytic activity and selectivity towards 1-butanol has been studied using Pd over composites of Mg-carbon materials (HSAG or graphene oxide) and comparatively studied with the Pd/Mg. Also, the stability during three consecutive runs and the effect of water in the reactant feed has been analyzed.

5.2.2. Experimental

5.2.2.1. Synthesis of the bifunctional catalysts

5.2.2.1.1. Preparation of the supports

The support, MgO, was obtained by calcination at 723 K of a commercial Mg(OH)₂ (Fluka, $S_{\text{BET}}=17 \text{ m}^2/\text{g}$). Two different carbon supports were employed to increase the dispersion of the active phases: a high surface area graphite, HSAG (Timcal, $S_{\text{BET}} = 490 \text{ m}^2/\text{g}$) and graphite oxide (GO) obtained by oxidation of natural graphite of 325 mesh (Alfa Aesar) employing a modification of the Brodie's method, a detailed description of this procedure can be found elsewhere [38]. The Mg-carbon materials were prepared by a deposition-precipitation method. The carbon support (HSAG or GO) was suspended by constant stirring in a solution containing the necessary quantity of nitrate magnesium precursor (Mg(NO₃)₂·6H₂O, Sigma Aldrich) to incorporate a 50 wt% of final MgO loading to the support. The pH was adjusted to 11 with NaOH and the final solution was kept stirring for 1 h. Thereafter, the resulting material was centrifuged several times, and dried at 343 K. Once dried, it was treated in a horizontal furnace using a N₂ flow with a heating rate

of 5 K/min until 873 K, giving rise to the corresponding support; Mg-HSAG or Mg-GOE, respectively.

5.2.2.1.2. Deposition of Cu or Pd metal nanoparticles on the supports

The incorporation of metal nanoparticles (NPs) was done by the wetness impregnation technique using an aqueous solution of the metal precursors with the adequate concentration to incorporate a 5 wt% metal loading on the support (Mg, Mg-HSAG or Mg-GOE). All the metal precursors were purchased by Sigma Aldrich. For copper catalysts, two different metal precursors were used: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and CuCl_2 . In the case of palladium catalysts three different precursors were employed: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 and $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The resulting materials were dried in air at 383 K overnight.

In the next step, the catalysts were activated as follows: 2 g of the impregnated catalysts were reduced employing 500 mL of a 0.15 M NaBH_4 solution under stirring for 20 min at room temperature. Thereafter, they were filtered, washed with water and finally dried at 383 K overnight. The obtained catalyst was then transferred directly to the autoclave without any further treatment. The nomenclature used is summarized in Table 1. The catalysts were labelled as M(X)/Mg where M is the metal (Cu or Pd) and X denotes the metal precursor: N for nitrate salts, Cl for chloride salts and NCl for tetraamine chloride precursor.

5.2.2.2. Catalysts characterization

Structural properties of the supports and the catalysts were determined by X-ray diffraction (XRD), using a Polycrystal X'Pert Pro PANalytical diffractometer with Ni-filtered Cu/K radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) operating at 45 kV and 40 mA. For each sample, Bragg's angles between 4° and 90° were scanned at a rate of $0.04^\circ/\text{s}$. Values of specific surface area (S_{BET}) and average pore volume of the supports as well as those of the catalysts were determined by N_2 adsorption-desorption isotherms at 77K in an automatic volumetric adsorption apparatus (Micromeritics ASAP 2020). Prior to nitrogen adsorption, the samples were outgassed for 5 h at 423 K.

To obtain information on the average size and distribution of metal NPs on the different supports, the catalysts were subjected to a detailed transmission electron microscopy (TEM) study. TEM micrographs were obtained on a JEOL JEM-2100F microscope operating at 200 kV. The samples were ground and ultrasonically suspended in ethanol before deposition over a copper grid with carbon coated layers. The mean diameter (d) of Pd particles was calculated based on a minimum of 300 particles, using the following equation where n_i is the number of particles with diameter d_i :

$$d = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

The amount and strength of the basic sites were determined by CO₂ adsorption using a volumetric equipment described in detail in a previous work [39]. Successive doses of CO₂ were introduced into the system at 323 K to titrate the surface of the catalysts until a final pressure of 7 Torr was reached. Prior to the measurements, aliquots (200 mg) of the materials were pretreated for 2 hours under vacuum at 623 K and outgassed overnight. The differential heats of adsorption (Q_{diff}) were obtained as the ratio between the exothermic integrated values of each pulse and the adsorbed amount of CO₂.

5.2.2.3. Catalytic reaction

The reactions were performed in a 300 mL high pressure Parr autoclave equipped with a mechanical turbine stirrer. The reactor was loaded with 100 mL of ethanol reactant (79 g) and 0.5 g of activated catalyst (0.0063 g catalyst/g ethanol). The reactor was purged three times with inert gas (He) and later sealed with 8 bars of He overpressure. Thereafter the reactor was rapidly heated up to 503 K and stirred at 600 rpm. The autogeneous pressure achieved in the system at that temperature resulted to be 52 bar. The liquid phase composition was analyzed after 5 hours of reaction time after cooling down the reactor back to room temperature. The analysis of the reaction products was carried out with a gas chromatograph (Bruker Scion 436) equipped with a FID detector and configured with a capilar column BR-Swax. The temperature program for GC separation was hold at 50°C for

1 minute, ramp to 150°C at 15°C/min and hold at 150°C for 3.61 min (total=12 min). Calibration of the possible reaction products was done with commercial standards. After 5 hours into the reaction, the activity (mmol of converted ethanol) per gram (g) of catalyst and per hour (h) of reaction was calculated using the following equation:

$$Activity \left(\frac{mmol \text{ conv EtOH}}{g \cdot h} \right) = \frac{X_{EtOH} (\%) \cdot mol_{EtOH} (mmol)}{100 \cdot m_{cat} (g) \cdot 5 (h)}$$

Where mol_{EtOH} is the number of moles of ethanol fed into the reactor and X_{EtOH} is the ethanol conversion calculated using the expression:

$$X_{EtOH} (\%) = \frac{\sum_i n_i mol_i}{2mol'_{EtOH} + \sum_i n_i mol_i} \cdot 100$$

Where n_i is the number of carbon atoms of the product i , mol_i is the number of moles of the product i , and mol'_{EtOH} is the number of moles of unreacted ethanol. Under our experimental conditions the conversion was maintained in all the cases below 10%.

The selectivity to a specific product was defined as follows:

$$S_i (\%) = \frac{n_i mol_i}{\sum_i n_i mol_i} \cdot 100$$

The carbon balance (C%), which resulted higher than 90%, was defined as:

$$C (\%) = \frac{\sum_i n_i mol_i + 2mol'_{EtOH}}{2mol_{EtOH}} \cdot 100$$

5.2.3. Results and discussion

5.2.3.1. Structural and textural features

The X-ray diffraction patterns of the commercial $Mg(OH)_2$, the support MgO and the resulting M(X)/Mg catalysts are represented in Figure 2. The $Mg(OH)_2$ diffractogram can be indexed as the hexagonal brucite phase (JCPDS card 084-2164) while the thermal dehydration process at 723 K gave rise to the characteristic periclase structure of MgO (JCPDS card 45-946). The crystallite size of MgO was estimated from line broadening of (200) diffraction peak ($2\theta=42.9^\circ$) using Scherrer

formula, while for $\text{Mg}(\text{OH})_2$ the peak at $2\theta=58.8^\circ$ corresponding to reflection plane (110) was used to determine the mean size of crystallites. The values are included in Table 1, together with some other parameters related to textural and structural properties. As it was expected, the thermal decomposition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ resulted in the formation of MgO particles of a much smaller size which is in good agreement with other reported observations [40,41]. This was also reflected in the increase in the measured surface area (from $17 \text{ m}^2/\text{g}$ to $105 \text{ m}^2/\text{g}$, Table 1). The subsequent incorporation of metal NPs to the MgO support caused, furthermore, some evident changes in the structure and texture of the material (Figure 2, Table 1). The bifunctional metal/Mg catalysts showed the characteristic peaks of brucite structure of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, which confirmed that aqueous impregnation transformed MgO back to $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as a consequence of its interaction with water [42], although it can be observed that the main peak at $\sim 43^\circ$ corresponding to residual MgO was also present in some of the samples. These features can be appreciated in both metal catalysts, Pd(X)/Mg (Fig.2a) and Cu(X)/Mg (Fig. 2b). It should be noted that the conversion of MgO into $\text{Mg}(\text{OH})_2$, during the impregnation procedure to incorporate the metal, caused a decrease in the surface area as well as in the pore volume with respect to the starting MgO and this is in agreement with other authors' findings [41, 42] (Table 1). No diffraction peaks corresponding to metallic phases (Pd or Cu) could be detected in any catalyst due to fact that, in the cases where they were present, they would be overhead by the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ or MgO diffractograms.

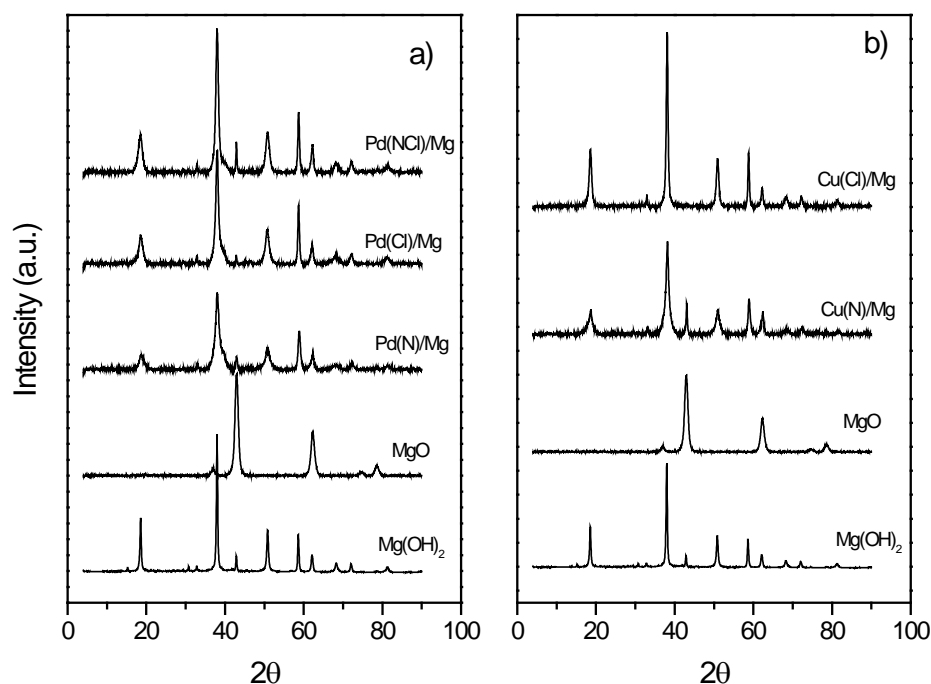


Figure 2. XRD patterns of a) Pd(X)/Mg catalysts and b) Cu(X)/Mg catalysts. For comparison purposes the patterns of the starting Mg(OH)₂ and MgO are also represented.

Table 1. Textural and structural parameters of supports and catalysts.

SUPPORTS				CATALYSTS				
Sample	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume ^a (cm ³ /g)	MgO loading ^b (wt %)	Crystal size (nm)	Sample	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Mg(OH) ₂ Crystallite size ^d (nm)
Mg(OH) ₂	17 ^c	0.11	-	44 ^d	Pd(N)/Mg	41	0.23	17
MgO	105	0.39	-	9.9 ^e	Pd(Cl)/Mg	54	0.37	28
Mg-GO	109	0.67	52	7.9 ^e	Pd(NCl)/Mg	57	0.36	26
Mg-HSAG	234	0.56	45	20 ^e	Cu(N)/Mg	42	0.21	22
					Cu(Cl)/Mg	33	0.23	33
					Pd(N)/Mg-GOE	76	0.42	15
					Pd(N)/Mg-HSAG	224	0.54	22

^a BJH desorption pore volume. ^b Determined from thermogravimetric analysis in air. ^c This value was obtained after outgassing at 423 K. If this sample is pretreated at 623 K the determined S_{BET} is 207 m²/g. Crystallite size was determined applying Scherrer formula to ^d peak at 2θ=58.8° corresponding to Mg(OH)₂, ^e peak at 2θ=42.9° corresponding to MgO.

In Figure 3 the XRD patterns of the Pd/Mg-carbon catalysts are represented. As can be observed, graphite oxide (GO) (Fig. 3a) exhibited its characteristic peak at about 16° due to the oxidation of the starting graphite [43]. As can be detected in the Mg-GOE diffractogram, the thermal treatment at 873 K after deposition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ particles on GO layers, simultaneously decomposed $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to MgO and caused the correct reduction of the graphene layers which was confirmed by the absence of the peak at 16° . Note a small and broad peak at 26° characteristic of graphite structures is now present in Mg-GOE, which indicated some restacking of the graphene layers had occurred. Interestingly, comparison between Mg-GOE and Mg-HSAG patterns indicates that graphene support favored the formation of much smaller MgO particles as revealed by the broad peaks of low intensity and corroborated by the calculation of crystallite mean size applying Scherrer estimation (Table 1). Finally, once again, the XRD pattern of Pd/Mg-carbon confirmed that incorporation of Pd NPs during the synthesis procedure converted the MgO into $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as was previously observed with the massive $\text{M}(\text{X})/\text{Mg}$ catalysts.

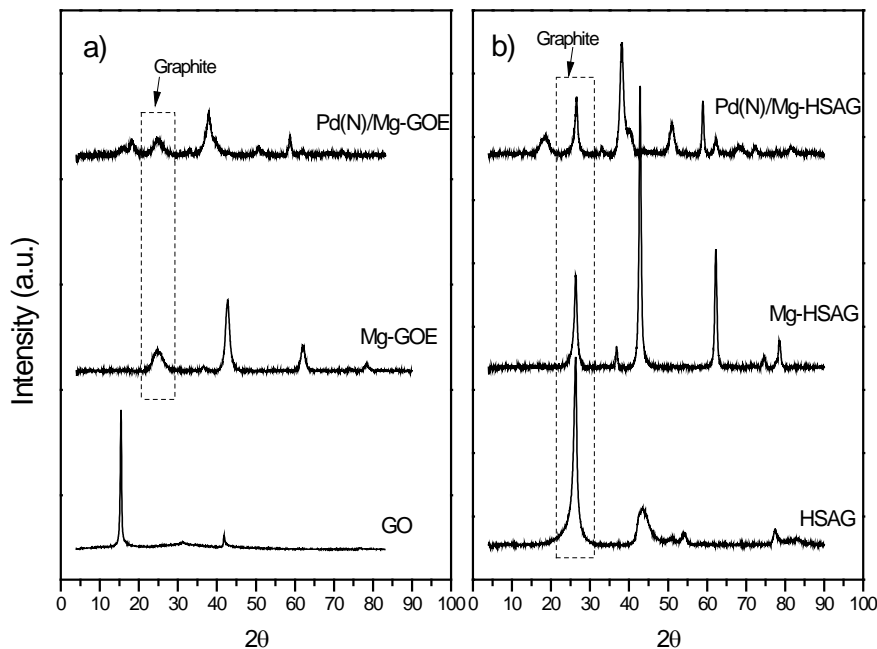


Figure 3. XRD patterns corresponding to different preparation stages of the catalysts a) Pd/Mg-GOE and Pd/Mg-HSAG.

5.2.3.2. Initial catalyst screening

First of all a blank experiment without catalyst gave conversion value of about 0.3% after 5h at 503 K which indicates that the reaction can barely take place in absence of a catalyst, being acetaldehyde (51%) and 1,1-diethoxy ethane (42%) the main products detected. Table 2 summarizes the catalytic parameters obtained with the studied bifunctional M(X)/Mg catalysts as well as the supports. In general, the main products detected were 1-butanol, acetaldehyde, 1,1-diethoxy ethane, ethyl acetate and other higher alcohols (>C4), in agreement with other authors reports for the liquid phase condensation of ethanol in autoclave batch reactors [23-27,31].

Table 2. Catalytic activity and product selectivities obtained at 503 K and autogeneous pressure (5 h reaction time).

Sample	Activity (mmol conv·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Selectivity (%)					
		1- Butanol	Acetalde- hyde	1,1- Diethoxy ethane	Ethyl acetate	1- Hexanol	Others ^a
Mg(OH) ₂	5.5	33	37	10	11	3	6
MgO	9.6	51	18	7	2	1	21
Pd(N)/Mg	39	54	17	5	9	9	6
Pd(Cl)/Mg	27	50	20	8	8	7	7
Pd(NCl)/M	23	41	27	16	8	3	5
Cu(N)/Mg	41	32	13	40	-	1	14
Cu(Cl)/Mg	8.2	38	29	20	-	1	12

^a Others products also detected in low quantities: 2-butanona, diethoxy butane, diethyl ether, butanal, 2-butenal, 2-butenol, 2-butanol, 2-ethyl-1-butanol, 1-octanol, 2-ethyl-1-hexanol.

The presence of the main reaction products can be explained by the different reaction pathways represented in Figure 4. Briefly, acetaldehyde is the primary dehydrogenation product which can undergo subsequent condensation reactions: reacting with another two ethanol molecules giving rise to 1,1-diethoxy ethane or with another acetaldehyde molecule yielding 3-hydroxybutanal, which

readily dehydrates to 2-butenal. According to literature, the first condensation is the acid-catalyzed acetylation reaction [44] while the second one is the base-catalyzed aldol condensation [23]. Subsequent hydrogenation reactions of 2-butenal would yield the desired product 1-butanol.

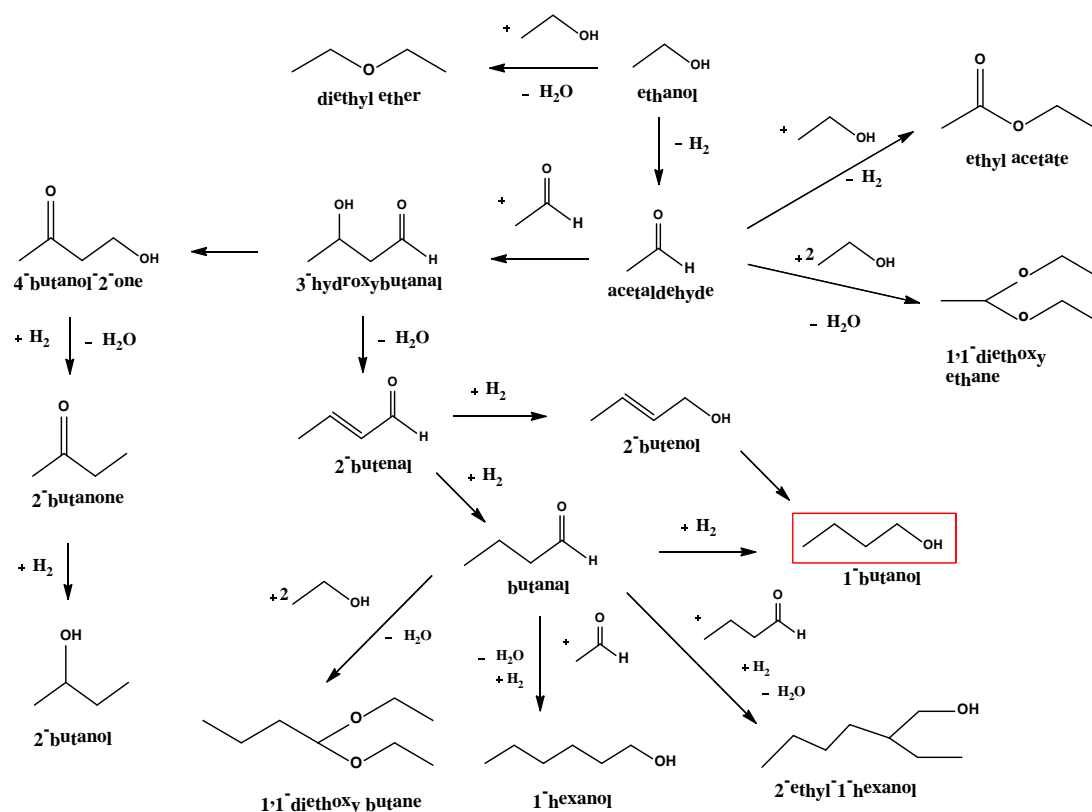


Figure 4. Reaction scheme proposed for ethanol condensation reaction in the liquid phase.

As can be seen in Table 2, the commercial $Mg(OH)_2$ catalyzes the condensation of ethanol to 1-butanol at very low rates, being the dehydrogenation product acetaldehyde and 1-butanol the main products detected after 5 h of reaction. However, MgO obtained by calcination of $Mg(OH)_2$ showed higher activity as well as improved selectivity to 1-butanol. The differences in the catalytic performance between both supports can be ascribed to different basicity properties determined by CO_2 chemisorption. Figure 5a) represents the evolution of the differential heat of CO_2 adsorption with the surface coverage for $Mg(OH)_2$ and MgO. The increase in the CO_2 uptake is accompanied by a decrease in the differential heat which ranges from initial values around 125 kJ/mol to ~ 25 kJ/mol, this last value is

attributed to the limit between chemical and physical for CO₂ adsorption [45]. The differential heats of adsorption indicate the basic strength of the adsorption sites, thus this figure points out a heterogeneous basic site strength distribution. Attending to the differences in the strength of the adsorption sites of CO₂, two types of basic sites have been established: medium-strength basic sites ($Q_{\text{diff}} > 100$ KJ/mol) and weak-strength basic sites ($Q_{\text{diff}} < 100$ KJ/mol). Corresponding quantities of each one for every sample are summarized in Table 3. No strong basic sites ($Q_{\text{diff}} > 150$ KJ/mol) were detected in any sample. As reported in table 3, Mg(OH)₂ has a total quantity of basic sites superior to those of MgO, while on the other side the heats of adsorption are clearly higher in the latter. It is well known that in Mg-based materials, medium-strength basic sites correspond to Mg²⁺-O²⁻ pairs while weak basic sites are represented by OH⁻ groups [12,19]. On the basis of our calorimetric study (see Fig.4a) and Table 3) it can be confirmed that the commercial Mg(OH)₂ has mainly OH⁻ groups (~90%) while the decomposition of Mg(OH)₂ into MgO releases OH⁻ groups and increases the concentration of medium-strength Mg²⁺-O²⁻ basic pair sites at the expense of OH⁻ groups, in agreement with other authors' conclusions [46].

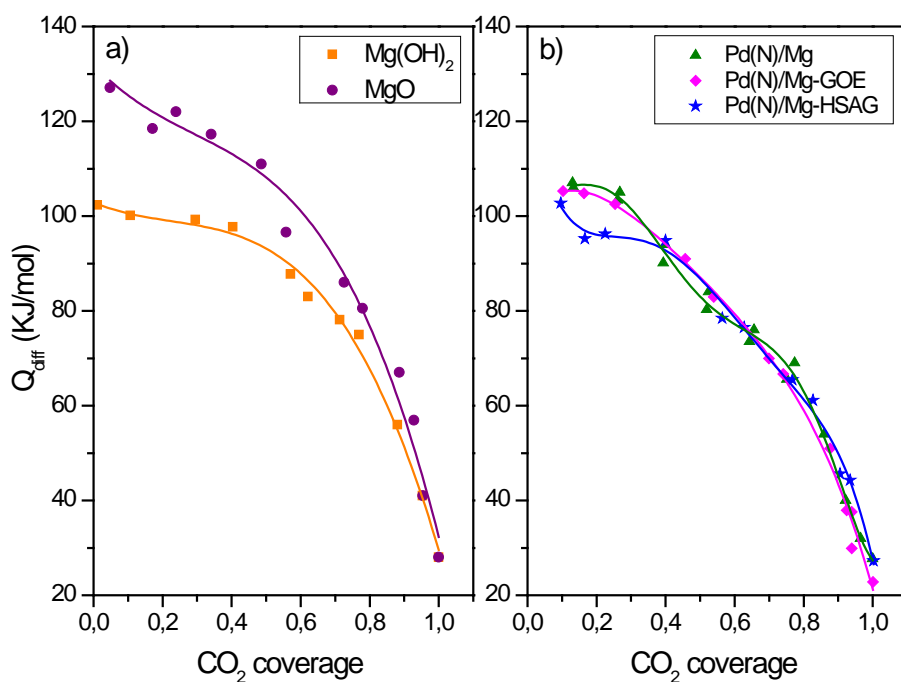


Figure 5. Differential heats of CO₂ adsorption vs. coverage at 323 K. a) Mg(OH)₂ and MgO b) Pd bifunctional catalysts.

Table 3. CO₂ chemisorption capacities at 323 K and type of basic sites.

Sample	Total μmol CO ₂ /g (Q _{diff} > 25 kJ/mol)	CO ₂ uptake (μmol CO ₂ /g)	
		Medium-strength (Q _{diff} >100 kJ/mol)	Weak-strength (100>Q _{diff} >25 kJ/mol)
Mg(OH) ₂	513	61	452
MgO	158	98	60
Pd(N)/Mg	407	130	277
Pd(N)/Mg-GOE	305	93	212
Pd(N)/Mg-HSAG	311	36	275

The presence of trace amounts of crotonaldehyde, crotyl alcohol and butanal among the reaction products suggests that with our catalysts the reaction pathway follows the Guerbet route. The first step in this reaction mechanism is dehydrogenation. According to literature [19], dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over metal oxides takes place over basic medium-strength Mg²⁺-O²⁻ pairs, which are predominant in MgO with respect to Mg(OH)₂. Aldol condensation of adsorbed acetaldehyde is faster than dehydrogenation [14] and it also implies acid-base pairs as well as high quantity of basic sites [19]. Normally, hydrogenation reactions take place in presence of transition metal catalysts, but in the case of metal oxides, it is generally accepted that the reduction of saturated or α,β-unsaturated aldehydes takes place through the Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) mechanism [47]. The higher activity exhibited by MgO in comparison with that of Mg(OH)₂ is basically explained in terms of higher quantity of acid-base pairs which are essential to activate ethanol molecule to yield acetaldehyde. This last undergoes subsequent aldol condensation, also catalyzed by these medium-strength basic sites, which would explain the higher selectivity to 1-butanol obtained with MgO compared with Mg(OH)₂.

As expected, with the exception of Cu(Cl)/Mg, the tendency observed in Table 2 was that the incorporation of a transition metal (Cu, Pd) to the MgO highly improved the catalytic activities in the condensation of ethanol as transition metals have better dehydrogenation properties than metal oxides [48]. However, significant differences have been found in the catalytic performance between both metals, Cu or Pd. As far as Pd catalysts are concerned, noteworthy changes have been originated in the catalytic activity as well as in the product distribution among the Pd(X)/Mg catalysts prepared from different precursors.

Figure 6 offers the TEM images of catalysts while their corresponding histograms representing the particle size distribution are depicted in Figure 7. TEM micrographs confirmed the formation of metal NPs during the activation process with NaBH₄. It is interesting to note that palladium nitrate gave rise to smaller particle sizes (average values of $d=3.5$ nm, Fig.6a) as well as narrower particle size distribution (Fig.7) than the Pd/Mg catalysts prepared from chloride ($d=7.1$ nm, Fig.6b) or tetraamine chloride precursors (6.8 nm, Fig. 6c). We can observe that when these last metal precursors were employed for the generation of Pd metal NPs a very wide particle size distribution was obtained in both cases (Fig. 7). These results indicate that the metal precursor has a notable impact on the particle size and distribution.

As has already been mentioned, it is often claimed that dehydrogenation is the limiting step in Guerbet reactions and so, this would explain the differences between the Pd catalysts. Since higher and more homogeneous dispersion has been achieved with Pd(N)/Mg, higher catalytic activities have been found in the Guerbet condensation of ethanol to 1-butanol compared with Pd(Cl)/Mg and Pd(NCl)/Mg (Table 2). Nonetheless, changes in the nature of the active sites (acidic/basic sites) of the support due to the presence of residual species originated from the metal precursor, which can alter the product distribution, cannot be discarded.

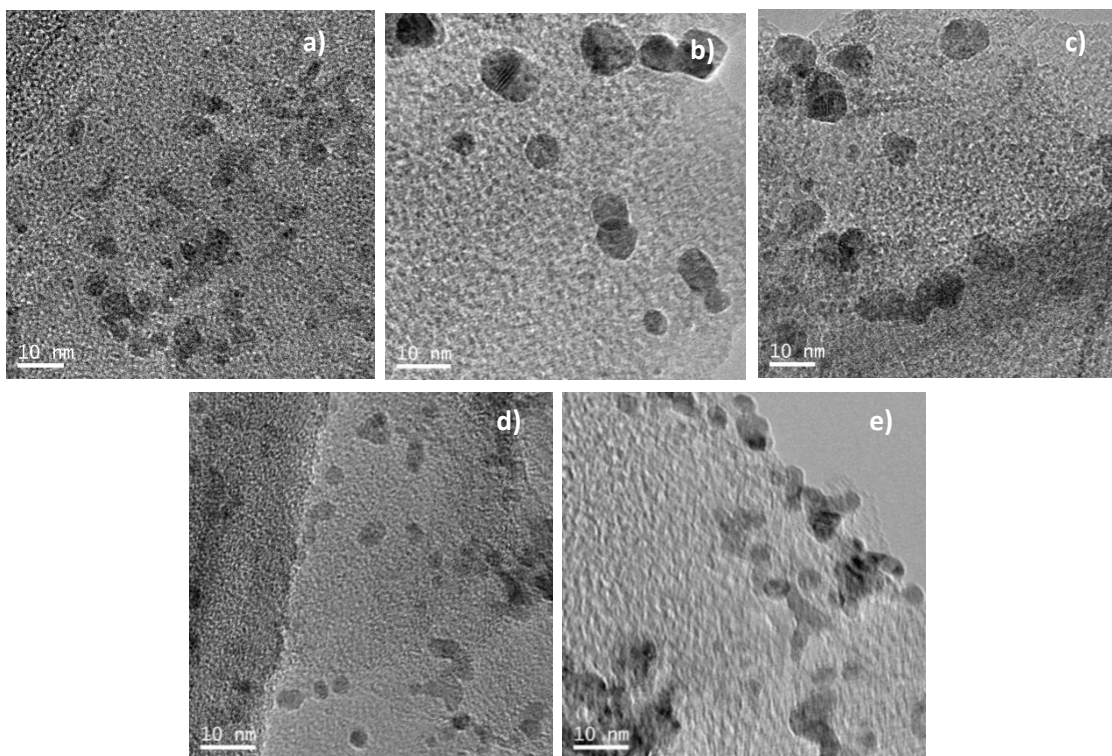


Figure 6. TEM images of a) Pd(N)/Mg, b) Pd(Cl)/Mg, c) Pd(NCl)/Mg, d) Pd(N)/Mg-GOE, e) Pd(N)/Mg-HSAG.

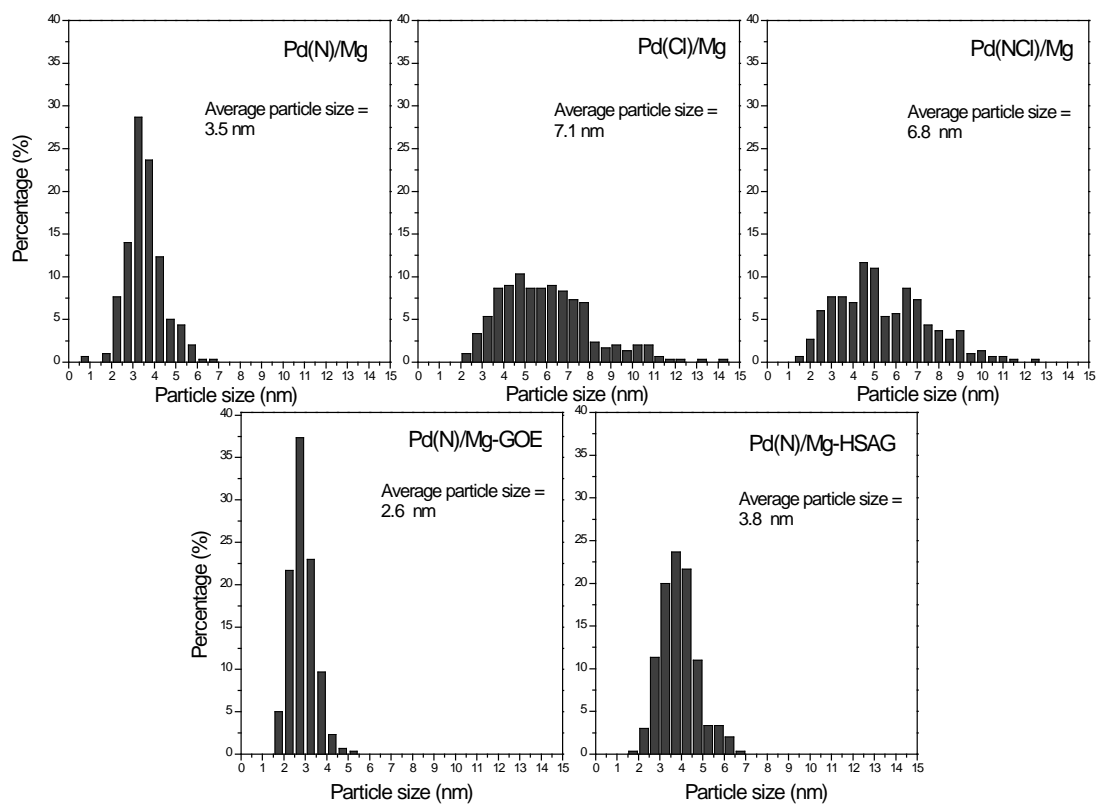


Figure 7. Particle size distribution of Pd catalysts determined from TEM micrographs.

Addition of copper to MgO had a substantial influence on the catalytic performance in this series of catalysts (Table 2). Using both Cu precursors the selectivity to 1,1-diethoxy ethane highly increased at the expense of 1-butanol respect to MgO, particularly with Cu(N)/Mg. It draws to our attention that this tendency is not supported by the results described by A.D. Patel and co-workers [49], who reported that ethanol conversions and selectivity to 1-butanol were not affected by addition of Cu (by impregnation of copper nitrate) to MgO/CNF in the gas phase reaction. Nevertheless, the conditions used in their work (atmospheric pressure, 573 K, etc) are very different from ours. However, Marcu et al. [74], pointed out high selectivities to 1,1-diethoxy ethane with when Cu is incorporated in the mixed oxide MgAlO structure in batch experiments and reaction conditions similar to those employed here. In a following work they found a correlation between acidic sites and selectivity to 1,1-diethoxy ethane in MgAl oxides promoted with different transition metals [24], confirming that the formation of 1,1-diethoxy ethane is favored by the presence of acidic sites as previously mentioned. It should be taken into account that in the conditions here reported, copper can be easily oxidized (CuO) since after its reduction with NaBH₄, contact with air cannot be avoided and it is a well known fact that copper is highly prone to oxidation. The presence of Cu²⁺ species are expected to contribute to the acidic properties and it is speculated that they are responsible for the high selectivities towards the acid-catalyzed product. Unfortunately, TEM images of copper catalysts could not be obtained because of the low contrast achieved with the support, caused probably by the oxidation of copper and the poor degree of crystallization of metallic particles induced by the reduction process at room temperature. Thus, at the moment we are not able to explain the noteworthy differences in catalytic activity exhibited between both catalysts, Cu(N)/Mg and Cu(Cl)/Mg. The poor activity displayed by the catalyst prepared from the chloride precursor makes us believe particle size in this catalyst could follow the same tendency as found with palladium catalysts, presenting larger Cu particles.

Bearing in mind that the best catalytic performance among our catalysts was achieved with the catalyst prepared from palladium nitrate precursor, the following

catalysts were synthesized by the impregnation of Mg-carbon with palladium nitrate solutions.

5.2.3.3. Effect of the support modification with carbon materials in the catalytic performance

In Figure 8, the catalytic activity and the selectivities of the main reaction products obtained with Pd(N)/Mg-carbon catalysts together with those found with the Pd(N)/Mg are represented. As it can be observed, the main reaction products were 1-butanol, acetaldehyde and 1,1-diethoxy ethane for all three catalysts. Other reaction products detected (<15%) were ethyl acetate, 1-hexanol, and trace amounts of the products previously mentioned with the M(X)/Mg catalysts. Significant differences in the catalytic performance, particularly concerning product distribution, were found among these Pd catalysts. The comparison of the behavior between both catalysts supported on Mg-carbon composites reveals that the type of graphitic carbon material employed for supporting MgO had a substantial impact in this reaction. Surprisingly, a marked decrease for 1-butanol selectivity to the benefit of 1,1-diethoxy ethane was observed with Pd(N)/Mg-HSAG compared with Pd(N)/Mg. In order to rationalize these findings, the type and quantity of active sites involved in the reaction must be analyzed. TEM images (Fig.6) show quite comparable average particle size in both catalysts as well as fairly similar particle size distributions (Fig.7). So, this suggests that the differences must be attributed to another type of active sites: the basic properties generated on the support. As can be seen in Fig. 5b), comparison of Q_{diff} profiles indicates that Pd(N)/Mg-HSAG exhibits weaker surface adsorption sites for CO₂ than Pd(N)/Mg. Indeed, the initial heats of CO₂ chemisorption in Pd(N)/Mg-HSAG rapidly decreased from the maximum value at 102 KJ/mol, resulting in a final low concentration of medium-strength basic sites (Table 2), which are necessary for the aldol condensation step. Although Pd(N)/Mg-HSAG preserves their dehydrogenation/hydrogenation properties provided by Pd NPs, the low selectivity to 1-butanol (36 %) and the scarce concentration of medium-strength basic sites, suggests that after ethanol dehydrogenation step (see Fig. 4), acetaldehyde undergoes subsequent dehydration

reaction towards 1,1-diethoxy ethane, instead of following the aldol-condensation route.

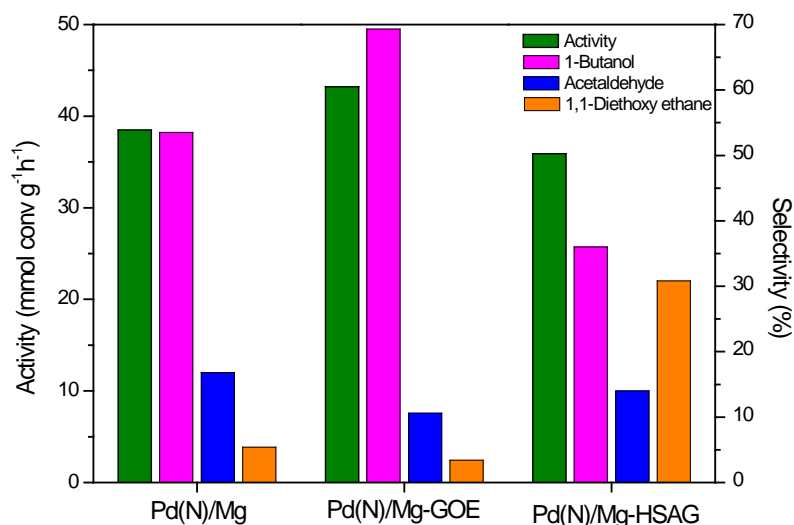


Figure 8. Comparison of catalytic performance among Pd(N)/Mg, Pd(N)/Mg-GOE and Pd(N)/Mg-HSAG. (T= 503 k, autogeneous pressure, 5 h reaction time).

On the contrary, the selectivity towards 1-butanol increased from 54% with Pd(N)/Mg up to 69% over Pd(N)/Mg-GOE (Fig.8). Concerning the basic sites, it is worth mentioning that basic strength distribution was found to be quite similar in both catalysts as revealed by the Q_{diff} profiles (Fig.5b), suggesting that Pd(N)/Mg-GOE preserve the nature of active sites (same strength of basic sites) for the aldol-condensation step. However, the total quantity of basic sites measured in terms of chemisorbed CO₂ was slightly lower in Pd(N)/Mg-GOE than in Pd(N)/Mg (Table 3). Nevertheless, Pd(N)/Mg-GOE was more active and significantly more selective to 1-butanol than Pd(N)/Mg. Hence, these differences necessarily have to be addressed to the hydrogenating/dehydrogenating properties, which are determined by Pd dispersion degree (or particle size). In fact, a statistical count of particle sizes for Pd(N)/Mg-GOE yielded an average diameter of 2.6 nm, quite lower than that of Pd(N)/Mg (d=3.5 nm). Furthermore, Pd(N)/Mg-GOE exhibited the narrowest particle size distribution, with most of the particles (60%) between 2-3 nm (Fig.7). This hints that the dehydrogenation/hydrogenation steps can be preferably carried out with Pd(N)/Mg-GOE than with Pd(N)/Mg, favoring higher reaction rates in the Guerbet condensation of ethanol to 1-butanol in the former. The reaction was extended up

to 20 h with Pd(N)/Mg-GOE. The conversion amounted from 6.6% to 10.8% and selectivity to butanol reached 72% after 20 hours.

Leaching of active compounds was discarded by ICP-MS analysis of the metallic constituents in the reaction media, with null presence of Pd and less than 0.1% of the Mg dissolved into the liquid media.

5.2.3.4. Recyclability and effect of water addition

In order to evaluate the recyclability of the catalysts, three successive reactions were carried out with the same catalyst recovered between each run by filtration, washed with distilled water and dried overnight at 383 K. The results are represented in Figure 9.

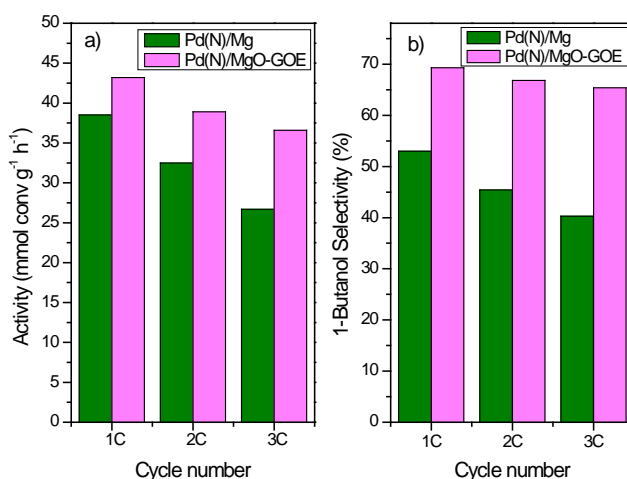


Figure 9. a) Activity of Pd(N)/Mg and Pd(N)/Mg-GO and b) selectivity to 1-butanol after three consecutive runs ($T = 503$ K, autogeneous pressure, 5 h reaction time in each cycle).

It is interesting to note that the catalytic activity of Pd(N)/Mg fell 31% after three consecutive runs, while with Pd(N)/Mg-GOE it was only reduced by 15%. Selectivity towards 1-butanol decreased by 13% after 3 cycles with Pd(N)/Mg and only 5% with Pd(N)/Mg-GOE. Consequently, Pd(N)/Mg-GOE exhibited improved stability upon reuse.

As it is known, water is a component present in bioethanol, as well as a byproduct of the reaction (overall reaction is $2\text{EtOH} \rightarrow \text{ButOH} + \text{H}_2\text{O}$). So we

analyzed the influence of its presence in the reactant feed. As reported in Table 4, the addition of water (4% vol.) to reactant ethanol (Table 4) had a detrimental effect on the catalytic activity of both catalysts. This was expected taking into account the reversibility of the process involved. Regarding selectivity, as can be seen 1-butanol selectivity highly decreased to the benefit of acetaldehyde, which becomes now the main product. Nonetheless, it should be noted that the decrease percentage in 1-butanol selectivity was slightly lower with Pd(N)/Mg-GOE (60%) than with Pd(N)/Mg (77%).

Table 4. Effect of water addition (4% vol.) to reactant on the catalytic properties (T= 503 K, autogeneous pressure, 5 h reaction time)

Sample	Activity (mmol conv·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Selectivity (%)				
		1- Butanol	Acetalde- hyde	1,1- Diethoxy ethane	Ethyl acetate	Others
Pd(N)/Mg pure ethanol	38	54	17	5	9	15
Pd(N)/Mg ethanol+water	11	12	51	13	19	5
Pd(N)/Mg-GOE pure ethanol	43	69	11	4	2	14
Pd(N)/Mg-GOE ethanol+water	13	27	39	12	14	8

5.2.4. Conclusions

The synthesis of 1-butanol from ethanol through the Guerbet condensation has been studied in an autoclave batch reactor using bifunctional heterogeneous systems based on a metal (Cu, Pd) obtained from different precursors and magnesium hydroxide as a base component. Palladium catalysts were the most selective to 1-butanol while copper catalysts were quite selective to 1,1-diethoxy ethane. The use of different metal precursors played an important role on the

activity of the catalysts for the Guerbet condensation reaction of ethanol. Palladium nitrate resulted to be the most suitable precursor in terms of activity and selectivity towards 1-butanol, so it was subsequently employed in the synthesis of Pd catalysts supported on Mg-carbon composites. It was found that the carbon support had a significant impact on the catalytic performance. Characterization of the active sites by microcalorimetry of CO₂ chemisorption (basic sites provided by supported Mg(OH)₂) and TEM analysis (dehydrogenating/hydrogenating properties related to Pd particle size) aided in explaining the differences displayed in the catalytic performance. Pd(N)/Mg-HSAG exhibited lower heats of CO₂ adsorption and no improvement in Pd dispersion was achieved in comparison with Pd(N)/Mg. On the other hand, Pd(N)/Mg-GOE preserved the strength of basic sites and showed smaller particle sizes of palladium NPs. The compromise between both parameters in Pd(N)/Mg-GOE resulted in higher selectivity to the desired product 1-butanol. Also, Pd(N)/Mg-GOE exhibited improved stability in terms of selectivity and activity maintenances in comparison with Pd(N)/Mg. Even though studies reported in literature focus so much attention on the importance of the basic sites for the Guerbet reaction, our results indicate that metal dispersion is also a critical aspect to be taken into account in the transition metal-promoted catalysts design for their application in this reaction.

Further experiments with a continuous operating fixed bed reactor are being carried out with the aim to optimize the reaction conditions and to further investigate on deactivation processes.

Acknowledgments

We acknowledge financial support from the Spanish Government (projects CTQ2014-52956-C3-2-R and CTQ2014-52956-C3-3-R). Also, MVM thanks the UNED for a predoctoral grant.

5.2.5. References

[1] P. Dürre, Biobutanol: an attractive biofuel, *Biotechnol. J.* 2 (2007) 1525-1534.

- [2] P.S. Nigam, A. Singh, Production of liquid biofuels from renewable resources, *Prog. Energ. Combust.* 37 (2011)52-68.
- [3] K. Brekke, Butanol: an energy alternative? *Ethan. Today* (2007) 36-39.
- [4] P. Dürre. Fermentative butanol production –bulk chemical and biofuel, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1125 (2008) 353-362.
- [5] E. Billing and D. R. Bryant, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [6] B. Ndaba, I. Chiyanzu, S. Marx. n-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review. *Biotechnol. Rep.* 8 (2015) 1-9.
- [7] J.A. Posada, A.D. Patel, A. Roes, K. Blok, A.P.C. Faaij, M.K. Patel. Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products. *Bioresour. Technol.* 135 (2013) 490-499.
- [8] C. Angelici, B. M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijninx. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals. *ChemSusChem* 6 (2013) 1595-1614.
- [9] M. Guerbet, *C. R. Acad. Sci. Paris* 128 (1899) 1002-1004.
- [10] R.E. Miller, G.E. Bennett, *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 33–36.
- [11] H. Aitchison, R.L. Wingad, D. F. Wass. Homogeneous ethanol to butanol catalysis- Guerbet Renewed. *ACS Catal.* 6 (2016) 7125–7132
- [12] A. Corma, S. Iborra. Optimization of Alkaline Earth Metal Oxide and Hydroxide Catalysts for Base-Catalyzed Reactions. *Adv. Catal.* 49 (2006) 239–302.
- [13] D. Gabriëls, W.Y. Hernández, B. Sels, P. Van Der Voort, A. Verberckmoes. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass conversion. *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3876-3902.

- [14] J.T. Kozlowski, R.J. Davis. Heterogeneous catalysts for the Guerbet coupling of alcohols. *ACS Catal.* 3 (2013) 1588-1600.
- [15] A. Galadima, O. Muraza. Catalytic upgrading of bioethanol to fuel grade biobutanol: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 7181-7194.
- [16] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda. Direct synthesis of n-butanol from ethanol over Nonstoichiometric Hydroxyapatite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8634–8642.
- [17] J. Scalbert, F. Thibault-Starzyk, R. Jacquo, D. Morvan, F. Meunier. Ethanol condensation to butanol at high temperatures over a basic heterogeneous catalyst: How relevant is acetaldehyde self-condensation? *J. Catal.* 311 (2014) 28–32.
- [18] A.S. Ndou, N. Plint, N.J. Coville. Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base. *Appl. Catal. A: Gen.* 251 (2003) 337–345.
- [19] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. *J. Catal.* 178 (1998) 499-510.
- [20] K. Kourtakis, A. Michael, L. E. Manzer. Catalytic conversion of ethanol to a 1-butanol-containing reaction product using a thermally decomposed hydrotalcite catalyst. Patent WO2009026510A1, 2009.
- [21] M. León, E. Díaz, S. Ordoñez. Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites. *Catal. Today* 164 (2011) 436-442.
- [22] M. León, E. Díaz, A. Vega, S. Ordoñez, A. Auroux. Consequences of the iron-aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation. *Appl. Catal. B: Environ.* 102 (2011) 590-599.
- [23] I. C. Marcu, D. Tichit, F. Fajula, N. Tanchoux. Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts. *Catal. Today* 147 (2009) 231-238.
- [24] I. C. Marcu, N. Tanchoux, F. Fajula, D. Tichit. Catalytic conversion of ethanol into butanol over M-Mg-Al mixed oxide catalysts (M=Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) obtained from LDH precursors. *Catal Lett.* 143 (2012) 23-30.

- [25] R. Arjona, J.L. Sanz, A. Corma, M. E. Domine. Catalizadores para la obtención de alcoholes superiores. WO2014001595, 2014.
- [26] C. Yang, Z. Y. Meng. Bimolecular condensation of ethanol to 1-Butanol catalyzed by alkali cation zeolites. *J. Catal.* 142 (1993) 37-44.
- [27] T. Riittonen, E. Toukoniitty, D. K. Madnani, A.R. Leino, K. Kordas, M. Zabo, A. Sapi, K. Arve, J. Wärna, J.P. Mikkola. One-pot liquid phase catalytic conversion of ethanol to 1-butanol over aluminium oxide-The effect of the active metal on the selectivity. *Catalysts* 2 (2012) 68-84.
- [28] T. Riittonen, K. Eränen, P. Mäki-Arvela, A. Shchukarev, A.R. Rautio, K. Kordas, N. Kumar, T. Salmi, J.P. Mikkola. Continuous liquid-phase valorization of bio-ethanol towards bio-butanol over metal modified alumina. *Renew. Energy* 74 (2015) 369-378.
- [29] J.H. Earley, R.A. Bourne, M.J. Watson, M. Poliakoff. Continuous upgrading of ethanol to n-butanol and >C4 products over Cu/CeO2 catalysts in supercritical CO2. *Green Chem.* 17 (2015) 3018-3025.
- [30] J.T. Kozlowhski, R.J. Davis. Sodium modification of zirconia catalysts for ethanol coupling to 1-butanol. *J. Energy Chem.* 22 (2013) 58-64.
- [31] T.L. Jordison, T.C. Lira, D. J. Miller. Condensed Phase Ethanol Conversion to Higher Alcohols. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54(44) (2015) 10991-11000.
- [32] N.M. Julkapli, S. Bagher. Graphene supported heterogeneous catalysts: an overview. *Int. J. Hydrogen Energ.* 40(2) (2015) 948-979.
- [33] L. Faba, E. Díaz, S. Ordoñez. Gas phase acetone self-condensation over unsupported and supported Mg-Zr mixed-oxides catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 142-143 (2013) 387-395.
- [34] L. Faba, E. Díaz, S. Ordoñez. Improvement on the catalytic performance of Mg-Zr mixed oxides for furfural-acetone aldol condensation by supporting on mesoporous carbons. *ChemSusChem* 6 (2013) 463-473.
- [35] S. Chakraborty, P.E. Pizsel, C. E. Hayes, R. T. Baker, W. D. Jones, Highly selective formation of n-Butanol from ethanol through the Guerbet process: a tandem catalytic approach, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 14264-14267.

- [36] J.I. Di Cosimo, V.K. Diez, C.R. Apesteguía. Base catalysis for the synthesis of $\alpha\beta$ -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone. *App. Catal. A: Gen.* 137 (1996) 149-166.
- [37] L. Zhang, T. N. Pham, J. Faria, D. Santhanaraj, T. Sooknoi, Q. Tan, Z. Zhao, D. E. Resasco. Synthesis of C4 and C8 chemicals from ethanol on MgO-incorporated Faujasite catalysts with balanced confinement effects and basicity. *ChemSusChem* 9 (2016) 736-748.
- [38] M.V. Morales, E. Asedegbega-Nieto, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz. Bioethanol dehydrogenation over copper supported on functionalized graphene materials and a high surface area graphite. *Carbon* 102 (2016) 426-436.
- [39] B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. Interaction of carbon dioxide with the surface of zirconia polymorphs. *Langmuir* 14 (13) (1998) 3556–3564
- [40] S. E. Wankeki, R.M.J. Fiedorow. The influence of preparation methods on surface area, porosity and crystallinity of magnesium oxide. K.K. Unger et al. (Editors), *Characterization of Porous Solids*, 1988 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam - Printed in The Netherlands.
- [41] M. Estrada, V.V. Costa, S. Beloshapkin, S. Fuentes, E. Stoyanov, E.V. Gusevskaya, A. Simakov. Aerobic oxidation of benzyl alcohol in metanol solutions over Au nanoparticles: Mg(OH)₂ vs MgO as the support. *Appl. Catal. A: Gen.* 473 (2014) 96-103.
- [42] S.A.C. Carabinero, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, P.B. Tavares, L.S.G. Fernandes, J.L. Figueiredo. Gold nanoparticles supported on magnesium oxide for CO oxidation. *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 435-440.
- [43] E. Asedegbega-Nieto, M. Perez-Cadenas, M.V. Morales, B. Bachiller-Baeza, E. Gallegos-Suarez, I. Rodríguez-Ramos et al. High nitrogen doped graphenes and their applicability as basic catalysts. *Diamond Relat. Mater.* 44 (2014) 26-32.
- [44] M.C. Abelló, M.F. Gómez, L.A. Arima. Synthesis of 1,1-diethoxyethane from bioethanol. Influence of catalysts acidity. *React. Kinet. Catal. Lett.* 73 (2001) 143-149.

- [45] M. León, E. Díaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux. Adsorption of CO₂ on Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides: Sorption Mechanisms and Consequences for Adsorption Irreversibility. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(8) (2010) 3663-3671.
- [46] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, C.R. Apesteguía. Basic catalysis on MgO: generation, characterization and catalytic properties of active sites. Editors: James Spivey, K M Dooley, Yi-Fan Ha. *Catalysis volume 26* (2014) 1-28.
- [47] J.I. Di Cosimo, A. Acosta, C.R. Apesteguía. Gas-phase hydrogen transfer reduction of unsaturated ketones on Mg-based catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 222 (2004) 87–96.
- [48] M.A. Landau, V.V. Shchekin. Difference in mechanisms of dehydrogenation on oxides and metals. *Bull. Acad. Sci. USSR* 9(5) (1960) 885-887.
- [49] A.D. Patel, S. Telalovic, J.H. Bitter, E. Worrell, M.K. Patel. Analysis of sustainability metrics and application to the catalytic production of higher alcohols from ethanol. *Catal. Today* 239 (2015) 56-79.

Capítulo 6

Aplicación de catalizadores de Cu y Pd soportados en materiales grafíticos en la reducción del 4-nitrofenol

”

Contenido del capítulo

6.1. Resumen del capítulo correspondiente a la reducción catalítica de 4-nitrofenol.....	241
6.2. Development of highly efficient Cu versus Pd catalysts supported on graphitic carbon materials for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminofenol at room temperature.....	245
6.2.0. Abstract.....	246
6.2.1. Introduction	246
6.2.2. Experimental	248
6.2.2.1. Catalysts preparation	248
6.2.2.1.1. Carbon supports	248
6.2.2.1.2. Deposition of Cu and Pd metal nanoparticles on the carbon supports.....	249
6.2.2.2. Catalysts characterization	249
6.2.2.3. Catalytic reduction of 4-NP	251
6.2.3. Results and discussion	252
6.2.3.1. Catalysts characterization	252
6.2.3.1.1. Cu, Pd and Cu-Pd catalysts supported on HSAG.....	252
6.2.3.1.2. Cu supported on graphene materials.....	257
6.2.3.2. Catalytic degradation of 4-NP	259
6.2.3.2.1. Comparison among Cu, Pd and Cu-Pd catalysts supported on HSAG	259
6.2.3.2.2. Cu supported on graphene materials.....	264
6.2.3.2.3. Comparison of present catalytic performance with reported results.....	266
6.2.4. Conclusions	269
6.2.5. Supporting Information.....	270
6.2.6. References.....	275

6.1. Resumen del capítulo correspondiente a la reducción catalítica de 4-nitrofenol

Finalmente, siguiendo la línea fundamental en la que se engloba la presente Tesis Doctoral, consistente en el desarrollo de catalizadores heterogéneos para ser integrados en procesos que impliquen mejoras medioambientales, algunos de los catalizadores diseñados se aplicaron también en otra reacción relevante desde el punto de vista medioambiental.

Esta consistió en la reducción del 4-nitrofenol, un contaminante presente principalmente en residuos agrícolas (pesticidas), 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 NaBH_4 como agente reductor. En concreto, se evaluaron las propiedades catalíticas de nanopartículas de Cu y Pd soportados sobre materiales gráficos: óxidos de grafeno reducidos y la muestra comercial HSAG. Ambos soportes carbonosos podrían ofrecer un efecto sinérgico con las nanopartículas metálicas, relacionado con su carácter hidrofóbico teniendo en cuenta que la reacción transcurre en medio acuoso.

El comportamiento catalítico excepcional exhibido por estos catalizadores en la reacción de reducción de 4-nitrofenol se explicó en términos de un efecto cooperativo por parte del soporte gráfico en la actividad catalítica. Este se relacionó con la habilidad del soporte, especialmente en el caso de los materiales de grafeno, para producir interacciones π - π entre el sustrato a hidrogenar y la superficie del sólido soporte, así como facilitando la transferencia de electrones entre NaBH_4 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 gráficos. 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 la mayoría de

catalizadores reportados hasta la fecha, incluso los basados en metales nobles como Au y Pd.

Publication V

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

M.V. Morales, M. Rocha, C. Freire, E. Asedegbega-Nieto, E. Gallegos-Suárez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz

Published in:

Carbon

Impact factor: 6.196

Ranking: 26/260

(JCR category: Materials science, multidisciplinary)

Volume: 111

Pages: 150-161

Year: 2017



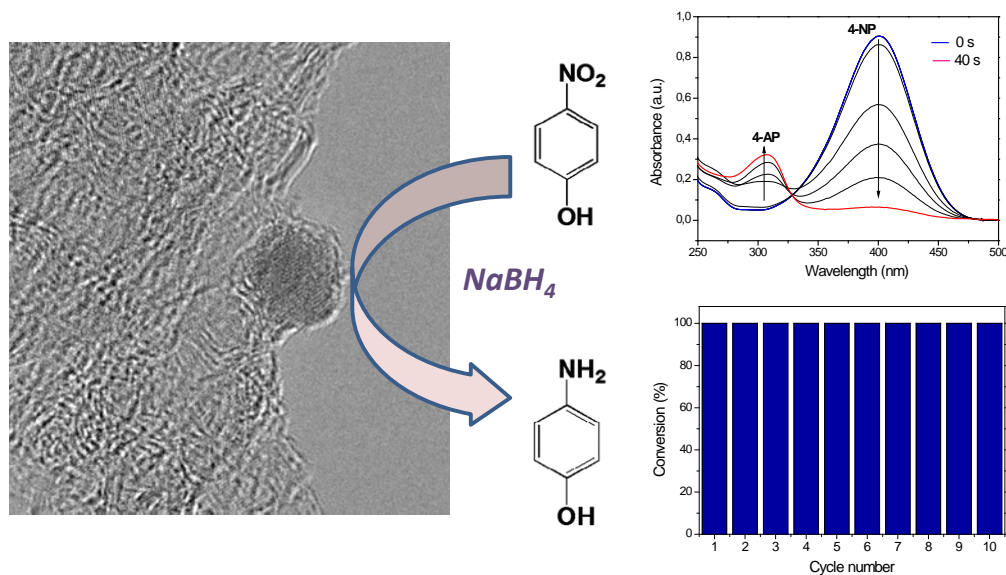
6.2. Development of highly efficient Cu versus Pd catalysts supported on graphitic carbon materials for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol at room temperature

M.V. Morales¹, M. Rocha², C. Freire², E. Asedegbega-Nieto¹, E. Gallegos-Suarez^{1,3}, I. Rodríguez-Ramos³ and A. Guerrero-Ruiz¹

¹ Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Senda del Rey 9, 28040, Madrid, Spain

² REQUIMTE/LAQV, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 4169-007 Porto, Portugal

³ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049, Madrid, Spain



6.2.0. Abstract

In this work we report a simple procedure for synthesis of Cu and Pd catalysts supported on high surface area graphite (HSAG) by wetness impregnation technique, and further generation of metal nanoparticles using NaBH_4 as reducing agent. The catalysts have been tested in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, at room temperature, in presence of NaBH_4 as hydrogen source. Both Cu and Pd catalysts exhibited exceptionally high catalytic activity with the total degradation of 4-nitrophenol in less than 45 s. Taking into account that Cu is cheaper than Pd, we focused our investigation on studying the catalytic properties of Cu nanoparticles supported over two lab prepared graphene-materials (one N-doped and other undoped) and the commercial HSAG. The maximum catalytic activity was obtained with Cu supported on undoped graphene due to the combination of two parameters: small metal particle size and the unique properties of graphene generated by its electron transference ability. However, recyclability of both Cu/graphene-materials fell after 5 consecutive runs, while Cu/HSAG displayed high stability even after 10 cycles. In order to rationalize these findings, it is postulated that copper nanoparticles in Cu/HSAG are located at the edges of the graphite layers, where a stronger metal-support interaction takes place.

6.2.1. Introduction

Among their many applications, carbon nanomaterials have received considerable attention over the last decades in several processes involving heterogeneous catalysis [1]. Their stability in different environments, inertness of the carbon surface, relatively large surface areas and the tunable porosity and surface chemistry are characteristics which make them very suitable for their use as catalyst support in many catalytic reactions [2,3]. Recently high surface area graphites (HSAG) and graphene-based materials are examples of carbon supports widely used for the dispersion of metal nanoparticles. HSAG are mechanically modified graphites, leading to disordered graphite layers of small particles sizes, resulting in a marked mesoporous character [4]. Furthermore, they have

unsaturated valences at the edges of the graphite layers leading to the formation of additional anchoring sites for the active phase. Graphene is another carbon based nanomaterial that has been contemplated as a promising catalyst and catalyst support in recent years due to its exceptional properties [5]. Compared to other carbon materials, graphene is regarded as a more advantageous support substrate for attaching and growing metal nanoparticles due to its large surface area, excellent conductivity, mechanical strength, chemical stability and light weight. All these characteristics together with its possibility to interact with organic molecules through π -stacking interactions have originated graphene as the recent support main material in developing superior heterogeneous catalytic systems [5].

The reduction of 4-nitrophenol (4-NP) to 4-aminophenol (4-AP) is perhaps the most frequently used reaction to test the catalytic activity of metal nanoparticles in aqueous solution as it is considered a “model catalytic reaction” [6]. The chemical mechanism of such a reaction is well established yielding a single product from a single reactant at mild temperatures, and it should not proceed in the absence of the catalyst. There are no side reactions, and the progress of the reaction can be easily followed by UV-Vis spectroscopy. The reduction of 4-NP to 4-AP is appropriately carried out in an aqueous media mainly with a metal catalyst in presence of a reducing agent such as sodium borohydride (NaBH_4). Moreover, this reaction is relevant from the point of view of both synthesis and environment. On one hand, 4-NP is one of the most commonly used organic pollutants in the production of pesticides and dyes and its efficient degradation at room temperature is a desirable process for the treatment of the resulting wastewaters. Furthermore, 4-NP is carcinogenic and genotoxic to human and wildlife [7]. On the other hand, its reduction product, 4-AP, is an important industrial intermediate that finds application in many fields: corrosion inhibitor, precursor for the manufacture of various analgesic and antipyretic drugs, and drying agent [8]. For these reasons, designing an efficient and recoverable catalyst of low cost to produce 4-AP from 4-NP is a challenging research task in catalysis.

Since the reduction of 4-NP to 4-AP was first reported in 2002 by T. Pal et al. [9] and K. Esumi et al. [10], a large number of researchers have employed this

reaction as a benchmark to evaluate the catalytic properties of metal nanoparticles [11,12]. Gold is by far the most extensively studied catalyst for this reaction [13-15] followed by other noble metals such as Ag [16], Pd [17] and Pt [18]. However, from a catalyst perspective, noble metals are costly and scarce. Compared to noble metals, Cu is an economical alternative. However, less attention has been focused on it in comparison to noble metals in spite of the fact that some studies have already shown that copper could represent a potential alternative in this reduction reaction since great conversions and stability can be reached with it [19,20].

So far, to our knowledge, HSAG has never been previously tested as support of metal nanoparticles applied in the reduction of 4-NP to 4-AP, and up to now, very little research has been done with respect to Cu supported on graphene materials. Both these carbon materials can additionally offer a synergetic effect with the metallic nanoparticles, which would be related with the hydrophobic character of the supports taking into account that the reactions are performed in aqueous media. Furthermore, a simple method as that of wetness impregnation has never been applied, to our knowledge, for the synthesis of catalysts applied for this reaction. Hence, different metal (Cu, Pd) nanoparticles were generated in three types of carbon materials: one commercially available graphite (HSAG) and two lab prepared reduced graphene oxides. Their catalytic properties were comparatively evaluated in the reduction of 4-NP as a model reaction using NaBH_4 as reductant.

6.2.2. Experimental

6.2.2.1. Catalysts preparation

6.2.2.1.1. Carbon supports

The commercial High Surface Area Graphite (HSAG) was supplied by Timcal ($S_{\text{BET}} = 490 \text{ m}^2/\text{g}$). To produce the graphene materials, natural graphite of 200 mesh of particle size supplied by Alfa Aesar was used as starting material. This was first oxidized to obtain the corresponding graphite oxide (GO) employing a modification of the Brodie's method [21]. This procedure has been detailed in a previous work

[22]. For the undoped graphene, exfoliation of the synthesized GO was carried out in a vertical furnace under inert atmosphere heating until 773 K (yielding GOE). For the doped graphene, nitrogen was introduced by solid-state reaction between GO and urea at 773 K [22,23], yielding GOE-u. For the terminology employed in this work for carbon materials referenced recommendations [24] have been taken into account.

6.2.2.1.2. Deposition of Cu and/or Pd metal nanoparticles on the carbon supports

All catalysts were prepared by the wetness impregnation technique using an aqueous solution of the metal precursors with the adequate concentration to incorporate a metal loading of 5 wt% to the supports. The metal precursors were $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) for copper catalysts and $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) for the palladium catalyst. A bimetallic catalyst, Cu-Pd/HSAG, was prepared by successive impregnation with the same Cu and Pd precursors as those employed in the synthesis of the monometallic catalysts, respectively, but the weight metal loading in this case was 5% for Cu and 1% for Pd. After impregnation, the samples were dried in air at 383 K overnight.

In the next step the catalysts were activated as follows. 100 mg of the impregnated catalysts were reduced employing 100 mL of a 50 mM NaBH_4 solution under stirring for 15 min at room temperature. Thereafter, they were filtered, washed with distilled water and finally dried in a vacuum oven at 323 K for 12 h. The nomenclature used is summarized in Table 1.

6.2.2.2. Catalysts characterization

Values of specific surface area (S_{BET}) of the supports were determined by N_2 adsorption-desorption isotherms at 77 K in an automatic volumetric adsorption apparatus (Micromeritics ASAP 2020). Prior to nitrogen adsorption, the samples

were outgassed for 5 h at 423 K. The nitrogen adsorption-desorption isotherms are available in the supplementary information (Figure S1).

Structural properties of the supports and the catalysts were determined by X-ray diffraction (XRD) at room temperature over the range $2\theta=10-90^\circ$ with a PW 3040/60 X'Pert Pro Röntgen diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) and the Bragg–Brentano $\theta/2\theta$ configuration. The system includes the ultrafast PW3015/20 X'Celerator detector and a secondary monochromator.

In order to obtain information on the morphological characteristics such as shape and size of metal crystallites on the different supports, the reduced catalysts were subjected to a detailed Transmission Electron Microscopy (TEM) study. TEM micrographs were obtained on a JEOL 2100F electron microscope operated at 200 kV and equipped with an Energy-Dispersive X-Ray detector (EDX). The samples were milled and suspended in ethanol by ultrasonic treatment and a drop of the fine suspension was placed on a carbon-coated nickel grid to be loaded into the microscope. When it was possible, the mean diameter (d) of metal particles was calculated based on a minimum of 150 particles. The Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) was done using a spot size of 1 nm.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed at Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP, Porto, Portugal) in a Kratos AXIS Ultra HSA spectrometer with VISION software for data acquisition using monochromatized $\text{Al K}\alpha$ radiation (1486.6 eV) operating at 15 kV (90 W) in FAT (Fixed Analyser Transmission) mode. The powdered samples were pressed into pellets prior to the XPS studies. All binding energies (BE) were referenced to the C 1s line at 284.6 eV. XPS technique was also used to study the chemical states of Cu and Pd in the catalysts. Spectra were analyzed with Casa XPS software by fitting after Shirley background correction. The relative concentrations and atomic ratios were determined from the integrated intensities of photoelectron lines corrected with the corresponding atomic sensitivity factor.

6.2.2.3. Catalytic reduction of 4-NP

The catalytic reduction of 4-nitrophenol (4-NP) to 4-aminophenol (4-AP) was carried out at room temperature, directly on a 3 mL quartz optical cell and monitored by UV-Vis. UV-Vis spectra were performed on an Agilent 8453 UV-Vis spectrometer with diode array detector in the range of 250-550 nm. The degradation of 4-NP was monitored by the decrease of the absorbance at $\lambda=400$ nm for nitrophenolate ion in basic media and development of a new band at $\lambda=300$ nm corresponding to the formation of 4-AP. A stock solution of the 4-nitrophenol was prepared (0.05 mM, 50 mL); 3 mL of this solution was transferred to the UV-Vis cell and the NaBH_4 was added (5.4 mg). Upon NaBH_4 addition, the band at $\lambda=400$ nm remained unaltered during 15 min and the reaction only started after the addition of the catalyst. The solid catalyst (1.5 mg for catalysts supported on HSAG and 0.5 mg for catalysts supported on the reduced graphene oxides) was added to the cuvette and the degradation reaction was controlled at 5 second intervals.

To test the reusability of all the catalysts, a scale up experiment with 50 mg of catalyst was carried out in a round bottom flask under stirring and maintaining the same ratio catalyst/4-NP as those in the cuvette experiments. In this case, the electronic spectra of the reaction mixtures were performed at different time intervals by withdrawing 3 mL aliquots from the reaction. After each catalytic cycle the reaction mixture was filtered and the catalyst was reused, without any further treatment, in a new cycle. This procedure was repeated up to ten times and at the end, the material was washed with deionized water and dried for further characterization. Furthermore, for those catalysts that showed high stability even beyond 10 cycles, some aging tests were performed after being used once and stored for 2 to 3 months.

Control experiments were performed with the carbon supports (HSAG, GOE and GOE-u) using the same catalytic reaction conditions. To ascertain the extension of adsorption capacity with the substrate on the carbon surfaces a test without NaBH_4 using the same catalytic reaction conditions was also performed. Some experiments to ensure there was no leaching with our catalysts were also carried

out. For this, after the reaction performed in the cuvette, the catalyst was separated from the solution by filtration and then a known quantity of substrate 4-NP was added again into that solution containing the NaBH_4 . The band at $\lambda=400$ nm corresponding to 4-NP remained unaltered during 30 min, indicating the absence or negligible content of leached metal in the solution after the first catalytic cycle.

6.2.3. Results and discussion

6.2.3.1. Catalysts characterization

6.2.3.1.1. Cu, Pd and Cu-Pd catalysts supported on HSAG

XRD technique was used to confirm the presence and structure of the metal nanoparticles on the HSAG support after the activation with NaBH_4 . In Figure 1 the XRD patterns of catalysts supported on HSAG are represented, together with the pattern of the support HSAG for comparative purposes.

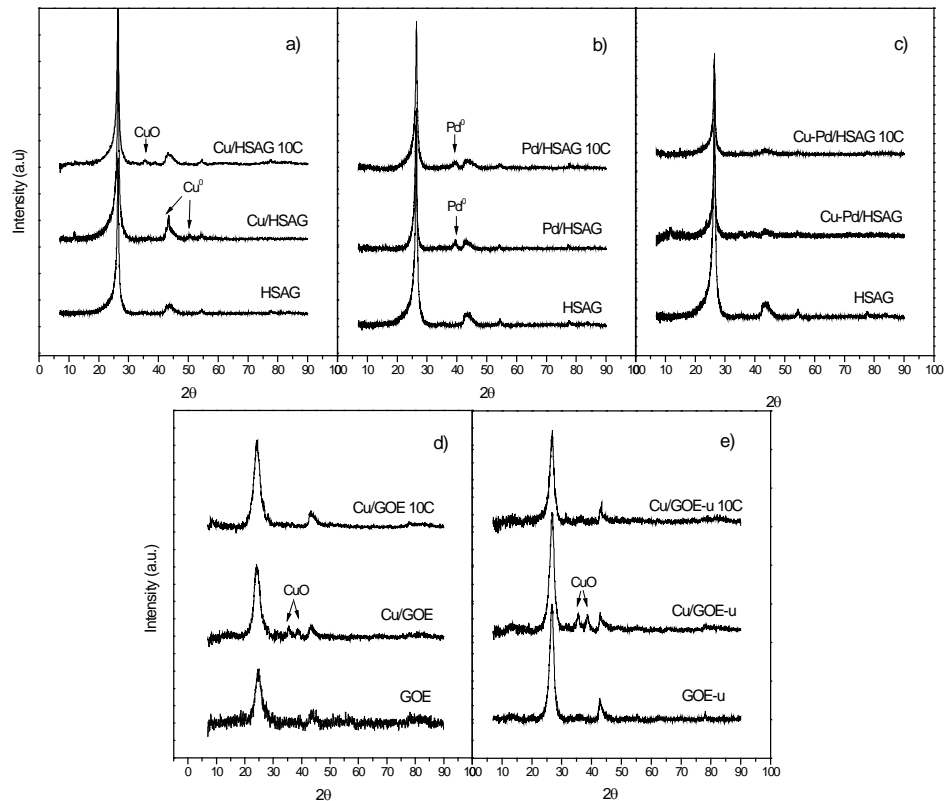


Figure 1. XRD patterns of a) Cu/HSAG, b) Pd/HSAG, c) Cu-Pd/HSAG, d) Cu/GOE and e) Cu/GOE-u.

In the XRD diffraction pattern of Cu/HSAG (Fig.1a), peaks associated to Cu⁰ monoclinic phase are detected (JCPDS card 04-0836). The primary characteristic peak of Cu⁰ at $2\theta = 43.3^\circ$ is underhand by the graphitic peak at $2\theta = 43^\circ$, so the secondary peak at $2\theta = 50.4^\circ$ was used to estimate Cu⁰ particle sizes applying Scherrer equation [25] (Table 1). For Pd/HSAG catalyst (Fig.1b), the characteristic peak at $2\theta = 39.6^\circ$ assigned as diffraction from (111) planes of face-centered cubic crystal lattice structure of Pd [26] appeared. In the XRD pattern of the bimetallic catalyst, Cu-Pd/HSAG (Fig.1c), no peaks associated to metal phases could be detected, which means that metal nanoparticles are highly dispersed on the surface, in the amorphous phase or below the detection limit of the XRD technique.

Table 1. Textural and structural properties of supports and catalysts.

SUPPORTS					CATALYSTS				
Sample	BET surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm) ^a	Peak position of (002) reflection (2 θ)	Average number of graphene layers ^b (XRD)	Sample	Cu or CuO average crystallite size (nm)		Pd average crystallite size (nm)	
						XRD	TEM	XRD	TEM
HSAG	490	6.9	26.5	41	Cu/HSAG	9.8 ^c	n.d.	-	-
					Pd/HSAG	-	-	5.2 ^e	2.6
					Cu-Pd/HSAG	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
GOE	353	8.1	24.8	11	Cu/GOE	8.9 ^d	2-5	-	-
GOE-u	14.1	11.9	25.6	18	Cu/GOE-u	10.5 ^d	3-10	-	-

^a BJH desorption average pore diameter. ^b Calculated from the width at half maximum of peak corresponding to graphite [32]. Crystallite size was calculated applying Scherrer formula to ^c Peak at $2\theta=50.4^\circ$ corresponding to Cu⁰, ^d Peak at $2\theta=35.6^\circ$ corresponding to CuO and ^e Peak at $2\theta=39.6^\circ$ corresponding to Pd⁰. n.d. denotes not detected or poorly defined particles so mean particle size could not be estimated.

TEM images of the catalysts supported on HSAG are shown in Figure 2. In the case of Pd/HSAG (Fig. 2a) very small particles are homogenously dispersed on the

support, with an average particle size of 2.6 nm (Table 1), mainly located at the edges of the graphite layers in HSAG. However, in Cu/HSAG (Fig. 2b) Cu nanoparticles are poorly defined, with practically no contrast with the support, caused probably by the oxidation of copper and the poor degree of crystallization of metallic particles induced by the reduction process at room temperature. This makes estimation of average particle size basically impossible and for this reason it has not been included in Table 1. Nevertheless, the EDX analysis (Figure S2a) confirmed the presence of Cu in this sample. A careful inspection of the TEM and STEM images (displayed in SI as Figure S3) reveals that the majority of the Cu aggregates are aligned, so their location on the graphite edges appear as favored. Regarding bimetallic catalyst (Fig. 2c), TEM images showed two types of species. The most defined and smallest particles correspond to Cu-Pd bimetallic, which was confirmed by EDX (Fig. S2b) analysis, while other barely defined particles corresponding to Cu nanoparticles are also present. This indicates that some Pd and Cu atoms are in close proximity in the smaller particles, though no formation of alloy can be confirmed as it was not detected by XRD. Indeed, the formation of alloy should not be expected considering the fact that the applied reduction treatment with NaBH_4 is performed at room temperature. On the other hand, larger Cu particles are revealed as segregated entities, as evidenced in other region of the EDX analysis (Fig. S2c).

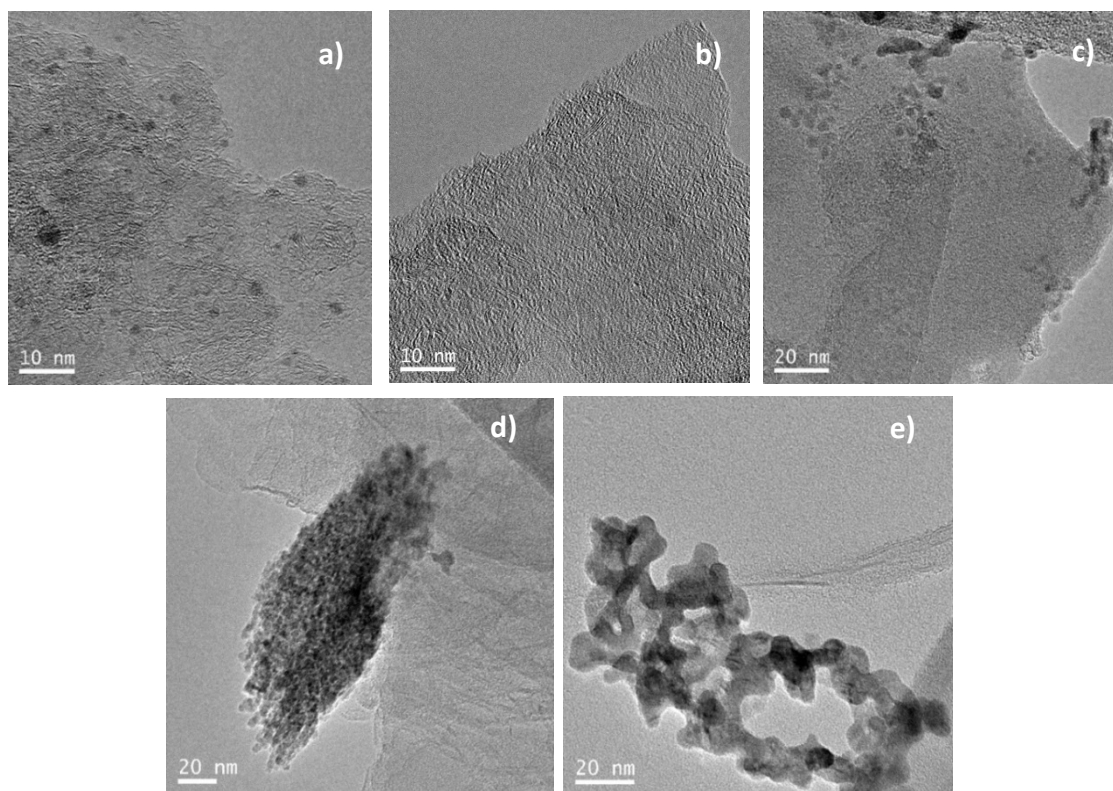


Figure 2. TEM images of a) Pd/HSAG, b) Cu/HSAG c) Cu-Pd/HSAG, d) Cu/GOE and e) Cu/GOE-u.

The catalyst surface composition and oxidation state of the copper and palladium catalysts were investigated by XPS and are represented in Figure 3. Related data is collected in Table 2.

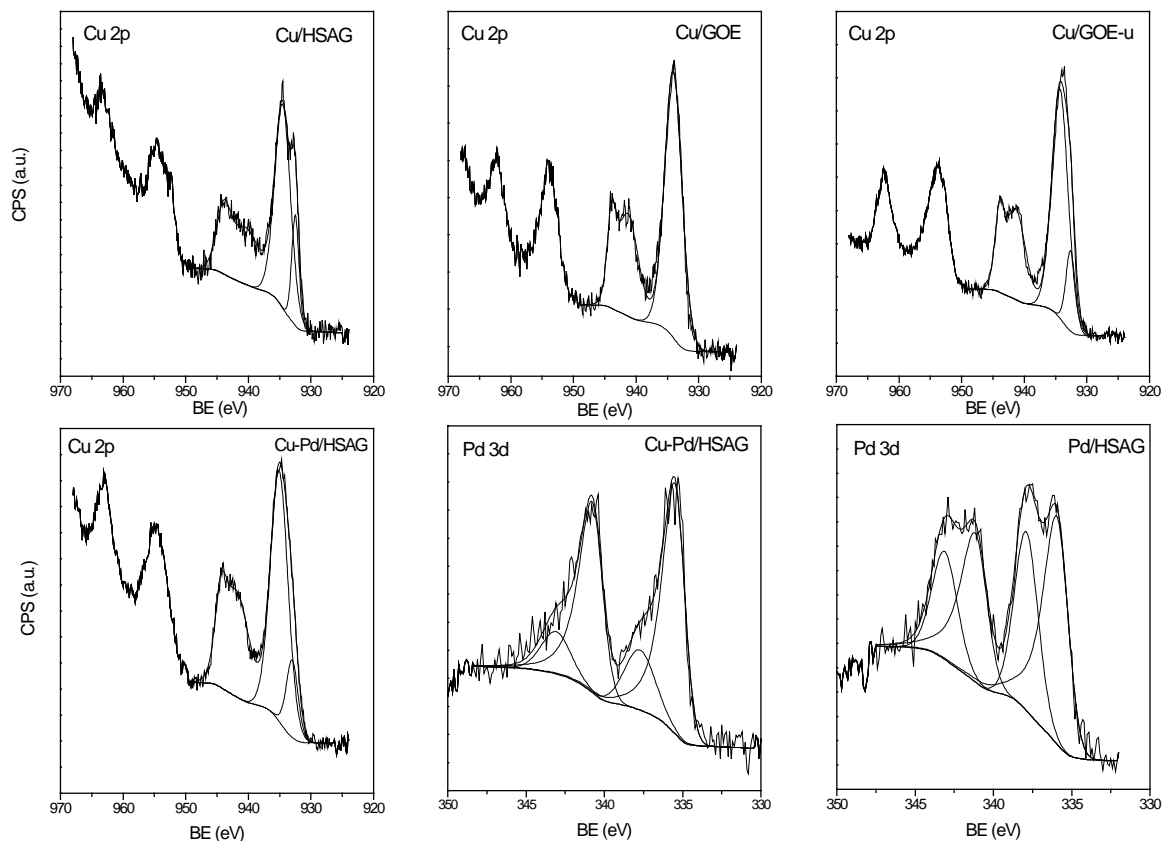


Figure 3. XPS spectra of Cu 2p and Pd 3d of the carbon supported catalysts.

Table 2. XPS results of the supports and the catalysts.

SUPPORTS			CATALYSTS				
Sample	O/C ratio	N (%)	Sample	Cu 2p _{3/2} (eV)		Pd 3d _{5/2} (eV)	
				Cu (II)	Cu(0)/Cu(I)	Pd(II)	Pd(0)
HSAG	0.070	-	Cu/HSAG	934.5	932.5	-	-
			Pd/HSAG	-	-	337.9	335.9
			Cu-Pd/HSAG	935.1	933.0	337.7	335.5
GOE	0.082	-	Cu/GOE	934.1	-	-	-
GOE-u	0.052	13.7	Cu/GOE-u	934.3	932.6	-	-

The XPS spectrum of Cu/HSAG showed the $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ doublets characteristic of copper. Also the shakeup satellite peaks of $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ appeared at 963.6 and 943.5 eV, respectively, which confirmed the existence of Cu(II) species [27]. The $2p_{3/2}$ peak was deconvoluted into two different contributions (Fig. 3) which can be attributed to Cu(II) species at 934.5 eV and Cu(0)/Cu(I) species at 932.5 eV. Taking into account that the XRD pattern of this catalyst indicated the presence of crystalline phase of Cu⁰ in the bulk material, the existence of Cu(II) species observed by XPS analysis could be due to partial re-oxidation on the surface of Cu during air contact.

The XPS spectrum of Pd 3d corresponding to Pd/HSAG is also shown in Fig. 3. The Pd 3d peak is resolved into $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$ doublets due to spin-orbital coupling. Each doublet is deconvoluted in two peaks associated to two different oxidation states of Pd. The Pd $3d_{5/2}$ doublet exhibited two contributions at BE = 335.9 and 337.9 eV (Table 2), assigned to Pd(0) and Pd(II), respectively [28]. It is interesting to note that for bimetallic catalyst, compared to the respective monometallic catalysts, Pd $3d_{5/2}$ binding energy shifted to lower values, while Cu $2p_{3/2}$ shifted to higher binding energy, which is related to the electronic interaction between Cu and Pd atomic orbitals. These results indicated that in the CuPd bimetallic catalyst both metals are in close proximity, which is in good agreement with other authors' observations [29] as well as with our EDX analysis. Also the relative percentage of Pd(0) to Pd(II) increased from 54 % in Pd/HSAG to 78% in Cu-Pd/HSAG. Concerning the metallic surface composition, it is interesting to note that Pd/Cu atomic ratio (0.22) at the surface is almost twice the estimated nominal values (0.12) hinting that some Pd nanoparticles could be deposited surrounding Cu nanoparticles.

6.2.3.1.2. Cu supported on graphene materials

The XRD patterns of graphene material supports together with the corresponding Cu catalysts are represented in Fig.1 (Fig. 1d and Fig. 1e). The position and width of the diffraction peaks of the graphene supports give insights on the crystallinity and exfoliation extent of these laminar materials. The XRD diffractogram of GOE displayed a low intensity characteristic peak at $2\theta = 24.8^\circ$

indexed to the (002) crystal face of graphite [30,31], while the intensity of this same peak is clearly higher in GOE-u. This indicates that the exfoliation of the corresponding starting GO by thermal treatment has been more effective in the case of GOE than that of GOE-u. This observation is in good agreement with the number of stacked graphene sheets estimated from the width at half-maximum of the (002) graphite diffraction peak [32] for these reduced graphene oxides (Table 1). This is also reflected in the BET surface areas measured for these supports as reported in Table 1 ($353 \text{ m}^2/\text{g}$ for GOE vs. $14.1 \text{ m}^2/\text{g}$ for GOE-u). The decrease of S_{BET} in N-doped graphenes with respect to undoped graphene caused by the larger aggregation of the graphene sheets have been previously reported by our group [22] and other authors [33] when N-precursors are used in the synthesis of functionalized graphenes. Concerning the corresponding Cu catalysts, two peaks associated to the monoclinic structure of CuO at 35.6° and 38.8° were present in both activated catalysts, Cu/GOE and Cu/GOE-u. The line broadening of peak at 35.6° was used to estimate average CuO particle size applying Scherrer formula and the results are reported in Table 1.

The TEM micrographs (Fig. 2d and 2e) show that in these Cu/graphene catalysts, most CuO nanoparticles are unevenly dispersed in the support, mainly constituted by clusters of small and amorphous particles. Analogously to the previous case of Cu/HSAG, the low contrast and poor definition of nanoparticles make the particles count for average size calculation an uphill task of very low stringency. Consequently, for these samples only a range of particles size has been estimated (Table 1). Bearing in mind the high measured error for the cited reasons, these mean particle sizes should be taken as semiquantitative values. Nevertheless, these images obtained by TEM analysis allowed us to visualize that CuO nanoparticles are slightly smaller in Cu/GOE than in Cu/GOE-u. This tendency is in agreement with the average crystallite size obtained applying Scherrer formula from the corresponding XRD patterns (Table 1), although the average crystallite sizes seem to be overestimated when applying Scherrer equation probably due to the presence of some CuO large crystallites. On the other side, it has been interestingly reported in literature that N-doped materials are excellent supports to

fix metallic nanoparticles with high dispersion because N atoms could act as anchoring sites [34]. However, it is worth noting that the sample Cu/GOE-u does not follow this tendency. Probably, the low surface area achieved by the synthesis procedure ($14.1 \text{ m}^2/\text{g}$) hinders the possible influence of N in this sample, and so slightly larger CuO particles are formed over this N-doped graphene material. Nevertheless, it should be noted that the specific surface of GOE-u is 25 times lower than GOE, and the mean particle size is not so different.

Table 2 collects the XPS data for the catalysts and reduced graphene oxide support. Concerning the supports, the oxygen/carbon ratio due to functional groups (carbonyl, carboxyl and hydroxide groups) of the starting GO (not shown) resulted to be 0.37. On viewing Table 2, one can observe that this ratio greatly decreased for the thermal treated samples and that this oxygen reduction was more effective for the urea treated sample (GOE-u). The surface atomic composition and oxidation state of copper were also investigated for Cu/graphene catalysts by XPS and represented in Fig. 3. The XPS spectrum of Cu/graphene showed the $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ doublets of copper as well as the characteristic shakeup satellite peak of Cu(II) species. In fact, in the case of Cu/GOE the only specie detected was Cu(II) at 934.1 eV while for Cu/GOE-u a small contribution of Cu(0)/Cu(I) was also detected apart from Cu(II). The presence of Cu(II) species determined by XPS is in good agreement with the XRD measurements which indicated the formation of CuO nanoparticles on these supports. Nonetheless, bearing in mind the high propensity of Cu to oxidation in contact with air, the precise copper oxidation state is quite difficult to determine under the actual reducing (NaBH_4) reaction conditions.

6.2.3.2. Catalytic degradation of 4-NP

6.2.3.2.1. Comparison among Cu, Pd and Cu-Pd catalysts supported on HSAG

The catalytic behavior of these samples was studied in the reduction of 4-NP to 4-AP in aqueous medium using NaBH_4 as a hydrogen generator. The 4-NP in water exhibits an electronic band at $\lambda = 313 \text{ nm}$, but after adding NaBH_4 the electronic band is shifted to $\lambda = 400 \text{ nm}$ (from light yellow to dark yellow) due to the

formation of the corresponding nitrophenolate anion. As shown in Figure 4, in the presence of the catalyst, upon the increase of the reaction time, the intensity of electronic band at $\lambda = 400$ nm owing to 4-nitrophenolate ion decreases and, at the same time, a new electronic band around $\lambda = 300$ nm appears due to the formation of 4-aminophenolate ion. The 4-NP reduction could also be confirmed by visual inspection since the intensity of the characteristic yellow color of 4-NP in the presence of NaBH_4 gradually decreases after the addition of the catalyst to the solution, indicating the reduction of 4-NP to 4-AP. Adsorption experiments of the substrate on the carbon surface of HSAG lead to a small decrease in the absorbance intensity of the nitrocompound (less than 15% in 60 s), but without the appearance of the electronic band assigned to 4-AP at around $\lambda = 300$ nm, indicating that the catalytic reduction of 4-NP did not occur in the absence of metal nanoparticles.

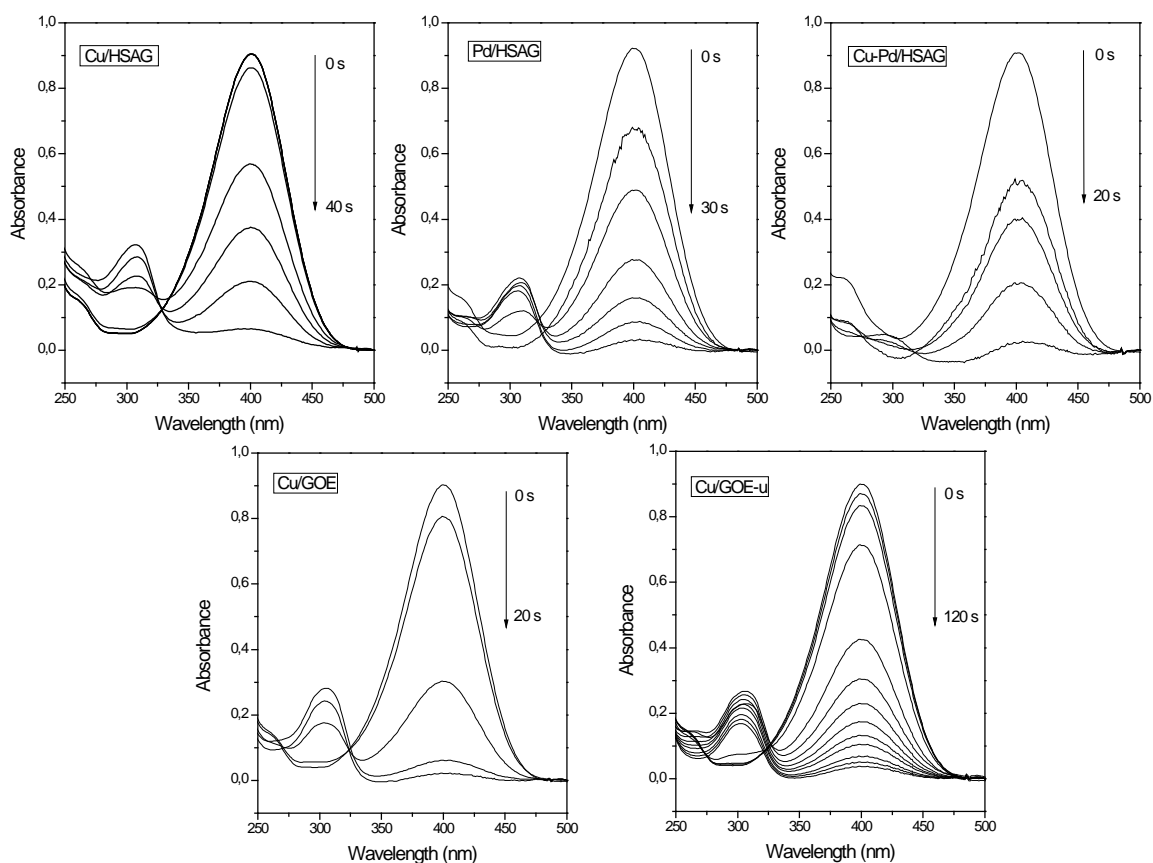


Figure 4. Time-dependent UV-Vis spectra of the reduction of 4-NP to 4-AP. Experimental conditions: aqueous solution of $[4\text{-NP}] = 0.05$ mM, $[\text{NaBH}_4] = 50$ mM, $[\text{catalyst}] = 0.5$ mg/mL in the case of Cu/HSAG, Pd/HSAG and Cu-Pd/HSAG and $[\text{catalyst}] = 0.17$ mg/mL for Cu/GOE and Cu/GOE-u.

Cu, Pd and Cu-Pd catalysts supported on HSAG showed excellent catalytic activity in the 4-NP reduction (Fig.4). The reaction was catalyzed by Cu/HSAG and Pd/HSAG reaching almost 100% of conversion within 40 and 30 seconds, respectively. For the reaction catalyzed by bimetallic Cu-Pd/HSAG, a conversion of 98% was achieved after only 20 seconds of reaction time.

The mechanism of the catalytic reaction can be explained in terms of the Langmuir–Hinshelwood model. NaBH_4 is ionized in water to offer BH_4^- , providing hydride anions that adsorb at the catalyst surface. These adsorbed hydride anions are transferred to the metal nanoparticles, and then react with 4-NP to yield 4-AP [13]. As NaBH_4 was in large excess compared to 4-NP, it is reasonable to assume that its concentration remains constant all through the reaction. In this context, the catalytic reduction process could be assumed to be a pseudo-first-order reaction [13], and therefore, the correlation between $\ln(C_t/C_0)$ and reaction time is linear (Figure 5). The absorbance at time t (A_t) and time $t = 0$ (A_0) are equivalent to the concentration at time t (C_t) and time $t = 0$ (C_0). The apparent rate constant, k_{app} , was calculated from the slope in Fig. 5 and the values are summarized in Table 3, together with the rate constant normalized per mmol of nominal metal content (K).

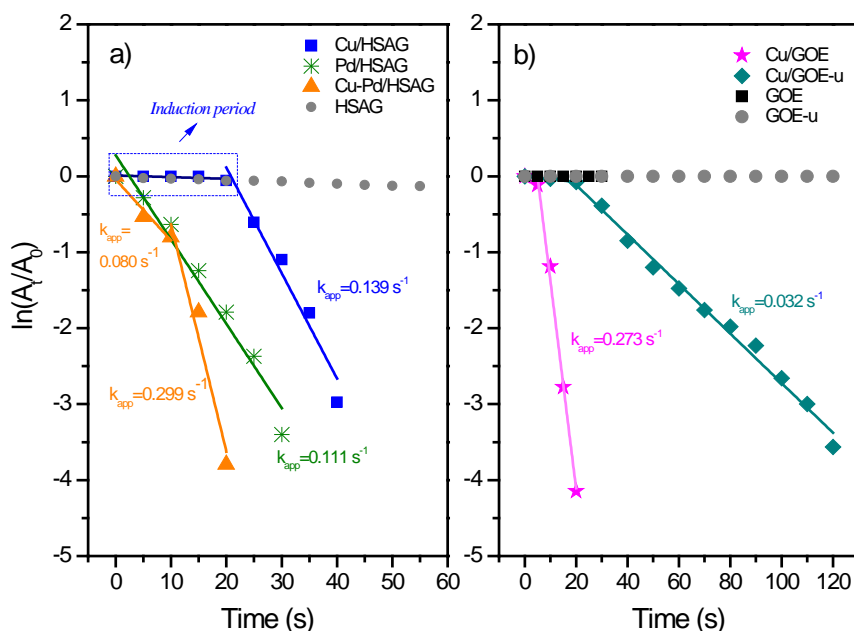


Figure 5. Pseudo-first order plots of 4-NP reduction. a) Cu, Pd and Cu-Pd catalysts supported on HSAG and b) Cu catalysts supported on graphene materials. For comparison reasons the plots corresponding to supports are also presented.

Table 3. Catalytic parameters for the 4-NP reduction catalyzed by Cu and Pd catalysts supported on carbon materials^a.

CATALYST	t^b (s)	t_i^c	k_{app}^d (s ⁻¹)	K^e (s ⁻¹ mmol ⁻¹)
Cu/HSAG	40	15	0.139 (R ² =0.955)	118
Pd/HSAG	30	0	0.111 (R ² =0.960)	150
Cu-Pd/HSAG	20	0	0.080 (R ² =0.932)	61.6
			0.299 (R ² =0.925)	230
Cu/GOE	20	5	0.273 (R ² =0.992)	690
Cu/GOE-u	120	20	0.032 (R ² =0.990)	81.4

^a Reactions performed with aqueous solution of [4-NP]=0.05 mM, [NaBH₄]=50 mM, [catalyst]=0.5 mg/mL for catalysts supported on HSAG and 0.17 mg/mL for catalysts supported on graphene. ^b Reaction time to achieve maximum 4-NP conversion to 4-AP. ^c Induction period. ^d k_{app} determined from the slope of $\ln(A_t/A_0) = -kt$ plots. ^e K was calculated as $K = k_{app}(s^{-1})/n_{metal}$ (mmol).

From this figure, it can be observed that upon the addition of the Cu/HSAG catalyst, a certain period of time, known as induction period, t_i , of 15 seconds, is required for the reduction reaction to start. Then the reaction becomes stationary, and it follows a first-order rate law. From the later linear part, the reaction rate constant k_{app} was taken. Similar plots have been found by a great number of other authors [35- 39]. Some researchers have studied the nature of this induction period for Au faceted metal particles and concluded that any limitation by diffusion can be ruled out (the diffusion and adsorption of the reactants, the desorption are fast compared to the reaction rate) [13,11]. The authors explained that t_i is a consequence of processes related to a dynamic restructuring (caused partially by the adsorbed substrate) of the surface necessary to render the metallic particles as an active catalyst. Although in other works this period is ascribed to the time needed for the NaBH₄ to eliminate surface oxides on the metal nanoparticles [40]. Interestingly, no induction period was observed for Pd/HSAG, while as far as the bimetallic catalyst Cu-Pd/HSAG is concerned, two reaction rates profiles were observed, with the reaction rate in the first 10 seconds being slower than that exhibited thereafter. It is worth mentioning this catalyst exhibited in the second

rate profile a K normalized per mmol of metal two times higher than that of Cu and 1.5 times superior to that of Pd/HSAG (Table 3). This fact indicates that the presence of the bimetallic catalyst results in a superior catalytic system, compared with both monometallic samples separately.

Recyclability

As heterogeneous catalysts, one important factor is their reusability. To evaluate this, catalysts were reused in 10 consecutive reaction cycles. As shown in Figure 6, Cu/HSAG, Pd/HSAG and Cu-Pd/HSAG preserved their catalytic performance without any loss of efficiency maintaining conversions of 100% within the same reaction time, indicating their high stability upon reuse.

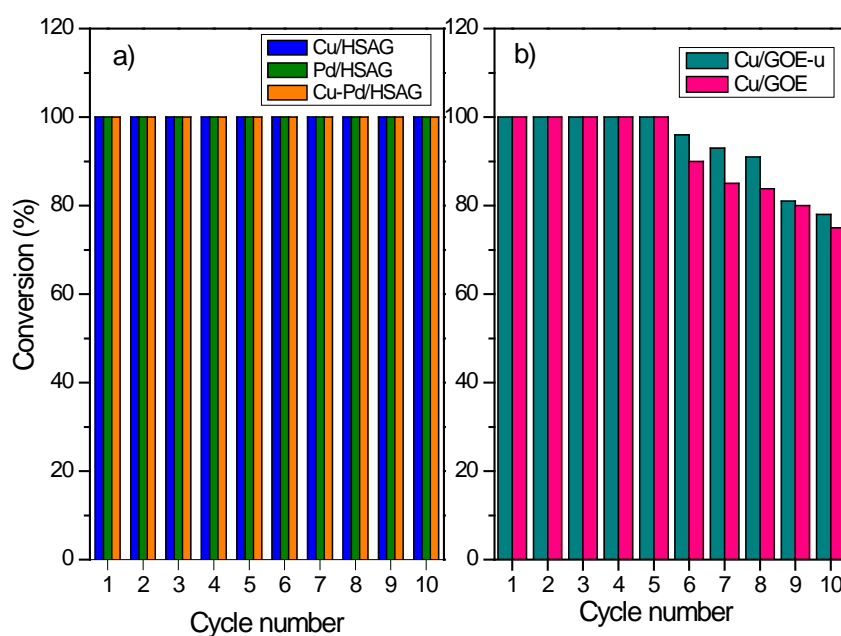


Figure 6. Recycling tests performed with a) Cu, Pd and Cu-Pd catalysts supported on HSAG and b) Cu catalysts supported on graphene materials.

After these consecutive catalytic cycles, the catalysts were characterized by XRD (Fig.1, the pattern corresponding to reused catalyst is labeled with the same name of the catalyst followed by "10C"). In the cases of Pd/HSAG and bimetallic Cu-Pd/HSAG the structural characteristics of both catalysts remained unaltered,

indicating their structure is preserved upon recycling and reuse. Concerning Cu/HSAG, after 10 reaction cycles, the peak associated to Cu^0 is now absent while a small peak associated to monoclinic phase of CuO at 35.5° is present, indicating the oxidation of copper nanoparticles after several reaction cycles. In order to discard leaching phenomenon due to oxidation of Cu, the precise metal content of the fresh catalyst, as well as after 10 cycles, was determined by thermogravimetric analysis, burning the carbon in flowing pure air (100 mL/min) at 1073 K and weighing then the residual product as CuO (Figure S4). It is worth highlighting that the metal loading remained practically constant upon reuse, with values very similar to the nominal one (in Cu/HSAG %Cu=4.93, and after cycles %Cu=4.83). The stability of these HSAG based catalysts was studied after being used and also after being stored for 1 or 2 months. No loss in activity was detected in any case; confirming the robustness of the HSAG supported catalysts after these aging studies. This extraordinary stability is related to the high metal-support interaction that stabilizes the particles at the edges of the graphite layers exposed in HSAG, as showed by STEM and previously observed with similar samples [22].

6.2.3.2.2. Cu supported on graphene materials

First of all, blank experiments using the supports GOE and GOE-u proved that they had no catalytic activity and the reduction only takes place in the presence of CuO nanoparticles. In Fig. 4 the time-dependent UV-Vis spectra of the reduction of 4-NP in presence of Cu/GOE and Cu/GOE-u are depicted. Both graphene supported catalysts were highly active in the 4-NP reduction, reaching the maximum substrate conversion (100%) after 20 seconds with Cu/GOE and 120 seconds in the case of Cu/GOE-u. Once more, an induction period in both Cu/graphene catalysts was observed previous to the reaction. Analogously to catalysts supported on HSAG, the apparent rate constant, k_{app} , was calculated from the slope in Fig.5 and the values are summarized in Table 3 together with the rate constant normalized per mmol of nominal metal content (K). It is worth mentioning that Cu/GOE is visibly a superior catalyst when compared to Cu/GOE-u, as well as to all other catalysts supported on HSAG studied in this work. This excellent efficiency

of Cu/GOE on this reduction reaction can be attributed to the special characteristics of the graphene as support. Results from literature recognize that graphene support contributes to the acceleration of the reaction via π - π interactions with 4-NP molecule, facilitating the transfer of electrons from BH_4^- to sp^2 hybridized nitro group of 4-NP [41-43]. It is interesting to note that the particle sizes estimated by Scherrer formula for Cu/HSAG ($d=9.8$ nm) and Cu/GOE ($d=8.9$ nm) are rather similar, whereas the normalized rate constant K of Cu/GOE is almost 6 times higher than that of Cu/HSAG (Table 3). From this observation, it can be assumed that the excellent catalytic activity of Cu/GOE is not only a result of the chemical properties of the active phase (copper species). In this catalyst graphene support not only acts as a metal nanoparticles carrier, but also it provides a unique support facilitating the interaction between the substrate and the support as well as easing the transference of electrons. Although this electron transfer ability is expected to be acting as well in HSAG due to its graphitic nature, it should be taken into account that HSAG is constituted by smaller crystallites which expose more edges; consequently the role of basal planes and π - π interactions would be less important than in large crystals [1]. Concerning comparison between both graphene material catalysts, the lower efficiency displayed by Cu/GOE-u compared to Cu/GOE-u makes us believe that nitrogen doping could have a negative influence on this catalytic reaction. It should be taken into account that the CuO average particle size in Cu/GOE-u it is not that different from that of Cu/GOE, whereas rate constant differs significantly. This negative effect in the catalytic activity caused by nitrogen doping in graphene materials has previously been observed with other reactions involving aromatic compounds [44].

Recyclability

Cu/GOE and Cu/GOE-u displayed high stability during the first five cycles and then a loss in activity occurred in both cases (Fig. 6). With the aim to identify the causes of this deactivation, possible structural changes of the catalysts after the cycles were analyzed by XRD and represented in Fig. 1. It should be noted that no reflection peaks associated to copper were detected in the XRD diffractograms in both cases, which indicated that copper is now in amorphous phase or its content

has decreased to an extent below the detection limit of the apparatus. Consequently the metal surface content was determined by XPS and the results indicated a decrease in the Cu surface atomic content from 1.03% to 0.13% after 10 cycles in the case of Cu/GOE and from 2.03 to 0.75% in Cu/GOE-u. These results point out to Cu leaching after several uses, in spite of the leaching studies described in the experimental section indicating null or negligible release of metal content to the solution after the first use of the catalyst. One possible reason for copper leaching is the oxidation of the metallic active sites. It should be taken into account that the small particle size of Cu supported on graphene materials facilitates the higher degree of oxidation in contact with air, as revealed by XRD pattern and XPS studies, which confirmed that in these catalysts copper was present mainly as CuO. Another cause which could explain the leaching of copper is its poor interaction with the support for these graphene materials, as shown in TEM images, where although very small CuO nanoparticles are present in these samples, they are forming agglomerations and heterogeneously distributed on the graphene layers.

In Table S1 the comparative O/C ratios obtained from the XPS spectra corresponding to the support materials and the catalysts after reduction treatment and after reaction utilization are summarized. In general, it is observed that the oxygen content is slightly modified during different processes. We can interpret that this oxygen content is mainly due to residual surface groups, located away from the metallic surface active sites. Apart from this, the possible formation of CuO species, after exposition to air, in the Cu samples could also affect the overall O/C ratio.

6.2.3.2.3. Comparison of present catalytic performance with reported results

Since the rate constant of the reaction (or time employed to get reduced 4-NP) is correlated to the concentration of 4-NP and NaBH₄ and obviously to the amount of catalyst employed, the comparison of the results obtained in the present work with those reported in the literature is not straightforward. Nevertheless, the results obtained in this work are benchmarked with reported works employing the most similar conditions (Table 4). For more details on conditions see Table S2,

where more parameters detailed in the papers are included while others have been calculated.

Table 4. Catalytic parameters in the reduction of 4-NP for different catalysts reported in literature.

Metal nanoparticle	Support	Time ^a (s)	Recyclability (number of cycles)	Ref.
Cu NPs	-	2700	Not stable	45
CuO nanoleaves	-	900	Not studied	46
Cu	Porous silicon	60	Not studied	47
Cu	Perlite	150	3	48
Cu	Cellulose nanofiber film	120	10	49
Cu	N-doped carbon nanofilm	120	5	50
Cu	Carbon composite microspheres (CCMs)	540	5	51
Cu	RGO	360	Not studied	52
CuO	RGO	20	5	53
Cu-Ni	RGO	90	5	52
Pd	Graphene	720	5	54
Pd	Co-Fe ₂ O ₄ -Graphene	420	5	55
Pd-Ni	B-SiO ₂ /RGO	120	5	56
Au	Mn@SiO ₂ -NH ₂	720	5	15
	Mn@SiO ₂ -SH	960		
Au	MWCNT-SH	600	6	57
	MWCNT-B	600	Not stable	
	MWCNT	3600	Not stable	
	Au NPs	420	-	
Au	Graphene hydrogel	720	Not studied	43
Ag-Co	RGO	45	5	42
Cu	HSAG	40	10	This work
Pd	HSAG	30	10	This work
Cu-Pd	HSAG	20	10	This work
CuO	GOE	20	5	This work

^a Reaction time to achieve maximum 4-NP conversion to 4-AP

The results from Table 4 clearly prove that the Cu-carbon nanocomposites prepared in this work are obviously superior catalytic systems in comparison with unsupported Cu particles [45,46] as well as Cu supported on porous silicon [47] and perlite [48]. Concerning other carbon supports reported in literature, it is interesting to note that with our copper catalysts the reaction time to reach 100% 4-NP conversion to 4-AP is lower than those described for Cu on cellulose nanofiber film [49], N-doped carbon nanofilm [50], carbon composite microspheres [51] and reduced graphene oxide [52]. The nanocomposite CuO/graphene reported by C. Sarkar and co-workers [53] exhibits a comparable catalytic performance to our catalysts Cu/HSAG and Cu/GOE. However, considering the high nominal metal loading employed in their work (calculated from the data given in the experimental section), the estimated normalized rate constant per mmol of metal obtained with their catalyst is still much lower than in our case (see Table S2). We believe that this improvement in the value of K obtained in the reduction of 4-NP with our catalysts is mainly thanks to the lower particle size achieved in our catalytic systems. Furthermore, the great stability displayed by Cu/HSAG even after 10 consecutive runs in comparison with CuO/graphene [53] which was reported to be stable up to five runs should be highlighted. As far as Pd/HSAG catalyst is concerned, the results found show the same tendency, as collected in Table 4 and Table S2: the rate constant obtained with this nanocomposite was much higher than those obtained in earlier reports for Pd supported on graphene based materials [54,55]. In general, with the synthesized catalysts the catalytic performance has noticeably been improved in comparison with previous results obtained with several noble metal as well as bimetallic catalysts supported on graphene materials or carbon nanotubes: Pd-Ni [56], Ag-Co [42], Cu-Ni [52], Au [43,57] as well as Au supported on silica [15].

We assign the exceptional catalytic behavior of the metal-graphitic materials reported in this work, on one hand, to the high surface area of the supports that leads to the high dispersion of metal nanoparticles. On the other hand, this great effectiveness is also related to the cooperation of the graphitic material to the catalytic activity by rapidly adsorbing NaBH_4 and 4-NP on the graphene layer near to the metal nanoparticles as well as facilitating the uptake of electrons by 4-NP.

Comparison with the literature data highlights that employing Cu and a high surface area graphite as support gives rise to a superior and stable catalytic system even surpassing the performance of Pd and other noble metals supported on traditional carbon materials.

6.2.4. Conclusions

In this work it has been evidently demonstrated that graphitic carbon supports are very suitable for the deposition of metals, exhibiting the resulting catalysts very small particle sizes. This can be achieved with the simple procedure of wetness impregnation and further activation using NaBH_4 as reducing agent at room temperature. Cu, Pd and Cu-Pd catalysts supported on HSAG displayed excellent catalytic activity for the reduction of 4-NP with remarkable high stability after several uses and aging. The catalytic response of Cu/HSAG in the reduction of 4-NP was similar to that exhibited by noble metal Pd. Moreover, Cu supported on undoped graphene material displayed even superior catalytic performance, favored by the larger availability of graphene to produce π - π interaction between 4-NP and GOE, in comparison with Cu/HSAG. However, Cu/GOE suffered deactivation, on the contrary to Cu/HSAG which was stable for up to 10 runs. The superior stability exhibited by HSAG supported materials is presumably due to higher stabilization of the metal nanoparticles strongly anchored on the edges of the small crystallites in HSAG, which prevents metal from leaching.

Summarizing, copper supported on the commercial HSAG has proven to be a highly active and recoverable catalyst for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol using NaBH_4 at very soft conditions. In general, the large surface area, the adsorption capacity and the electron transfer ability of the graphitic support in HSAG are the main reasons for the excellent performance here reported. Comparison of its catalytic behavior with the literature findings reveals that Cu/HSAG is perhaps the most active and stable copper based catalyst reported to date. All this findings suggest that the support represents a key aspect in designing superior and recoverable catalytic systems. The use of a high surface area graphite

as support enables the development of a catalyst as efficient and as stable as noble metal catalysts such as Pd.

Acknowledgments

We acknowledge financial support from the Spanish Government (projects CTQ2014-52956-C3-2-R and CTQ2014-52956-C3-3-R) and Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT)/MEC and FEDER under Program PT2020 (project UID/QUI/50006/2013). M.V. Morales gratefully acknowledges UNED for a predoctoral grant and M. Rocha thanks FCT for the grant SFRH/BD/52529/201.

6.2.5. Supporting Information

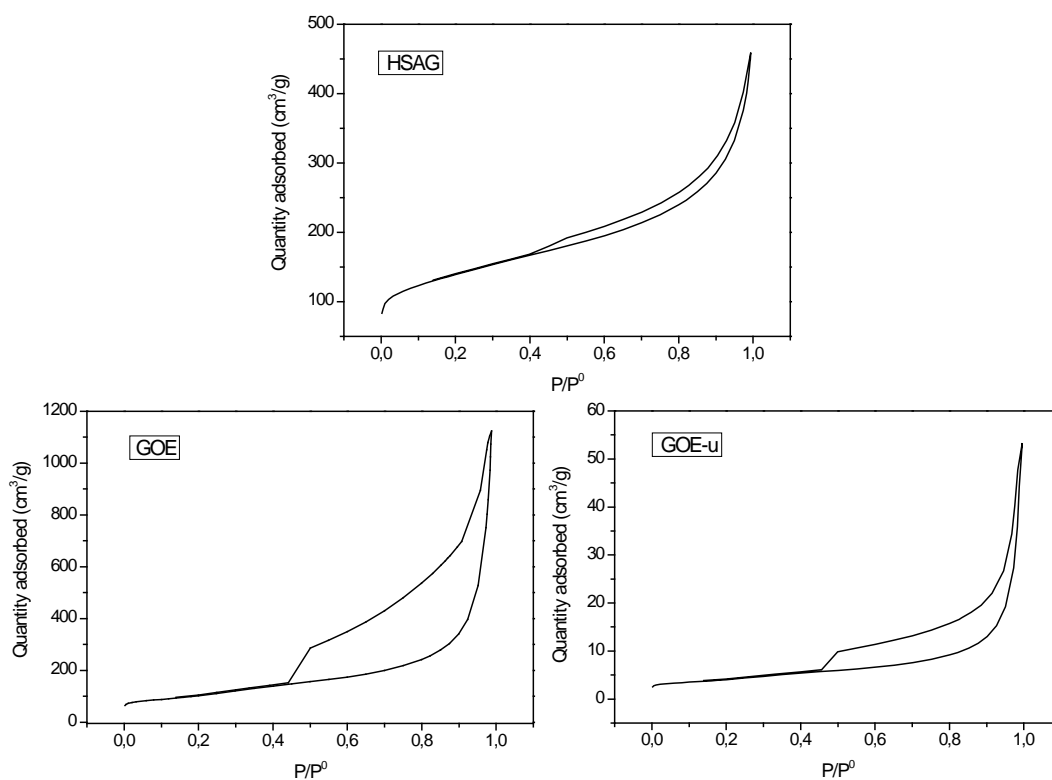


Figure S1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the graphitic carbon supports.

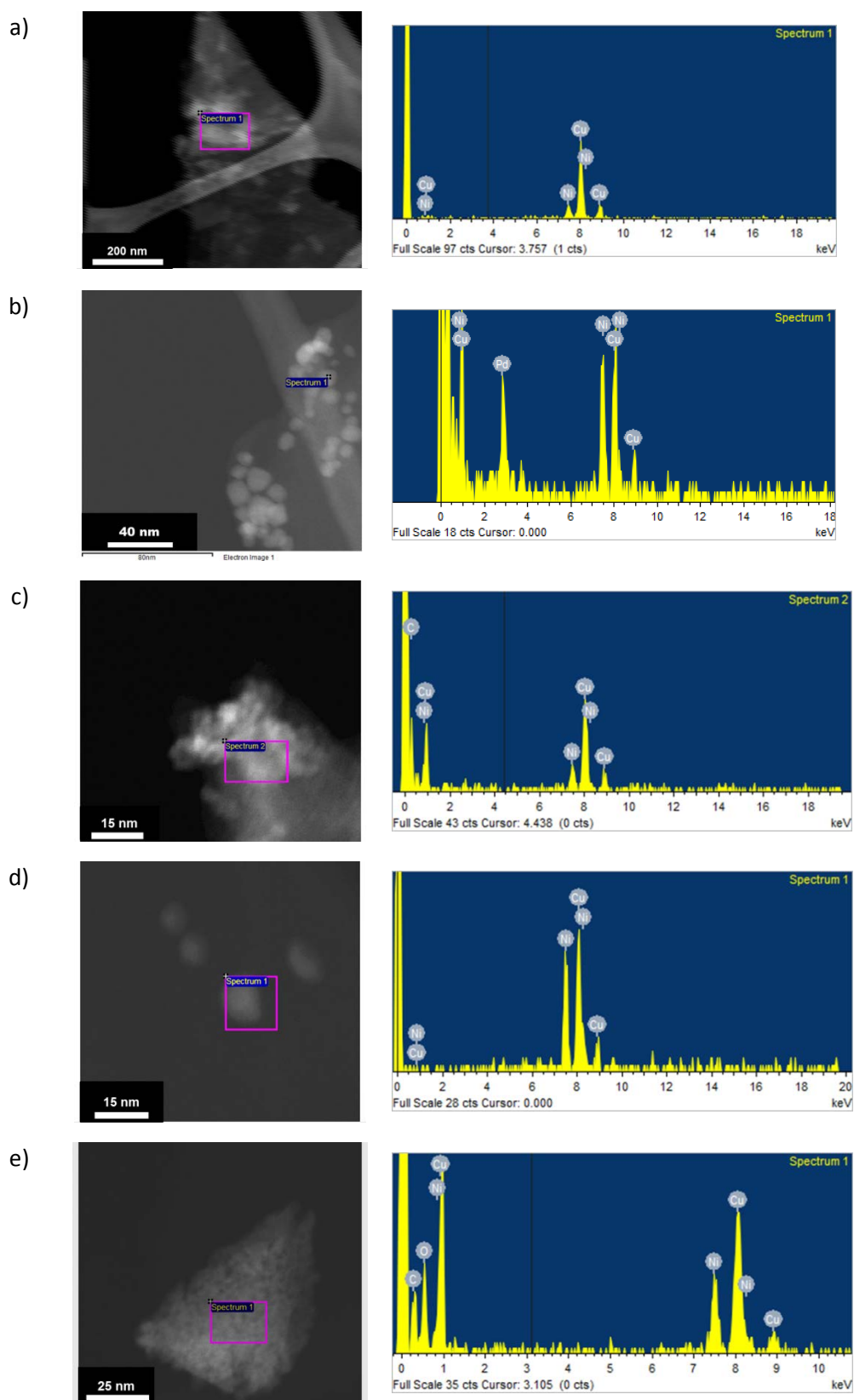


Figure S2. STEM images and corresponding EDX spectra of a) Cu/HSAG, b) Cu-Pd/HSAG (region where Cu and Pd are detected simultaneously) c) Cu-Pd/HSAG (region where only Cu is detected) d) Cu/GOE and e) Cu-GOE-u.

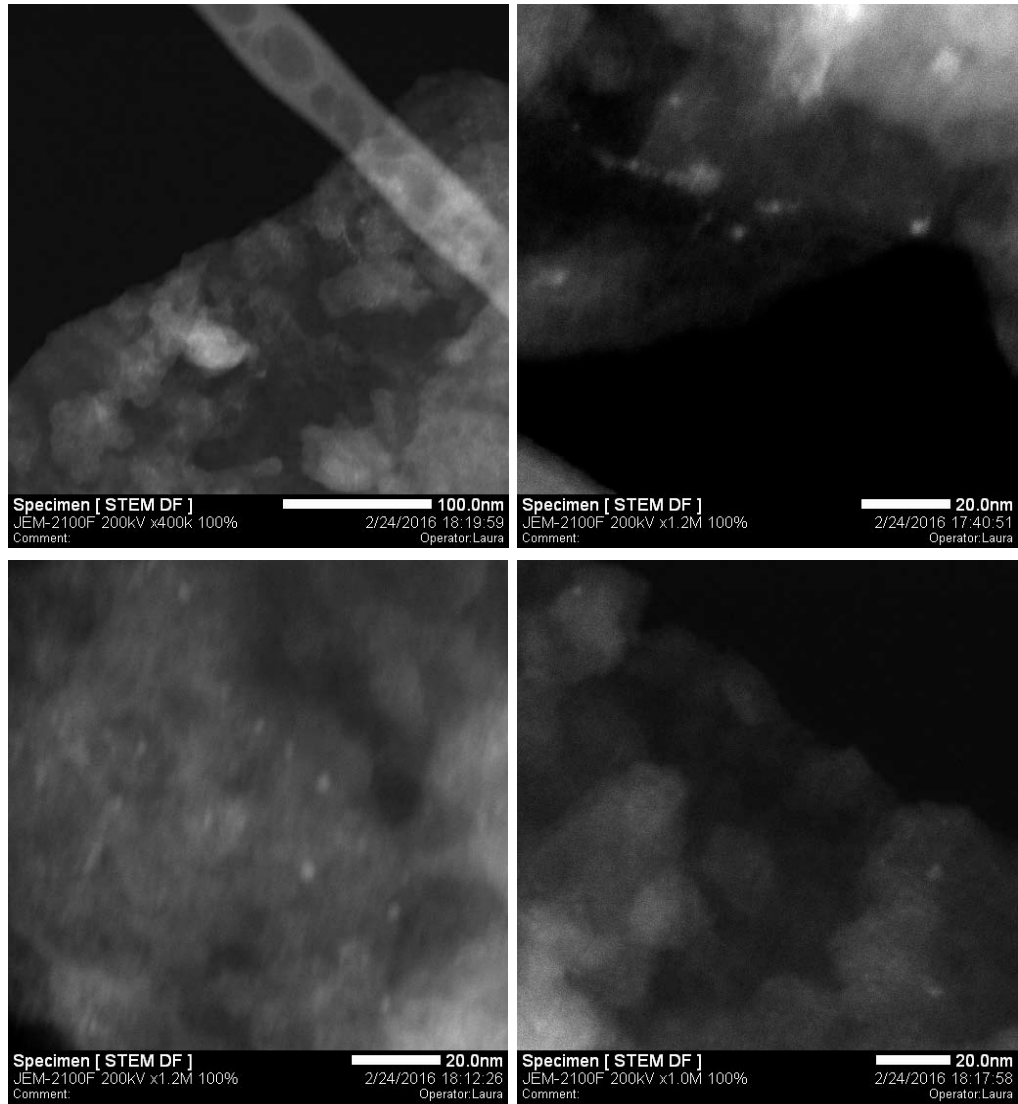


Figure S3. STEM images of Cu/HSAG.

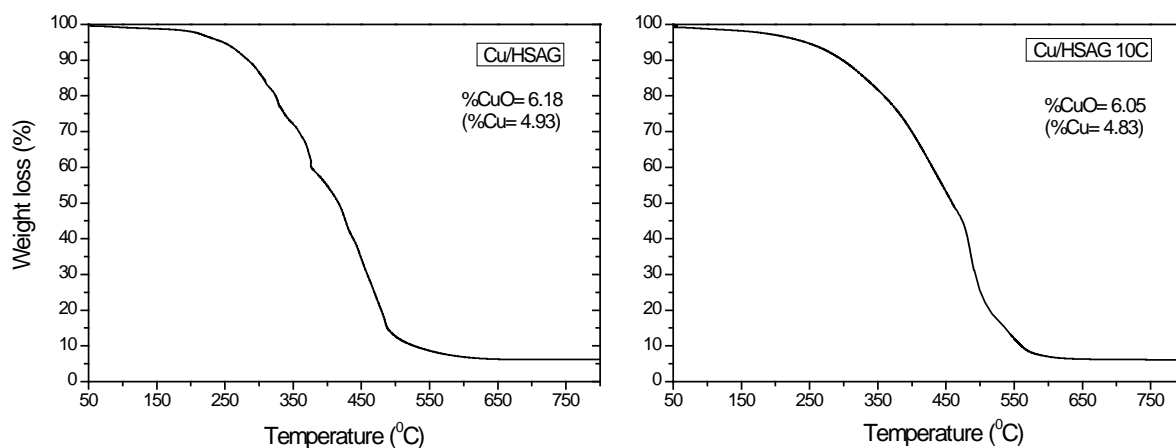


Figure S4. Thermogravimetric analysis of Cu/HSAG before and after being used for 10 consecutive catalytic cycles.

Table S1. O/C ratios obtained from XPS measurements.

SUPPORTS		CATALYSTS		
Sample	O/C ratio	Sample	O/C ratio	
			Before reaction	After 10 catalytic cycles
HSAG	0.070	Cu/HSAG	0.065	0.053
		Pd/HSAG	0.061	0.053
		Cu-Pd/HSAG	0.100	0.088
GOE	0.082	Cu/GOE	0.141	0.159
GOE-u	0.052	Cu/GOE-u	0.059	0.073

Table S2. Detailed catalytic parameters in the reduction of 4-NP for different catalysts reported in literature.

Metal nano-particle	Support	4-NP (mM)	NaBH ₄ (mM)	Catalyst (mg/mL)	k _{app} (s ⁻¹)	K (s ⁻¹ mmol ⁻¹)	Stability (number of cycles)	Ref.
Cu NPs	-	0.06	10	0.26	1.54 x10 ⁻³	-	Not stable	45
Cu nano-leaves	-	0.11	10	0.31	3.7x10 ⁻⁴	-	Not studied	46
Cu	Porous silicon	0.045	23.1 (KBH ₄)	0.25	-	-	Not studied	47
Cu	Perlite	1.25	125	0.2	0.027	-	3	48
Cu	Cellulose nanofiber film	0.036	13.2	-	0.024	-	10	49
Cu	N-doped carbon film	0.12	24	0.008	0.03	372	5	50
Cu	Carbon composite microspheres (CCMs)	0.16	6.7	0.5	5.8x10 ⁻³	-	5	51
Cu	RGO	0.05	175	2.5	0.05	-	Not studied	52
CuO	RGO	0.1	300	0.1	0.233	19.3	5	53
Cu-Ni	RGO	0.05	175	2.5	0.023	-	5	52
Pd	Graphene	0.10	10	0.5	2.35x10 ⁻³	50	5	54
Pd	Co-Fe ₂ O ₄ -Graphene	0.10	11	0.019	0.011	-	5	55
Pd-Ni	B-SiO ₂ /RGO	0.05	150	2.5	0.017	4.53	5	56
Au	Mn@SiO ₂ _NH ₂ Mn@SiO ₂ _SH	0.05	50	1	6.1·10 ⁻³ 6.6·10 ⁻³	102 13.8	5	15
Au	MWCNT_SH MWCNT_B MWCNT Au NPs	0.05	50	1	7.2·10 ⁻³ 6.88·10 ⁻³ 1.0·10 ⁻³ 9.38·10 ⁻³	4.38·10 ⁻³ 2.4·10 ⁻³ 8.35·10 ⁻³ 8.01·10 ⁻³	6 Not stable Not stable -	57
Au	Graphene hydrogel	0.1	100	0.033	3.17·10 ⁻³	0.141	Not studied	43
Ag-Co	RGO	0.06	175	2.5	-	-	5	42
Cu	HSAG	0.05	50	0.5	0.139	118	10	This work
Pd	HSAG	0.05	50	0.5	0.111	150	10	This work
Cu-Pd	HSAG	0.05	50	0.5	0.299	230	10	This work
CuO	GOE	0.05	50	0.17	0.273	690	5	This work

6.2.6. References

- [1] P. Serp, B. Machado. Nanostructured carbon materials for catalysis. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2015.
- [2] F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano. Carbon as catalyst support. In: P. Serp and J.L. Figueiredo, editors. Carbon materials for catalysis, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N.J, USA; 2008, p. 131-155.
- [3] F. Rodriguez-Reinoso. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. Carbon 36(3) (1998) 159-175.
- [4] M. R. Cuervo, E. Asedegbega-Nieto, E. Díaz, S. Ordóñez, A. Vega, A.B. Dongil et al. Modification of the adsorption properties of high surface area graphites by oxygen functional groups. Carbon 46 (2008) 2096-2106.
- [5] N. M. Julkapli, S. Bagheri. Graphene supported heterogeneous catalysts: an overview. Int. J. Hydrogen Energ. 40(2) (2015) 948-979.
- [6] P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, M. Ballauff. Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions. Chem. Soc. Rev. 41(17) (2012) 5577-5587.
- [7] G. Eichenbaum, M. Johnson, D. Kirkland, P. O'Neill, S. Stellar, J. Bielawne et. al. Assesment of the genotoxic and carcinogenic risks of p-nitrophenol when it is present as an impurity in a drug product. Regul. Toxicol. Pharmacol. 55(1) (2009) 33-42.
- [8] S. C. Mitchel, R.H. Waring. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [9] N. Pradhan, A. Pal, T. Pal. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. Colloid Surf. A 196 (2002) 247-257.
- [10] K. Esumi, K. Miyamoto, T. Yoshimura. Comparison of PAMAA-Au and PPI-Au nanocomposites and their catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol. J. Colloid. Interface Sci. 254(2) (2002) 402-405.
- [11] S. Wunder, Y. Lu, M. Albrecht, M. Ballauff. Catalytic activity of faceted gold nanoparticles studied by a model reaction: evidenced for substrate-induced surface restructuring. ACS Catal. 1(8) (2011) 908-916.

- [12] T. Aditya, A. Pal, T. Pal. Nitroarene reduction: a trusted model reaction to test nanoparticle catalysts. *Chem. Commun.* 51 (2015) 9410-9431.
- [13] P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang, D. Astruc. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold and other transition metal nanoparticles. *Coord. Chem. Rev.* 287 (2015) 114-136.
- [14] Y.C. Chang, D.H. Chen. Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst. *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 664-669.
- [15] M. Rocha, C. Fernandes, C. Pereira, S.L.H. Rebelo, M.F.R. Pereira, C. Freire. Gold-supported magnetically recyclable nanocatalysts: a sustainable solution for the reduction of 4-nitrophenol in water. *RSC Adv.* 5(7) (2015) 5131-5141.
- [16] P. Zhang, C. Shao, Z. Zhang, M. Zhang, J. Mu, Z. Guo et al. In situ assembly of well-dispersed Ag nanoparticles (Ag NPs) on electrospun carbon nanofibers (CNFs) for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Nanoscale* 3(8) (2011) 3357-3363.
- [17] Q. Wang, W. Jin, B. Liu, A. Dong, X. Gong, C. Li, et al. Hierarchical structure based on Pd(Au) nanoparticles grafted onto magnetite cores and double layered shells: enhanced activity for catalytic applications. *J. Mater. Chem. A* 1(41) (2013) 12732-12741.
- [18] S.K. Ghosh, M. Mandal, S. Kundu, S. Nath, T. Pal. Bimetallic Pt-Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitrocompounds by sodium borohydride in aqueous solution. *Appl. Catal. A* 268 (2004) 61-66.
- [19] R. Prucek, L. Kvitek, A. Panacek, L. Vancurova, J. Soukupova, D. Jancik et al. Polyacrylate-assisted synthesis of stable copper nanoparticles and copper (I) oxide nanocubes with high catalytic efficiency. *J. Mater. Chem.* 19(44) (2009) 8463-8469.
- [20] A.K. Patra, A. Dutta, A. Bhaumik. Cu nanorods and nanospheres and their excellent catalytic activity in chemoselective reduction of nitrobenzenes. *Catal. Commun.* 11 (2010) 651-655.
- [21] A.B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos. Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde: a comparison of the immobilization of Ru-phosphine complex on graphite oxide and on graphitic surfaces. *J. Catal.* 282 (2011) 299-309.

- [22] M.V. Morales, E. Asedegbega-Nieto, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz. Bioethanol dehydrogenation over copper supported on functionalized graphene materials and a high surface area graphite. *Carbon* 102 (2016) 426-436.
- [23] Z. Mou, X. Chen, Y. Du, X. Wang, P. Yang, S. Wang. Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea. *Appl. Surf. Sci.* 258(5) (2011) 1704-1710.
- [24] A. Bianco, H. M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar et al. All in the graphene family—A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon* 65 (2013) 1-6.
- [25] A.L. Patterson. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.* 56 (1939) 978-982.
- [26] R.A. Dar, L. Giri, S. P. Karna, A. K. Srivastava. Performance of palladium nanoparticle–graphene composite as an efficient electrode material for electrochemical double layer capacitors. *Electrochim. Acta* 196 (2016) 547-557.
- [27] J. Janas, J. Gurgul, R.P. Socha, S. Dzwigaj. Effect of Cu content on the catalytic activity of CuSiBEA zeolite in the SCR of NO by ethanol: Nature of the copper species. *Appl. Catal. B: Environ.* 91 (2009) 217-224.
- [28] B. Bachiller Baeza, J. Peña-Bahamonde, E. Castillejos-López, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos. Improved performance of carbon nanofiber-supported palladium particles in the selective 1,3-butadiene hydrogenation: Influence of carbon nanostructure, support functionalization treatment and metal precursor. *Catal. Today* 249 (2015) 63-71.
- [29] Y.S. Feng, J.J. Ma, Y.M. Kang, H.J. Xu. PdCu nanoparticles supported on graphene: an efficient and recyclable catalyst for reduction of nitroarenes. *Tetrahedron* 70(36) (2014) 6100-6105.
- [30] A.B. Dongil, L. Pastor-Pérez, J.L.G. Fierro, N. Escalona, A. Sepúlveda-Escribano. Synthesis of palladium nanoparticles over graphite oxide and carbon nanotubes by reduction in ethylene glycol and their catalytic performance on the chemoselective hydrogenation of para-chloronitrobenzene. *Appl. Catal. A: Gen.* 513 (2016) 89-97.

- [31] G. Wang, J.J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *J. Phys. Chem. C* 112(22) (2008) 8192-8195.
- [32] M. Coros, A.R. Biris, F. Pogacean, L.B. Tudoran, C. Neamtu, F. Watanabe et al. Influence of chemical oxidation upon the electro-catalytic properties of graphene–gold nanoparticle composite. *Electrochim. Acta* 91 (2013) 137–143.
- [33] R.P. Rocha, A.G. Gonçalves, L.M. Pastrana-Martínez, B.C. Bordoni, O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão et al. Nitrogen-doped graphene-based materials for advanced oxidation processes. *Catal. Today* 249(1) (2015) 192-198.
- [34] R.I. Jafri, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathereyan, S. Ramaprabhu. Nitrogen doped graphene prepared by hydrothermal and thermal solid state methods as catalyst supports for fuel cell. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 40 (12) (2015) 4337-4348.
- [35] Y. Xia, H. Xiao. Hierarchical gold microspheres catalyst: Simultaneous synthesis and immobilization. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 331 (2010) 35–39.
- [36] J. Zeng, Q. Zhang, J. Chen, Y. Xia. A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes and nanoparticles. *Nano Lett.* 10 (2010) 30–35.
- [37] R. Bhandari, M.R. Knecht. Effects of the material structure on the catalytic activity of peptide-templated Pd nanomaterials. *ACS Catal.* 1 (2011) 89–98.
- [38] H.L. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta, Q. Xu. Synergistic catalysis of Au@Ag core-shell nanoparticles stabilized on metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 1304–1306.
- [39] S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff. Kinetic analysis of catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles immobilized in spherical polyelectrolyte brushes. *J. Phys. Chem. C.* 114(19) (2010) 8814-8820.
- [40] M. Nemanashi, R. Meijboom. Synthesis and characterization of Cu, Ag, and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *J. Colloid. Interface Sci.* 389(1) (2013) 260-267.

- [41] R. Krishna, E. Titus, O. Okhay, J.C. Gil, J. Ventura, E.V. Ramana et al. Rapid electrochemical synthesis of hydrogenated graphene oxide using Ni nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 4054-4069.
- [42] R. Krishna, D. M. Fernandes, C. Dias, J. Ventura, E. V. Ramana, C. Freire et al. Novel synthesis of Ag@Co/RGO nanocomposite and its high catalytic activity towards hydrogenation of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Int. J. Hydrogen Ener.* 40(14) (2015) 4996-5005.
- [43] J. Li, C. Liu, Y. Liu. Au/graphene hydrogel: synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *J. Mater. Chem.* 22(17) (2012) 8426-8430.
- [44] S. Frindy, A.E. Kadib, M. Lahcini, A. Primo, H. García. Isotropic and oriented copper nanoparticles supported on graphene as aniline guanylation catalysts. *ACS Catal.* 6(6) (2016) 3836-3869.
- [45] P. Deka, R.C. Deka, P. Bharali. In situ generated copper nanoparticle catalyzed reduction of 4-nitrophenol. *New J. Chem.* 38(4) (2014) 1789-1793.
- [46] A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman. Green synthesis of 2D CuO nanoleaves (NLs) and its application for the reduction of p-nitrophenol. *Matt. Lett.* 161 (2015) 79-82.
- [47] M.Y.A. Halim, W.L. Tan, N.H.H.A. Bakar, M.A. Bakar. Surface characteristics and catalytic activity of copper deposited porous silicon powder. *Materials* 7(12) (2014) 7737-7751.
- [48] M. Nasrollahzadeh, S.M. Sajadi, A. Rostami-Vartooni, M. Bagherzadeh, R. Safari. Immobilization of copper nanoparticles on perlite: Green synthesis, characterization and catalytic activity on aqueous reduction of 4-nitrophenol. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 400 (2015) 22-30.
- [49] R. Bendi, T. Imae. Renewable catalyst with Cu nanoparticles embedded into cellulose nanofiber film. *RSC Adv.* 3(37) (2013) 16279-16282.
- [50] L. Chen, H. Wang, C. Liu, X. Liu, S. Xing. One-pot achieving well-dispersed copper nanoparticles on N-doped carbon films. *J. Alloys Compd.* 656 (2016) 622-627.

- [51] X. Cheng, A. Fu, H. Li, Y. Wang, P. Guo, J. Liu et al. Sustainable preparation of copper particles decorated carbon microspheres and studies on their bacterial activity and catalytic properties. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 3(10) (2015) 2414-2422.
- [52] R. Krishna, D.M. Fernandes, J. Ventura, C. Freire, E. Titus. Novel synthesis of highly catalytic active Cu@Ni/RGO nanocomposite for efficient hydrogenation of 4-nitrophenol organic pollutant. *Int. J. hydrogen Energ.* 41(27) (2016) 11608-11615.
- [53] C. Sarkar, S. K. Dolui. Synthesis of copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite and its enhanced catalytic activity towards reduction of 4-nitrophenol. *RSC Adv.* 5(75) (2015) 60763-60769.
- [54] Z. Wang, C. Xu, G. GaO, X. Li. Facile synthesis of well-dispersed Pd-graphene nano hybrids and their catalytic properties in 4-nitrophenol reduction. *RSC Adv.* 4(26) (2014) 13644-13651.
- [55] X. Lu, L. Yang, X. Bian, D. Chao, C. Wang. Rapid, microwave-assisted, and one-pot synthesis of magnetic palladium-CoFe₂O₄-graphene composite nanosheets and their applications as recyclable catalysts. *Part. Part. Syst. Charact.* 31(2) (2014) 245-251.
- [56] R. Krishna, D.M. Fernandes, V.F. Domingos, E.S. Ribeiro, J.C. Gil, C. Dias et al. Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol using novel Pd@Ni₃B-SiO₂/RGO nanocomposite: enhanced hydrogen spillover and high catalytic performance. *RSC Adv.* 5(74) (2015) 60658-60666.
- [57] C. Fernandes, C. Pereira, A. Guedes, S.L.H. Rebelo, C. Freire. Gold nanoparticles decorated on Bingel-thiol functionalized multiwall carbon nanotubes as an efficient and robust catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 486 (2014) 150-158.

Capítulo 7

Conclusiones generales

Contenido del capítulo

7.1. Conclusiones generales.....285

7.2. General conclusions.....289

7.1. Conclusiones generales

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en el diseño, síntesis y caracterización de nuevos nanomateriales para su aplicación en la transformación selectiva de bioetanol, un derivado de la biomasa, en productos de interés aplicado: acetaldehído y 1-butanol. Asimismo, se ha encontrado una exitosa aplicación adicional para algunos de estos catalizadores en la reacción de reducción de 4-nitrofenol, un contaminante presente en aguas residuales.

El detallado análisis del comportamiento catalítico de los diferentes nanomateriales en sus respectivas reacciones, junto con la exhaustiva caracterización aplicada a los mismos, así como la comparativa con los resultados encontrados en bibliografía, nos ha permitido llegar a las siguientes conclusiones generales.

Conclusiones derivadas del estudio de la deshidrogenación catalítica de bioetanol:

- Los diferentes métodos empleados en la preparación de nanoestructuras de ZnO dieron lugar a distintas morfologías, con diferentes relaciones de caras expuestas, que a su vez presentaban una química superficial diferente con respecto al tipo de grupos hidroxilo, como indicaron los resultados de caracterización obtenidos por XRD, SEM y DRIFTS.
- Se encontró que la reacción de descomposición de etanol era sensible a la estructura superficial: las superficies polares resultaron ser más selectivas que las no polares hacia los productos minoritarios, etileno y productos de condensación. Esto se explica por la presencia de un tipo particular de hidroxilo de carácter ácido localizado en los planos basales de la estructura wurtzita del óxido de zinc.
- Minimizar la superficie basal expuesta así como controlar las propiedades ácido-base en materiales de ZnO son aspectos clave para la optimización de la deshidrogenación de etanol a acetaldehído.

- La cantidad y tipo de N introducido en la estructura gráfica depende del procedimiento de síntesis empleado (fuente de nitrógeno; amoníaco o urea), la temperatura de tratamiento y el tamaño de partícula del grafito de partida.
- La caracterización aplicada a los óxidos de grafeno reducidos mediante espectroscopía Raman, XRD y adsorción física de N₂, reveló que la incorporación de átomos de N en las láminas de grafeno causa un mayor grado de desorden, así como cambios estructurales y texturales –menor grado de exfoliación y por tanto, menor S_{BET}– con respecto a los no dopados.
- Las mayores actividades hacia acetaldehído obtenidas con los grafenos dopados con N con respecto a los no dopados indican que la incorporación de estas funcionalidades les confieren propiedades básicas. De todas las muestras dopadas, con 100GORE-a se obtuvieron los mejores resultados debido a la combinación de dos parámetros: el grado de exfoliación y la cantidad de nitrógeno incorporada.
- La aplicación de materiales de grafeno dopados con N como catalizadores en la deshidrogenación de etanol está limitada por las altas temperaturas requeridas por las funcionalidades de N para activar la molécula de etanol (>673 K).
- Se ha comprobado que el cobre soportado en materiales gráficos representa un catalizador muy activo en la transformación selectiva de bioetanol en acetaldehído a temperaturas inusualmente bajas (a partir de 423 K).
- El tipo de soporte gráfico –grafito u óxido de grafeno reducido– juega un papel crucial durante la preparación de los catalizadores de cobre en relación al tamaño y morfología de las NPs de Cu. Con la excepción de Cu/GOE-u, el estudio llevado a cabo mediante TEM mostró que la mayoría de las NPs de Cu, principalmente localizadas en los bordes de los planos gráficos, presentaban una estructura aparentemente delgada y plana, indicativo de una elevada interacción metal-soporte.
- Esta alta interacción metal-soporte permitió explicar la elevada estabilidad exhibida por Cu/HSAG y Cu/grafeno en los test de estabilidad en condiciones isotermas, así como la mayor actividad catalítica presentada en la reacción de deshidrogenación en comparación con Cu/SiO₂.

- La presencia de N en las láminas de grafeno promovió una mayor dispersión del Cu en Cu/GORE-a, lo que sugiere que los átomos de N podrían actuar como puntos de anclaje para el crecimiento de las NPs. Esto explicaría la mayor actividad mostrada por este catalizador cuando se compara con Cu/GOE. Sin embargo, las bajas conversiones obtenidas con Cu/GOE-u sólo se pueden interpretar en términos de diferencias estructurales debido a la ausencia de interacción Cu-soporte en este material.
- El carácter hidrofóbico de HSAG y de los óxidos de grafeno reducidos evitaron la inhibición de la actividad catalítica así como la desactivación de estos catalizadores en los tests de estabilidad cuando el agua es co-alimentada con el etanol. Por el contrario, el agua causó una notada disminución en la actividad catalítica de Cu/SiO₂ así como su desactivación con el tiempo, lo que sugiere que el agua compite con el etanol por los centros activos en este catalizador.

Conclusiones derivadas del estudio de la condensación catalítica de bioetanol:

- El tipo de metal de transición (Pd o Cu) empleado como componente deshidrogenante/hidrogenante en los catalizadores bifuncionales, tuvo un impacto sustancial en la reacción de condensación de etanol a 1-butanol. Los catalizadores de Pd fueron más selectivos hacia 1-butanol mientras que los de Cu fueron bastante selectivos a 1,1-dietoxi etano.
- El precursor metálico utilizado también jugó un papel importante en la actividad de los catalizadores. El nitrato de Pd fue resultó ser el precursor más adecuado en términos de actividad y selectividad hacia 1-butanol, debido a la mayor dispersión metálica lograda empleando este precursor, como se observó por TEM.
- Asimismo, el tipo de soporte carbonoso tuvo una notable influencia en el comportamiento catalítico. El catalizador Pd Pd(N)/Mg-GOE mantuvo la fortaleza adecuada de centros básicos, medidos por quimisorción de CO₂, y presentó partículas de Pd más pequeñas en comparación con Pd(N)/Mg. La combinación de ambas variables dio como resultado una mayor selectividad al producto deseado 1-butanol.

- Por tanto, la dispersión metálica es un aspecto crítico a considerar en el diseño de catalizadores promovidos con metales de transición para su aplicación en la reacción de condensación de etanol a 1-butanol.

Conclusiones derivadas del estudio de la reducción de 4-nitrofenol:

- Los catalizadores de Cu y Pd soportados en HSAG exhibieron un comportamiento catalítico excelente en términos de actividad y estabilidad en la reacción de reducción de 4-NP. La respuesta catalítica de Cu/HSAG fue similar a la mostrada por el metal noble Pd.
- Esto indica que el tipo de soporte es un factor clave en el diseño de catalizadores heterogéneos superiores y reciclables. En general, la elevada superficie específica, la capacidad de adsorción y la habilidad para la transferencia de electrones del soporte gráfico son las principales razones que nos permiten explicar estos resultados.
- El Cu soportado en óxido de grafeno reducido exhibió incluso una actividad catalítica superior, favorecido por la mayor habilidad del grafeno para producir interacciones π - π entre 4-NP y el soporte, en comparación con Cu/HSAG.
- Sin embargo, Cu/HSAG mostró mayor estabilidad que Cu/GOE debido probablemente a la mayor estabilización de las NPs metálicas fuertemente ancladas en los bordes de los cristalitos de HSAG, lo que impide el lixiviado del metal tras los ciclos de reacción consecutivos.
- El estudio comparativo de los resultados obtenidos con aquellos recogidos en la bibliografía, en condiciones de reacción similares, reveló que Cu/HSAG es probablemente el catalizador más activo y estable reportado hasta la fecha.
- Estas últimas conclusiones expuestas, así como aquellas derivadas de las reacciones de valoración catalítica de bioetanol, prueban que los nuevos nanomateriales mesoporosos de carbón, como el óxido de grafeno reducido y el grafito de alta superficie, representan prometedores soportes de catalizadores con aplicación en reacciones de diversa índole: desde las de valorización de derivados de la biomasa así como aquellas que implican compuestos aromáticos.

7.2. General Conclusions

The present Doctoral Thesis has focused on the design, synthesis and characterization of new nanomaterials for the selective transformation of bioethanol, a biomass derivative, into added value chemicals: acetaldehyde and 1-butanol. Furthermore, an additional and successful application has been found for some of the designed catalysts in the reduction of 4-nitrophenol, a pollutant present in waste water.

The exhaustive analysis of the catalytic behavior of the different nanomaterials in their respective reactions, together with the extensive characterization of the materials as well as comparison with the literature findings, allowed us to arrive at the following general conclusions:

Conclusions concerning the bioethanol dehydrogenation reaction:

- The different methods employed for preparing ZnO nanostructures resulted in different morphologies, with distinct relation of exposed surfaces that at the same time presented a different surface chemistry concerning hydroxyl groups, as revealed by the characterization results derived from XRD, SEM and DRIFTS.
- A surface-structure-sensitivity phenomenon was found in the ethanol decomposition reaction: polar surfaces resulted to be more selective, than the nonpolar ones towards the minority products; ethylene and condensation products. This is explained due to the presence of a particular acidic hydroxyl group related to basal planes of the wurtzite structure of ZnO.
- Minimizing the polar surface extension as well as controlling the acid-basic properties in ZnO materials are key aspects for the optimization of the dehydrogenation performance leading to acetaldehyde.
- The quantity and the type of N introduced in the graphite structure was dependent on the synthesis procedure (nitrogen source: ammonia or urea), treatment temperature and original graphite particle size.

- Applied characterization by Raman spectroscopy, XRD and N₂ fisorption on the synthesized reduced graphene oxides, revealed that the incorporation of N atoms into the graphene layers caused a higher degree of disorder, as well as structural and textural changes –lower degree of exfoliation and hence, lower S_{BET}– with respect to the undoped ones.
- The higher activities towards acetaldehyde obtained with the N-doped graphenes in comparison with the undoped ones indicates that the incorporation of these functionalities provides basic properties. Of all the doped samples, 100GORE-a gave best results owing to the combination of two parameters: degree of graphene exfoliation and amount of N incorporated.
- The application of N-doped graphene materials as catalysts in the ethanol dehydrogenation is limited by the high temperatures required for nitrogen functionalities to activate the ethanol molecule (>673 K).
- Copper supported on graphitic carbon materials have proven to be highly active catalysts in the selective transformation of bioethanol into acetaldehyde at very low temperatures (starting from 423 K).
- The type of graphitic support –graphite or reduced graphene oxide– supports play a crucial role during the preparation of supported copper catalysts as refers to the size and morphology of Cu NPs. With the exception of Cu/GOE-u, the TEM study revealed that the majority of Cu NPs, mainly located at the edges of the graphene layers, apparently presented a thin flat structure, pointing out a high metal-carbon surface interaction.
- This high metal-support interaction also aided in explaining the high stability exhibited by Cu/HSAG and Cu/graphene under isothermal stability tests as well as their higher dehydrogenation catalytic activity in comparison with Cu/SiO₂.
- The presence of N in the graphene layers induced a higher Cu dispersion in Cu/GORE-a suggesting that N atoms act as anchoring sites for metallic NPs growth. This could explain the higher activity displayed by this catalyst when compared with Cu/GOE. However, the low conversions achieved with Cu/GOE-u can only be interpreted in terms of structural differences due to the absence of Cu-support interactions in this material.

- The hydrophobic character of HSAG and reduced GO prevented inhibition of activity and deactivation during isothermal reaction conditions when water is co-fed with ethanol. On the contrary, the presence of water caused a remarkable decrease in the catalytic activity of Cu/SiO₂ as well as in its deactivation with time, suggesting water competes with ethanol for the active sites.

Conclusions concerning the bioethanol condensation reaction:

- The type of transition metal (Pd or Cu) employed as dehydrogenating/hydrogenating component in the bifunctional catalysts, had a substantial impact on the condensation reaction of ethanol to 1-butanol. Palladium catalysts were the most selective towards 1-butanol while copper catalysts were quite selective to 1,1-diethoxy ethane.
- The use of different metal precursors played an important role on the activity of the catalysts. Palladium nitrate resulted to be the most suitable precursor in terms of activity and selectivity towards 1-butanol, likely due to the higher metal dispersion achieved using this metallic precursor as revealed by TEM.
- The type of carbon support also had a noteworthy influence on the catalytic performance. Catalyst Pd(N)/Mg-GOE preserved the strength of basic sites, measured by CO₂ chemisorption, and presented smaller particle sizes of palladium NPs in comparison with Pd(N)/Mg. The compromise between both parameters resulted in higher selectivity to the desired product 1-butanol.
- Metal dispersion has proven to be critical feature to be considered in the transition metal-promoted catalysts design for their application in the condensation reaction of ethanol to 1-butanol.

Conclusions concerning the catalytic reduction of 4-nitrophenol:

- Cu and Pd catalysts supported on HSAG displayed excellent catalytic performance in terms of activity and stability for the reduction of 4-NP. The

catalytic response of Cu/HSAG in the reduction of 4-NP was similar to that exhibited by the Pd noble metal.

- All these findings suggest that the support represents a key aspect in designing superior and recoverable catalytic systems. In general, the large surface area, the adsorption capacity and the electron transfer ability of the graphitic support are the main reasons for its excellent performance found for this reaction.
- Cu supported on reduced graphene oxide exhibited even superior catalytic performance, favored by the higher availability of graphene to produce π - π interaction between 4-NP and the support, in comparison with Cu/HSAG.
- However, Cu/HSAG showed higher stability than Cu/GOE, presumably due to higher stabilization of the metal nanoparticles strongly anchored on the edges of the crystallites in HSAG, which prevents metal from leaching.
- Comparison of its catalytic behavior with the literature findings, in similar reaction conditions, reveals that Cu/HSAG is perhaps the most active and stable copper based catalyst reported to date.
- These last exposed conclusions together with those attained in the catalytic bioethanol valorization reactions prove that new mesoporous carbon nanomaterials as reduced graphene oxide and high surface area graphite are promising heterogeneous catalytic supports that can find application in a wide range of reactions: from biomass derivatives valorization reactions to those involving aromatic compounds.

Anexos

Contenido del capítulo

I. Publicaciones presentadas en la Tesis Doctoral.....	297
II. Lista de símbolos, letras griegas y acrónimos.....	301
III. Índice de Figuras.....	304
IV. Índice de Tablas.....	309
V. Currículum Vitae.....	311

8.1. Publicaciones presentadas en la Tesis Doctoral



DOI: 10.1002/cssc.201500425

CHEMSUSCHEM
Full Papers

Role of Exposed Surfaces on Zinc Oxide Nanostructures in the Catalytic Ethanol Transformation

María V. Morales,^[a] Esther Asedegbega-Nieto,^[a] Ana Iglesias-Juez,^[b] Inmaculada Rodríguez-Ramos,^[b] and Antonio Guerrero-Ruiz^{*,[a]}

For a series of nanometric ZnO materials, the relationship between their morphological and surface functionalities and their catalytic properties in the selective decomposition of ethanol to yield acetaldehyde was explored. Six ZnO solids were prepared by a microemulsion-precipitation method and the thermal decomposition of different precursors and compared with a commercial sample. All these materials were characterized intensively by XRD and SEM to obtain their morphological specificities. Additionally, surface area determinations and IR spec-

troscopy were used to detect differences in the surface properties. The density of acid surface sites was determined quantitatively using an isopropanol dehydration test. Based on these characterization studies and on the results of the catalytic tests, it has been established that ZnO basal surfaces seem to be responsible for the production of ethylene as a minor product as well as for secondary reactions that yield acetyl acetate. Furthermore, one specific type of exposed hydroxyl groups appears to govern the surface catalytic properties.

Introduction

Chemical conversions over solids with acidic properties have received much attention compared to the small amount of data collected for basic catalysts. However, in recent years, there has been a renewed interest in heterogeneous catalysts that have exposed surfaces with basic properties because of their good performance in some reactions of biomass transformation,^[1] among others. Biomass and its derivatives provide some viable routes to alleviate the strong worldwide dependence on fossil fuels.^[2] One of the major products from biomass conversion is ethanol, a commodity chemical derived from the fermentation of sugarcane or energy-rich crops such as corn.^[3] Bioethanol can be the raw material to manufacture a number of chemical products.^[4] An important pathway for ethanol conversion is its dehydration over acid catalysts to yield ethylene, which has received much attention in the literature.^[5] However, less attention has been focused on ethanol dehydrogenation to acetaldehyde, which is favored on basic catalysts.^[6] Recently, acetaldehyde has been categorized as a promising ethanol derivative from a sustainable perspective.^[4] This chemical is an important intermediate in organic synthesis and is used as raw material for the production of acetic acid, acetic anhydride, ethyl acetate, butraldehyde, crotonaldehyde, pyridine, peracetic acid, vinyl acetate, and many other products.^[7] Besides, acetaldehyde obtained from ethanol can be a basic reactant

for subsequent condensation reactions to yield larger molecules such as 1-butanol^[8] or 1,3-butadiene.^[9] Industrially, acetaldehyde is mainly obtained by the direct catalytic oxidation of ethylene by the Wacker process, which produces chlorinated wastes and is energetically costly.^[10] Therefore, there is a need to develop new synthetic routes and improved heterogeneous catalysts for this process.

An alternative for solid catalysts that exhibit basic properties are those derived from ZnO, which is a promising candidate for ethanol catalytic valorization.^[11] ZnO materials have recently become the focus of many studies that address their use as heterogeneous catalysts for a variety of reactions. ZnO is an essential component of methanol synthesis catalysts^[12] and has been suggested as a suitable catalyst for water^[13] and sulfur hydride^[14] dissociations, for desulfurization processes,^[15] for the water gas shift reaction,^[16] for CO₂ activation processes,^[17] and for the conversion of maleic anhydride into 1,4-butanediol.^[18] However, ZnO, as a metal oxide semiconductor, has also received much attention because of its photocatalytic properties. For instance, some studies of its application as a photocatalyst in the degradation or in complete mineralization of environmental pollutants have been presented.^[19]

Pure ZnO materials crystallize in a wurtzite-type structure. Microcrystalline powder of ZnO is usually made up of hexagonal prisms, in which the (0001) and (000 $\bar{1}$) polar faces are located perpendicular to the *c* axis, and the nonpolar ones, (10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0), are parallel to the [0001] axis. These surfaces are created simultaneously if the crystal is cut along a basal plane (Scheme 1).^[20] Nonpolar surfaces, of which the (10 $\bar{1}$ 0) surface is the most studied, exhibit almost equivalent amounts of Zn and O atoms and do not need to compensate any surface dipole moment. In contrast, the polar Zn-terminated (0001) surface and the O-terminated (00 $\bar{0}$) surface can possess large

[a] M. V. Morales, Dr. E. Asedegbega-Nieto, Prof. A. Guerrero-Ruiz
Department Inorganic and Technical Chemistry
UNED, Facultad de Ciencias
Paseo Senda del Rey 9, 28040 Madrid (Spain)
E-mail: aguerrero@ccia.uned.es

[b] Dr. A. Iglesias-Juez, Prof. I. Rodríguez-Ramos
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
CSIC
C/Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid (Spain)



Contents lists available at ScienceDirect

Diamond & Related Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/diamondHigh nitrogen doped graphenes and their applicability as basic catalysts[☆]E. Asedegbega-Nieto^{a,*}, M. Perez-Cadenas^a, M.V. Morales^a, B. Bachiller-Baeza^{b,c}, E. Gallegos-Suarez^a, I. Rodriguez-Ramos^{b,c}, A. Guerrero-Ruiz^{a,c}^a Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Senda del Rey 9, 28040 Madrid, Spain^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain^c Unidad Asociada UNED-CSIC, Group of Design and Application of Heterogeneous Catalysts, Spain

ARTICLE INFO

Available online 8 February 2014

Keywords:

N-doped graphene
Ethanol dehydrogenation
Graphite particle size
Degree of exfoliation

ABSTRACT

N-doped and un-doped graphene samples were synthesized starting from natural graphite of different particle sizes (10, 100 and 200 mesh) by oxidation and further thermal treatment under ammonia and inert atmospheres, respectively. Samples were thoroughly characterized by TEM, XRD, Raman and XPS. The nature and quantity of nitrogen species introduced were dependent on starting materials, reduction atmosphere (NH₃ or inert) and temperature. All samples were employed as basic catalysts in the dehydrogenation reaction of ethanol. Acetaldehyde was the main product obtained owing to the basicity induced by the presence of N atoms in the graphene layers. Conversion increased with higher N at.% and lower number of stacked graphene sheets. Catalysts with highest ratio between both factors gave highest conversion values.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Graphene, the single atomic layer of graphites consisting of a mono-layer of carbon atoms arranged in a hexagonal honeycomb structure, has opened up a new era in various fields of application since its successful preparation [1] owing to its unique properties. Nevertheless, the modification of some properties can be advantageous. Various methods have been proposed to engineer the electronic structure of graphene. These which include preparing carbon sheets with different layers and graphene with and without defects by new and improved synthesis methods, chemical functionalization of graphene, and chemical doping [2]. This last involves the introduction of a heteroatom substituting a carbon atom in the graphitic structure. The presence of this foreign atom confers it, compared to pristine graphene, even superior qualities in several applications. Various examples can be found in the literature. For instance, hydrogen adsorption was enhanced by Si doping (10%) where its storage capacity was doubled with respect to the undoped samples [3]. Boron doped graphene has been used as electrode material for supercapacitors and these have proven superior results with respect to pristine graphene [4]. Other heteroatoms such as S and P have also been used in order to open the zero band gap of pristine graphene [5]. Chirality and thermal conductivity can be modified by low nitrogen doping [6]. N-graphene has also shown better performance in Li ion battery applications [7].

For the chemical doping of carbon based materials, nitrogen (N) substitution atoms are considered excellent candidates because of their comparable atomic size and strong valence bonds with carbon atoms. Various methods have been proposed depending on its use, amount and type of N groups required. These include: arc discharge (~1% N) [8], chemical vapor deposition (~2% N) [9], solvothermal reaction using various nitrogen precursors (8–10% N) [10,11], thermal annealing of GO with urea (~10% N) [12], and thermal annealing of GO with NH₃ (~7% N) [13].

Nitrogen doped carbon materials are suitable as basic catalysts or as catalysts support, owing to increase in electronic density derived from the electron pair of the nitrogen atoms. Various reactions have been studied in the literature where selectivity towards certain products was increased thanks to the presence of suitable nitrogen surface basic sites [14–17].

In our work we study the catalytic dehydrogenation of ethanol (reaction pathways shown in Fig. 1) which requires basic sites. Otherwise, the use of a catalyst with acidic character would yield ethylene. Ethylene serves as a monomer in the production of polyethylene [18,19] while acetaldehyde, produced by the basic catalysis, is a valuable raw material suitable for condensation reactions to give C4 products such as 1-butanol and 1,3-butadiene [20,21]. So far, most of the materials studied for this dehydrogenation reaction are based on alkaline-earth metal oxides [22], mixed oxides (Mg–Al, Mg–Fe) [23,24] and hydroxyapatites [25]. Very little has been published employing carbon based catalysts and it could be advantageous to use these hydrophobic materials favoring the interaction with the organic reactants and products and avoiding the participation of water (present in bioethanol or as by-product from ethanol dehydration) which could be a drawback in these reactions.

[☆] Presented at the International Conference on Diamond and Carbon Materials (DCM 2013), September 2–5, 2013, Riva del Garda, Italy.* Corresponding author. Tel.: +34 913 98 9546; fax: +34 913 98 6697.
E-mail address: easedegbega@ccia.uned.es (E. Asedegbega-Nieto).



Contents lists available at ScienceDirect

Carbon

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Bioethanol dehydrogenation over copper supported on functionalized graphene materials and a high surface area graphite

M.V. Morales^a, E. Asedegbega-Nieto^a, B. Bachiller-Baeza^b, A. Guerrero-Ruiz^{a,*}^a Departamento de Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Paseo Senda del Rey 9, 28040 Madrid, Spain^b Instituto de Catalisis y Petroquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 4 December 2015
 Received in revised form
 18 February 2016
 Accepted 27 February 2016
 Available online 27 February 2016

ABSTRACT

A high surface area graphite and three functionalized graphene materials (one undoped and two N-doped prepared by different methods) synthesized by thermal treatment of a graphitic oxide were used to support copper catalysts, which were comparatively evaluated in the bioethanol dehydrogenation reaction. The characterization of the carbon supports by nitrogen physisorption isotherms, X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) allowed us to establish differences in the structure and chemical nature of the surface properties generated by the different synthesis procedures. Furthermore, reduced copper catalysts were characterized by XRD, transmission electron microscopy to determine the Cu nanoparticle sizes and their morphologies and XPS to obtain information on the Cu surface species. It was found that catalytic properties depended on the nature of each support, because it induced significant differences on metal nanoparticles, i.e. modifications of structural properties, as consequence of specific metal-graphite or metal-graphene interactions. Comparative studies with copper supported on a commercial silica gel highlighted the application of these carbon supported Cu catalysts as a promising alternative in terms of activity, selectivity and stability for the dehydrogenation of bioethanol into acetaldehyde. Also these Cu/graphite or Cu/graphene materials displayed high stability even when water is co-fed with ethanol.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Biomass derivative compounds, often called molecular platforms, provide some viable routes to produce intermediated materials for the industry, alleviating the strong dependence of these chemicals on the depleting fossil fuels [1–3]. One of the major products of biomass conversion is bioethanol, a commodity chemical derived from the fermentation of grain/sugar crops (first generation) and from lignocellulosic residues (second generation) [4]. Bioethanol can be one of the future feedstock to manufacture a number of chemical products [5,6], as it has already been demonstrated by the start-up of a 200,000 metric ton ethylene from ethanol plant in Brazil [7]. Another pathway to convert bioethanol into valuable chemicals is dehydrogenation yielding acetaldehyde [8,9], which has recently been categorized as one of the promising ethanol derivatives from a sustainable perspective [5]. This chemical is an important intermediate in organic syntheses, which is

used as a raw material for the production of acetic acid, acetic anhydride, ethyl acetate, butyl aldehyde, crotonaldehyde, pyridine, peracetic acid, vinylacetate and many other products [10]. Besides, acetaldehyde obtained from ethanol can be an intermediate for subsequent condensation reactions yielding larger molecules such as 1-butanol [11,12] or 1,3-butadiene [13]. Industrially, acetaldehyde is mainly obtained by the direct catalytic oxidation of ethylene via the Wacker process, which produces chlorinated wastes and is energetically costly [14]. Therefore, there is a need to develop new routes of synthesis and improved heterogeneous catalysts for this process of direct transformation of bioethanol into acetaldehyde.

The dehydrogenation of alcohols to aldehydes or ketones is a well-known industrial process, and these reactions are primarily carried out on copper catalysts because of their high selectivity to the dehydrogenation product [15]. Specifically, ethanol dehydrogenation has widely been studied over copper catalysts [10,16–21] because it takes place in relatively mild conditions when compared to other catalysts used for this dehydrogenation reaction. However, the application of copper catalysts is usually limited by their rapid deactivation caused mainly from sintering due to the relatively low

* Corresponding author.
 E-mail address: aguerrero@ccia.uned.es (A. Guerrero-Ruiz).



Contents lists available at ScienceDirect

Carbon

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

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



M.V. Morales ^a, M. Rocha ^b, C. Freire ^b, E. Asedegbega-Nieto ^a, E. Gallegos-Suarez ^{a, c}, I. Rodríguez-Ramos ^c, A. Guerrero-Ruiz ^{a, *}

^a Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Senda del Rey 9, 28040, Madrid, Spain

^b REQUIMTE/LAQV, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 4169-007 Porto, Portugal

^c Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, C/ Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 June 2016

Received in revised form

8 September 2016

Accepted 29 September 2016

Available online 30 September 2016

ABSTRACT

In this work we report a simple procedure for synthesis of Cu and Pd catalysts supported on high surface area graphite (HSAG) by wetness impregnation technique, and further generation of metal nanoparticles using NaBH₄ as reducing agent. The catalysts have been tested in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, at room temperature, in presence of NaBH₄ as hydrogen source. Both Cu and Pd catalysts exhibited exceptionally high catalytic activity with the total degradation of 4-nitrophenol in less than 45 s. Taking into account that Cu is cheaper than Pd, we focused our investigation on studying the catalytic properties of Cu nanoparticles supported over two lab prepared graphene-materials (one N-doped and other undoped) and the commercial HSAG. The maximum catalytic activity was obtained with Cu supported on undoped graphene due to the combination of two parameters: small metal particle size and the unique properties of graphene generated by its electron transference ability. However, recyclability of both Cu/graphene-materials fell after 5 consecutive runs, while Cu/HSAG displayed high stability even after 10 cycles. In order to rationalize these findings, it is postulated that copper nanoparticles in Cu/HSAG are located at the edges of the graphite layers, where a stronger metal-support interaction takes place.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Among their many applications, carbon nanomaterials have received considerable attention over the last decades in several processes involving heterogeneous catalysis [1]. Their stability in different environments, inertness of the carbon surface, relatively large surface areas and the tunable porosity and surface chemistry are characteristics which make them very suitable for their use as catalyst support in many catalytic reactions [2,3]. Recently high surface area graphites (HSAG) and graphene-based materials are examples of carbon supports widely used for the dispersion of metal nanoparticles. HSAG are mechanically modified graphites, leading to disordered graphite layers of small particles sizes, resulting in a marked mesoporous character [4]. Furthermore, they

have unsaturated valences at the edges of the graphite layers leading to the formation of additional anchoring sites for the active phase [1]. Graphene is another carbon based nanomaterial that has been contemplated as a promising catalyst and catalyst support in recent years due to its exceptional properties [5]. Compared to other carbon materials, graphene is regarded as a more advantageous support substrate for attaching and growing metal nanoparticles due to its large surface area, excellent conductivity, mechanical strength, chemical stability and light weight. All these characteristics together with its possibility to interact with organic molecules through π -stacking interactions have originated graphene as the recent support main material in developing superior heterogeneous catalytic systems [5].

The reduction of 4-nitrophenol (4-NP) to 4-aminophenol (4-AP) is perhaps the most frequently used reaction to test the catalytic activity of metal nanoparticles in aqueous solution as it is considered a "model catalytic reaction" [6]. The chemical mechanism of such a reaction is well established yielding a single product from a

* Corresponding author.

E-mail address: aguerrero@ccia.uned.es (A. Guerrero-Ruiz).

I. Lista de símbolos, letras griegas y acrónimos

Lista de símbolos

A	Absorbancia
A_0	Absorbancia en el tiempo inicial ($t=0$)
A_t	Absorbancia a tiempo t
a.u.	Unidades arbitrarias
C_0	Concentración de reactivo en el tiempo inicial ($t=0$)
C_t	Concentración de reactivo a tiempo t
d	Diámetro de partícula
d_p	Diámetro de partícula de catalizador
d_r	Diámetro interno del reactor
E_a	Energía de activación
E_b	Energía de enlace
E_k	Energía cinética
$h\nu$	Energía del haz de rayos X monocromáticos
ΔH_r^0	Entalpía estándar de reacción
I	Intensidad
I_D	Intensidad del pico correspondiente a la banda D
I_G	Intensidad del pico correspondiente a la banda G
k_{app}	Constante de velocidad aparente
K	Constante de velocidad normalizada
L_{Lc}	Longitud del lecho de catalizador
m_{cat}	Masa de catalizador cargada al reactor
n_i	Número de moles del producto i
n_m	Capacidad de la monocapa
P_0	Presión de saturación de N_2 a 77 K
P_e	Presión de equilibrio del gas
Q_{EtOH}	Caudal molar de etanol
Q_{diff}	Calor diferencial de adsorción

R	Constante de los gases ideales
S_{BET}	Superficie específica BET
S_i	Selectividad hacia el producto i
t	Tiempo
T	Temperatura
W/F_{AO}	Tiempo espacial o tiempo de residencia
X_{EtOH}	Conversión de etanol

Lista de letras griegas

α	Parámetro auger modificado
β	Anchura del pico a media altura corregida por el factor instrumental
θ	Ángulo de incidencia
λ	Longitud de onda
$\tilde{\nu}$	Número de onda
φ	Función de trabajo del espectrómetro

Acrónimos

ABE	Fermentación bacteriana Acetona-Butanol-Etanol
AC	Activated carbon
BE	Binding energy
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barret-Joyner-Halenda
CB	Carbon black
CNT	Carbon nanotubes
CNF	Carbon nanofibers
CVD	Chemical vapor deposition
DEE	Dietyl éter
DFT	Density functional theory
DRIFTS	Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy
EDX	Energy dispersive X-ray analysis
FID	Flame ionization detector

FR	Factor de respuesta
FWHM	Full width at half maximum
G	Graphite
GO	Graphite oxide
HSAG	High surface area graphite
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MPV	Mecanismo Meerwein-Ponndorf-Verley
NP	Nanopartícula
RGO	Reduced graphene oxide
SEM	Scanning electron microscopy
STEM	Scanning transmission electron microscopy
STP	Standard temperature pressure
TCD	Thermal conductivity detector
TGA	Thermogravimetric analysis
UV-Vis	Ultraviolet-visible spectroscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction spectroscopy
4-NA	4-Aminophenol
4-NP	4-Nitrophenol

II. Índice de Figuras

Capítulo 1

Figura 1. Producción mundial de bioetanol entre los años 2007-2015. Fuente: Renewable Fuels Association (análisis de estimaciones públicas y privadas).....	11
Figura 2. Esquema de las diferentes alternativas de valorización del bioetanol en función del tipo de catálisis aplicada.....	14
Figura 3. Estructura cristalina del ZnO.....	30
Figura 4. Formas alotrópicas del carbón basadas en la hibridación sp^2	34
Figura 5. Estructura del grafito.....	35
Figura 6. Estructura del óxido grafítico.....	40
Figura 7. Ilustración esquemática de diferentes centros activos en la matriz de grafeno debido a la incorporación de heteroátomos.....	42
Figura 8. Tipos de funcionalidades de nitrógeno.....	43

Capítulo 3

Figura 1. Síntesis de óxido de grafeno reducido a partir de grafito.....	69
Figura 2. Ilustración esquemática del proceso de formación de grafeno dopado con N.....	71
Figura 3. Difracción de rayos X producida por un cristal.....	77
Figura 4. Representación esquemática del proceso físico implicado en la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	85
Figura 5. Reducción de 4-NP a 4-AP en presencia de un catalizador.....	91
Figura 6. Sistema experimental para el estudio de la reacción de deshidrogenación de etanol en fase gas.....	93
Figura 7. Sistema experimental para el estudio de la reacción de condensación de etanol en fase líquida.....	98

Capítulo 4**4.2. Role of exposed surfaces on zinc oxide nanostructures in the catalytic ethanol transformation**

Figure 1. XRD patterns of ZnO samples.....	122
Figure 2. SEM images of the ZnO samples with different $(10\bar{1}0)/(0002)$ intensity ratio. (a) ZnO-E3, (b) ZnO-E4, (c) ZnO-ox and (d) ZnO-E5.....	123
Figure 3. SEM images of the ZnO samples with similar $(10\bar{1}0)/(0002)$ intensity ratio. (a) ZnO-h, (b) ZnO-hc, (c) ZnO-ox and (d) ZnO-A.....	124
Figure 4. DRIFTS spectra in the hydroxyl region for ZnO samples with different (a) and with similar (b) XRD intensity ratio.....	126
Figure 5. Selectivity catalytic results at 623 K for samples with different $(10\bar{1}0)/(0002)$ peak intensity ratio (I).....	129
Figure 6. Selectivity catalytic results at 623 K for samples with similar $(10\bar{1}0)/(0002)$ intensity ratio.....	130
Figure 7. Ethylene selectivity as a function of the density of acidic hydroxyls determined from the isopropyl alcohol reaction test for ZnO samples with similar $(10\bar{1}0)/(0002)$ intensity ratios.....	132

4.3. High nitrogen doped graphene and their applicability as basic catalysts

Figure 1. Scheme of reaction pathways in ethanol decomposition.....	144
Figure 2. TEM images of N-doped and un-doped graphenes. (a) and (b) 100GOE-a, (c) 10GORE-a (d) 10GORE-b.....	147
Figure 3. Raman spectra of original starting graphite material as well as N-doped and un-doped graphene.....	148
Figure 4. XRD diffractograms of graphene materials: (a) 10GO, (b) 10GORE-a, (c) 10GORE-b, (d) 100GORE-a, (e) 200GORE-a, (f) 100GOE-a.....	149
Figure 5. XRD diffractograms of starting graphite and an exfoliated graphene.....	150
Figure 6. TGA profiles of an as prepared GO, as well as GO treated under inert and ammonia atmosphere.....	151

Figure 7. XPS C 1s spectra of an as prepared GO, as well as GO treated under inert and ammonia atmosphere.....	152
Figure 8. XPS N 1s spectra species present in N-doped graphenes.....	153
Figure 9. XPS N 1s spectra of envelope of N-doped graphenes.....	153
Figure 10. Conversion versus temperature for all catalysts treated at 773 K.....	154
Figure 11. Conversion versus temperature for 10GORE previously reduced at 773 and at 1173 K.....	156
Figure 12. Correlation between conversion (at 723 K) tendency and N at. % / N ^o graphene layers.....	157

4.4. Bioethanol dehydrogenation over copper supported on functionalized graphene materials and a high surface area graphite

Figure 1. XRD patterns of a) graphite and graphene supports b) precursor catalysts and c) reduced catalysts.....	174
Figure 2. XPS N 1s spectra present in N-doped reduced graphene oxides.....	178
Figure 3. XPS of (a) Cu 2p and (b) Cu Auger for the reduced catalysts.....	179
Figure 4. TEM images and particle sizes distributions of (a) Cu/HSAG5, (b) Cu/GOE, (c) Cu/GORE-a and (d) Cu/GOE-u.....	181
Figure 5. Details of the Cu particle sizes morphologies of (a) Cu/HSAG5, (b) Cu/GOE, (c) Cu/GORE-a and (d) Cu/GOE-u.....	182
Figure 6. Effect of the reaction temperature on the initial catalytic activity in ethanol dehydrogenation.....	185
Figure 7. Effect of water in the initial ethanol dehydrogenation activities for different reaction temperatures.....	187
Figure 8. The catalytic activity as a function of time in bioethanol dehydrogenation at 453 K.....	188
Figure 9. Comparison of catalytic activity (T=523 K) between Cu/GORE-a and Cu/SiO ₂ . (a) initial activities with and without water in the feed, (b) stability with time in absence of water and (c) stability with time in presence of water.....	190

Capítulo 5**5.2. Liquid-phase condensation of bioethanol to 1-butanol over bifunctional Pd/Mg and Pd/Mg-carbon catalysts**

Figure 1. Ethanol condensation mechanism based on the Guerbet reaction. DHG: dehydrogenation, C: aldol-condensation, DH: dehydration, H: hydrogenation.....210

Figure 2. XRD patterns of a) Pd(X)/Mg catalysts and b) Cu(X)/Mg catalysts. For comparison purposes the patterns of the starting Mg(OH)₂ and MgO are also represented.....217

Figure 3. XRD patterns corresponding to different preparation stages of the catalysts a) Pd/Mg-GOE and Pd/Mg-HSAG.....218

Figure 4. Reaction scheme proposed for ethanol condensation reaction in the liquid phase.....220

Figure 5. Differential heats of CO₂ adsorption vs. coverage at 323 K. a) Mg(OH)₂ and MgO b) Pd bifunctional catalysts.....221

Figure 6. TEM images of a) Pd(N)/Mg, b) Pd(Cl)/Mg, c) Pd(NCl)/Mg, d) Pd(N)/Mg-GOE, e) Pd(N)/Mg-HSAG.....224

Figure 7. Particle size distribution of Pd catalysts determined from TEM micrographs.....224

Figure 8. Comparison of catalytic performance among Pd(N)/Mg, Pd(N)/Mg-GOE and Pd(N)/Mg-HSAG. (T= 503 k, autogeneous pressure, 5 h reaction time).....227

Figure 9. a) Activity of Pd(N)/Mg and Pd(N)/Mg-GO and b) selectivity to 1-butanol after three consecutive runs (T= 503 k, autogeneous pressure, 5 h reaction time in each cycle).....228

Capítulo 6

6.2. 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

Figure 1. XRD patterns of a) Cu/HSAG, b) Pd/HSAG, c) Cu-Pd/HSAG, d) Cu/GOE and e) Cu/GOE-u.....	252
Figure 2. TEM images of a) Pd/HSAG, b) Cu/HSAG c) Cu-Pd/HSAG, d) Cu/GOE and e) Cu/GOE-u.....	255
Figure 3. XPS spectra of Cu 2p and Pd 3d of the carbon supported catalysts.....	256
Figure 4. Time-dependent UV-Vis spectra of the reduction of 4-NP to 4-AP.....	260
Figure 5. Pseudo-first order plots of 4-NP reduction. a) Cu, Pd and Cu-Pd catalysts.....	261
Figure 6. Recycling tests performed with a) Cu, Pd and Cu-Pd catalysts supported on HSAG and b) Cu catalysts supported on graphene materials.....	263
Figure S1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the graphitic carbon supports.....	270
Figure S2. STEM images and corresponding EDX spectra of a) Cu/HSAG, b) Cu-Pd/HSAG (region where Cu and Pd are detected simultaneously) c) Cu-Pd/HSAG (region where only Cu is detected) d) Cu/GOE and e) Cu-GOE-u.....	271
Figure S3. STEM images of Cu/HSAG.....	272
Figure S4. Thermogravimetric analysis of Cu/HSAG before and after being used for 10 consecutive catalytic cycles.....	273

IV. Índice de Tablas

Capítulo 1

Tabla 1. Métodos de obtención y aplicación de los principales productos derivados de la valorización catalítica del etanol.....	13
--	----

Capítulo 4

4.2. Role of exposed surfaces on zinc oxide nanostructures in the catalytic ethanol transformation

Table 1. S_{BET} , intensity ratio of XRD (10 $\bar{1}$ 0)/(0002) peaks, morphological observations, range of particle sizes measured from the SEM micrographs, and average particle size calculated from the principal XRD peak of ZnO samples.....	121
--	-----

Table 2. Initial isopropyl alcohol selectivities and specific activities of the acid surface sites (5 min in reaction at 493 K).....	128
---	-----

4.3. High nitrogen doped graphene and their applicability as basic catalysts

Table 1. XPS results.....	151
----------------------------------	-----

Table 2. Average number of graphene layers deduced from XRD results.....	155
---	-----

4.4. Bioethanol dehydrogenation over copper supported on functionalized graphene materials and a high surface area graphite

Table 1. Textural properties of supports and reduced catalysts.....	175
--	-----

Table 2. XPS data of carbon supports and reduced catalysts.....	177
--	-----

Table 3. Selectivities in ethanol catalytic reaction in presence and absence of water.....	189
---	-----

Capítulo 5**5.2. Liquid-phase condensation of bioethanol to 1-butanol over bifunctional Pd/Mg and Pd/Mg-carbon catalysts****Table 1.** Textural and structural parameters of supports and catalysts.....217**Table 2.** Catalytic activity and product selectivities obtained at 503 K and autogeneous pressure (5 h reaction time).....219**Table 3.** CO₂ chemisorption capacities at 323 K and type of basic sites.....222**Table 4.** Effect of water addition (4% vol.) to reactant on the catalytic properties (T= 503 k, autogeneous pressure, 5 h reaction time).....229**Capítulo 6****6.2. 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****Table 1.** Textural and structural properties of supports and catalysts.....253**Table 2.** XPS results of the supports and the catalysts.....256**Table 3.** Catalytic parameters for the 4-NP reduction catalyzed by Cu and Pd catalysts supported on carbon materials.....262**Table 4.** Catalytic parameters in the reduction of 4-NP for different catalysts reported in literature.....267**Table S1.** O/C ratios obtained from XPS measurements.....273**Table S2.** Detailed catalytic parameters in the reduction of 4-NP for different catalysts reported in literature.....274

V. Curriculum Vitae

Mariví Morales Vargas obtained the B. Eng. in Industrial Engineering, major in Industrial Chemistry, from the Polytechnic University of Madrid, for which she was granted with the academic excellence award (best academic record) of bachelor's degree in 2009.

After working for a short period in industry, she started her research career in 2012 afterward being awarded with a "Introduction to research in catalysis" fellowship from the Spanish Society of Catalysis (SECAT), at the department of Inorganic Chemistry of UNED. That same year she completed her M. Sc. in Chemical Science and Technology, major in Inorganic Chemistry and Chemical Engineering, from UNED. By that time she also finished a M. Ed. degree of Teaching in Secondary Education (major in Physics and Chemistry). At the end of 2012 she joined the research group "Molecular design for heterogeneous catalysts (UNED-CSIC)" thanks to a fellowship from UNED. In 2013 she presented her Master research project, for which she was also granted with a fellowship from SECAT. This allowed her to start the PhD degree in heterogeneous catalysis under the supervision of Prof. Antonio Guerrero-Ruiz and Dr. Esther Asedegbega-Nieto, in the field of bioethanol valorization reactions. After a period hired on research contract, UNED granted her in 2014 with a PhD fellowship (FPI). In 2015 she enjoyed a grant for a three-month placement at the University of Porto (Portugal) under the supervision of Prof. Cristina Freire.

The research activities she has performed for her PhD thesis during the last years has given rise to 5 articles, one paper is under revision, and 3 more papers are being prepared. She has also participated in 8 international and national congresses with both oral and poster communications.

Up to now her lecture activities have included laboratory teacher of Inorganic Chemistry in the Bachelor's degree in Chemistry during the academic years 2013/2014 and 2014/2015, and currently she is supervising a Master student's research project.

Published Papers:

- 1- **M.V. Morales**, A. Guerrero-Ruiz, C. Ramírez-Barria, E. Asedegbega-Nieto, I. Rodríguez-Ramos. *Liquid-phase condensation of bioethanol to 1-butanol over Pd/Mg and Pd/Mg-carbon catalysts*. ChemSusChem, in revision.
- 2- **M.V. Morales**, M. Rocha, C. Freire, E. Asedegbega-Nieto, E. Gallegos-Suarez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. *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 (2017) 150-161.
- 3- **M.V. Morales**, E. Asedegbega-Nieto, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz. *Bioethanol dehydrogenation over copper supported on graphene materials and a high surface area graphite*. Carbon 102 (2016) 426-236.
- 4- **M.V. Morales**, E. Asedegbega-Nieto, A. Iglesias-Juez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. *Role of exposed surfaces on ZnO nanostructures in the catalytic ethanol transformation*. ChemSusChem 8 (2015) 2223-2230.
- 5- E. Asedegbega-Nieto, M. Pérez-Cadenas, **M.V. Morales**, B. Bachiller-Baeza, E. Gallegos-Suarez, Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. *High nitrogen doped graphenes and their applicability as basic catalysts*. Diamond and related Materials 44 (2014) 26-32.
- 6- M. Almohalla, **M.V. Morales**, E. Asedegbega-Nieto, A. Maroto-Valiente, B. Bachiller Baeza, I. Rodríguez Ramos, A. Guerrero-Ruiz. *Bioethanol transformations over active surface sites generated on carbon nanotubes or carbon nanofibers materials*. The Open Catalysis Journal 7 (2014) 1-7.

Articles in preparation:

- 1- **M.V. Morales**, E. Asedegbega-Nieto, E. Castillejos-López, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz. *Comparative study of Au nanoparticles supported on TiO₂ and ZnO for the dehydrogenation reaction of ethanol*.
- 2- **M.V. Morales**, M. Rocha, C. Freire, A. Guerrero-Ruiz. *Cu, Pd and bimetallic Cu-Pd catalysts supported on MgO for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol*.
- 3- E. Castillejos, **M.V. Morales**, A. Garcia-Minguillán, E. Asedegbega-Nieto, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz. *Surface functionalization of CNFs and CNTs and their application as supports for Pd catalysts in the ethanol*

decomposition reaction.

Congresses contributions:

1. **M.V. Morales**, E. Asedegbega-Nieto, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz. *Bioethanol dehydrogenation over copper catalysts supported on functionalized graphene materials and a high surface area graphite.* Designing new heterogeneous catalysts. Faraday discussions. Royal Society of Chemistry. April 2016, London (United Kingdom). Poster contribution.
2. **M.V. Morales**, E. Asedegbega-Nieto, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. *Deshidrogenación de bioetanol a bajas temperaturas sobre catalizadores de cobre soportados en grafenos y grafito de alta superficie.* Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT). July 2015, Barcelona (Spain). Poster contribution.
3. **M.V. Morales**, M. Pérez-Cadenas, E. Asedegbega-Nieto, J. P. Marco-Lozar, A. Linares-Solano, A. Guerrero-Ruiz. *Obtención de acetaldehído por deshidrogenación de bioetanol usando como catalizadores xerogeles de carbón con alto contenido en nitrógeno.* XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis. September 2014, Medellín (Colombia). Poster contribution.
4. **M.V. Morales**, E. Asedegbega-Nieto, A. Iglesias-Juez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos. *Importance of basic sites on ZnO surfaces for ethanol valorization.* Green Chemistry and Sustainable Engineering. July 2014, Barcelona (Spain). Poster contribution.
5. **M.V. Morales**, M. Almohalla, M. Pérez-Cadenas, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, E. Asedegbega-Nieto. *Centros activos en estructuras cristalinas de ZnO y su repercusión en la transformación de bioetanol.* I Encuentro de Jóvenes Investigadores – SECAT. June 2014, Malaga (Spain). Flash oral contribution.
6. **M.V. Morales**, M. Almohalla, M. Pérez-Cadenas, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, E. Asedegbega-Nieto. *Transformaciones catalíticas de bioetanol sobre superficies de grafenos, nanotubos y nanofibras de carbono.* XII Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC). October 2013, Madrid (Spain). Oral contribution.
7. E. Asedegbega-Nieto, **M. V. Morales**, A.B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, M. Perez-Cadenas, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. *Desde el ácido*

grafítico al óxido de grafeno: propiedades y aplicaciones derivadas de su química superficial. XXXIV Reunión Bienal Real Sociedad Española de Química (RSEQ). September 2013, Santander (Spain). Oral contribution.

8. E. Asedegbega-Nieto, M. Perez-Cadenas, **M. V. Morales**, B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero- Ruiz. *High nitrogen doped graphenes and their applicability as basic catalysts. International Conference on Diamond and Carbon Materials. September 2013, Riva del Garda (Italy). Oral contribution.*