

TESIS DOCTORAL

2019

CATALIZADORES ÁCIDOS BASADOS EN POLIOXOMETALATOS APLICADOS EN TRANSFORMACIONES DE DERIVADOS DE LA BIOMASA

NADIA GARCÍA BOSCH

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS

Director: Dr. ANTONIO GUERRERO RUIZ

Codirectora: Dra. INMACULADA RODRIGUEZ RAMOS

Programa de Doctorado en Ciencias

Madrid, Junio de 2019

**CATALIZADORES ÁCIDOS BASADOS
EN POLIOXOMETALATOS APLICADOS
EN TRANSFORMACIONES DE
DERIVADOS DE LA BIOMASA**

NADIA GARCÍA BOSCH

Graduada en química

Memoria para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Dirigida por:

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

Dra. Inmaculada Rodríguez Ramos
Profesora de Investigación
Instituto de Catálisis y
Petroquímica
CSIC

AGRADECIMIENTOS

En la gran mayoría de las ocasiones los méritos académicos y profesionales que se consiguen suelen tener un coste adicional que normalmente valoramos poco. Es por ello que me gustaría dedicar cierto tiempo de mi escritura a decir las cosas que nunca se suelen decir y a dar las gracias de forma sincera a las personas que han estado a mi lado durante esta etapa estudiantil y profesional tan satisfactoria y a la vez complicada de llevar.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi director, el Dr. Antonio Guerrero Ruiz y a mi codirectora, la Dra. Inmaculada Rodríguez Ramos que han sido en este camino para mí como el bastón para un ciego, como las ruedas para un coche y como el azúcar en mi tesis; es decir imprescindibles. Sin sus consejos esto hubiera sido imposible, no solo han sido mis acompañantes, sino que han sido como los padres cuando apoyan y animan incondicionalmente a que su hijo logre el mayor de sus triunfos. Creo que han confiado en mí de forma plena en todas mis decisiones y las han apoyado hasta el final, por lo tanto no tengo nada más que decirles, excepto innumerables palabras de agradecimiento. Muchas gracias a los dos, no sois ni mucho menos unos jefes cualesquiera.

Por otro lado, dentro de esta locura que es la investigación, también he tenido la gran suerte de contar con dos compañeras geniales de trabajo que a pesar de las diferencias tan abismales que hay entre nuestras personalidades hemos podido encajar, igual que encajan las piezas de un puzle. Carolina eres un terremoto y nadie puede pararte, pero a pesar de ello has sido de gran ayuda en esta etapa de mi vida, creo que eres una persona muy trabajadora, luchadora y sobre todo con una fortaleza de hierro. Seguro que consigues todo lo que quieras en la vida si eres así de dura y luchadora, solo un inciso “keep calm and drink french wine”. Como segunda pieza del “cluster” está Cristina, una chica muy graciosa de Málaga la cual nos ha hecho reír muchísimo incluso cuando la situación era límite en el laboratorio. Creo que es una persona que tiene cosas muy buenas que la harán llegar donde se proponga, ya que la caracteriza su lado luchador y de no rendirse a pesar de las grandísimas dificultades que ha atravesado, siempre consigue solucionar los problemas que se le plantean. Como inciso “sigue siendo frutícola”.

También, dentro del campo de trabajo al que me ha llevado el desarrollo de esta tesis doctoral, darle las gracias a Chema ya que me ha ayudado en una tarea de esta tesis, te deseo lo mejor en tu futura tesis y que no trabajes con los heteropoliácidos. También a todos los miembros del grupo de investigación del que he podido formar parte porque siempre han tenido palabras gratas hacia mí y también me han transmitido todo su apoyo para seguir adelante en este camino de investigación que a veces puede ser tan frustrante.

Finalmente, y me atrevería a decir como más importante está mi familia, que es y será siempre lo mejor que pueda tener. Primero de todo agradecer a mis padres el apoyo inmenso que recibo cada día haciendo o no la tesis doctoral, son y serán incondicionales conmigo y por ello es evidente las gracias que les doy hoy y cada día que abro los ojos. Como segundo hablar de mi hermano y mi referente, sin dudarlo es el hombre que todo el mundo querría tener a su lado y por ello es que me siento tan afortunada de ser su hermana pequeña; a ti y a toda la familia que ahora formáis, no tengo más que decir, que muchísimas gracias por estar los cuatro tan dentro de mi vida dándole luz, alegría e inocencia. Concluyendo esta parte de agradecimientos me gustaría nombrar a Pablo, es mi confidente y la mano más rígida con la que podría andar cada día de mi vida. Ha aguantado lo inaguantable durante estos 3 años, ha sufrido mis cabreos y los ha comprendido de la mejor manera que ha podido; eres otra pieza clave y que encaja a la perfección en mi vida. A ti y a la familia que escondes a tus espaldas mil gracias por quererme y comprenderme. Gracias por aparecer en mi vida.

“Sólo tenemos que mirarnos a nosotros mismos para ver cómo la vida podría convertirse en algo inteligente que no queremos llevar a cabo”

Stephen Hawking

TABLA DE CONTENIDOS

Tabla de contenidos

1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. Actual punto de vista sobre la producción de compuestos químicos	3
1.2. Biomasa	8
1.2.1. Conversión de la biomasa en moléculas plataforma	13
1.3. Azúcares como derivados de la biomasa	26
1.3.1. Sacarosa, glucosa y fructosa.....	29
1.4. Deshidratación de la fructosa.....	30
1.5. Hidrogenación/hidrogenólisis de azúcares	35
1.6. Alcoholes de cadena corta como moléculas plataforma.....	40
1.7. Deshidratación del 1-butanol	42
1.8. Solidos superácidos: polioxometalatos.....	46
1.8.1. Estructura.....	46
1.8.2. Propiedades.....	50
1.9. Soportes carbonosos	53
1.9.1. Estructura.....	54
1.9.2. Carbón amorfo o activado (AC)	56
1.9.3. Grafito de alta superficie (HSAG).....	58
1.9.4. Nanotubos de carbono (CNT).....	60
2. OBJETIVOS.....	65
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	75

3.1. Soportes y tratamientos previos	75
3.2. Preparación de catalizadores	77
3.2.1. Catalizadores ácidos.....	78
3.2.2. Catalizadores con funciones ácidas y metálicas	79
3.2.3. Catalizadores metálicos.....	81
3.2.4. Catalizadores comerciales.....	81
3.3. Técnicas de caracterización.....	81
3.3.1. Isotermas de adsorción-desorción física de N ₂	82
3.3.2. Difracción de rayos X	85
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	88
3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	91
3.3.5. Reacciones catalíticas modelo	94
3.3.6. Análisis termogravimétrico (TGA).....	99
3.3.7. Espectroscopía de emisión-plasma inductivo (ICP-OES)	101
3.3.8. Reducción a temperatura programada (TPR).....	103
3.4. Ensayos catalíticos	104
3.4.1. Deshidratación de fructosa.....	104
3.4.2. Hidrogenación/hidrogenólisis de azúcares.....	109
3.4.3. Deshidratación de 1-BuOH.....	112
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	123
4.1. Deshidratación de la fructosa.....	123

4.1.1.	Caracterización de los catalizadores.....	123
4.1.2.	Resultados catalíticos	132
4.2.	Hidrogenación/hidrogenólisis de azúcares	147
4.2.1.	Caracterización de los catalizadores mono y bifuncionales	148
4.2.2.	Resultados catalíticos	156
4.3.	Deshidratación del 1-butanol	172
4.3.1.	Caracterización de los materiales catalíticos basados en POMs.	173
4.3.2.	Resultados catalíticos	188
5.	CONCLUSIONS	209
5.1.	Conclusions.....	216
	BIBLIOGRAFIA	225

LISTAS DE ABREVIATURAS, DE FIGURAS Y TABLAS

LISTA DE ABREVIATURAS

5HMF: 5-Hidroximetil furfural

POM: polioxometalato

STA: ácido silícico wolfrámico

TPA: ácido fosfowolfrámico

HSAG: grafito de alta superficie

AC: carbón activado

PDO: 1,2-propanodiol

PET: tereftalato de polietileno

PVC: cloruro de polivinilo

uPVC: cloruro de polivinilo rígido

DBO: demanda biológica de oxígeno

DQO: demanda química de oxígeno

GVL: gamma valerolactona

LA: ácido levulínico

2,5-FDCA: ácido 2,5-furanodicarboxílico

3-HPA: ácido 3 hidroxipropiónico

Amb-15: Amberlita 15

GBL: gamma butirrolactona

DMSO: dimetil sulfóxido

MIBK: metil-isobutil-cetona

DMF: dimetil sulfamida

THF: tetrahidrofurano

EMF: etoxi metil furfural

ELA: Etil levulinato

E-fructosa: fructósido

DEFM: 5-dietoxi metil 2-furanometanol

EMFDA: 5-etoxi metil furfural dietil acetal

E-glucosa: glucósido

PB-1: polibuteno-1

HDPE: polietileno de alta densidad

LLDPE: polietileno lineal de baja densidad

1-BuOH: 1-butanol

CNT: nanotubos de carbono

CNTc: nanotubos de carbono comerciales (Nanocyl)

CNT-n: nanotubos de carbono sintetizados y dopados con nitrógeno

XRD: difracción de rayos X

SEM: microscopía electrónica de barrido

TEM: microscopía electrónica de transmisión

IPD: deshidratación del 2-propanol

TGA: análisis termogravimétricos

DTA: análisis térmico diferencial

DSC: calorimetría diferencial de barrido

ICP-OES: espectroscopia de emisión-plasma inductivo

TPR: reducción a temperatura programada

HPLC: cromatografía líquida de alta eficacia

GC: cromatografía de gases

SiC: carburo de silicio

POM-C: polioxometalatos sobre materiales carbonosos

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 Crecimiento del sector de productos químicos frente al resto en 2030.....	6
Figura 1.2 Ciclo del CO ₂ en la síntesis de compuestos químicos basados en biomasa.	10
Figura 1.3 Producción mundial de bioetanol en millones de toneladas y por países.	13
Figura 1. 4 Principales moléculas que componen la biomasa lignocelulósica.....	14
Figura 1. 5 Principales moléculas que componen la biomasa lignocelulósica.....	15
Figura 1.6 Moléculas plataforma sintetizadas a partir de azúcares C ₅ y C ₆ , y a partir de las cuales se pueden obtener otras muchas moléculas de alto interés.	27
Figura 1. 7 Breve esquema de algunos ejemplos de rutas sintéticas usadas para la obtención de compuestos químicos de alto interés.	30
Figura 1.8 Rutas sintéticas basadas en el 5HMF como reactivo.	31
Figura 1. 9 Esquema de reacción de la deshidratación de la fructosa a 5HMF.....	32
Figura 1. 10 Esquema de reacción en medio acuoso (azul) y etanol (verde) de la deshidratación de fructosa.....	33
Figura 1. 11 Posibles rutas de síntesis del PDO partiendo de monosacáridos.....	36
Figura 1.12 Esquema de reacción global para el uso de catalizadores bifuncionales ácido-metal.....	39
Figura 1.13 Posibles compuestos químicos obtenidos a partir de los productos de fermentación ABE.	41
Figura 1. 14 Esquema de reacción de la deshidratación del 1-BuOH.	44
Figura 1. 15 Representación de la estructura primaria, secundaria y terciaria de un POM.	47
Figura 1. 16 Estructuras habituales en las que se pueden encontrar los polioxometalatos.	48
Figura 1. 17 Estructuras isómeras de la estructura Keggin base de los POMs.	48

Figura 1. 18 Hibridaciones, conectividad, orientaciones orbitales y estructurales para los átomos de carbono sólido. Los números superiores referentes al radio del átomo de C en tal situación y la fila inferior indican las distancias de enlace (en la sp^2 el valor superior se aplica a estructuras similares a cadenas y el valor inferior a estructuras de anillos aromáticos más grandes que el benceno).	54
Figura 1. 19 Diagrama de los orbitales sp^2 (naranja) y p (rojo y azul) responsables de unir cada átomo de C.	55
Figura 1. 20 Diferentes tipos de alótropos del carbón.	56
Figura 1. 21 Esquema grafico de la estructura turboestrática del AC.	58
Figura 1.22 Diagrama de la disposición laminar del grafito y foto SEM del HSAG.	59
Figura 1. 23 Estructura de láminas gráficas dispuestas de forma tubular formando el nanotubo de carbono (CNT).	60
Figura 3. 1 Esquema del sistema de impregnación a humedad incipiente.	78
Figura 3. 2 Los seis tipos de isotermas de adsorción de N_2 clasificadas por la IUPAC...	83
Figura 3.3 Esquema de la difracción de los rayos X.	86
Figura 3. 4 Esquema de los diferentes electrones que se pueden analizar en la microscopía electrónica de barrido (SEM)	89
Figura 3. 5 Esquema de los elementos que forman el equipamiento del SEM.	90
Figura 3. 6 Esquema de todos los electrones que se pueden analizar en la microscopía electrónica: SEM y TEM.	92
Figura 3. 7 Ecuación general para el cálculo de actividades específicas en las reacciones modelo.	95
Figura 3. 8 Equipo empleado en la reacción modelo de deshidrogenación del ciclohexano.	98
Figura 3. 9 Esquema genérico del equipo empleado en ICP-OES.	101

Figura 3. 10 Imagen del controlador de temperatura y el reactor batch.	104
Figura 3. 11 Fotografías del reactor en continuo y del GC(a) y diagrama de flujo de este equipo (b).....	113
Figura 3. 12 Esquema del sistema de análisis empleado en el equipo (Bruker 400-GC).	114
Figura 3.13 Esquema del lecho catalítico	115
Figura 4. 1 Difractogramas de rayos-X de los POM, soportes y POM soportados.....	123
Figura 4. 2 Imágenes SEM representativas de las muestras: HSAG (a), STA-HSAG (b), AC (c) y STA-AC (d).	125
Figura 4. 3 Imagen SEM del STA-HSAG (a) y TPA-AC (b), con su respectivo análisis de EDX incluyendo los porcentajes atómicos en el caso del TPA-AC.	126
Figura 4. 4 Análisis termogravimétricos (línea negra) y calorimetría diferencial de barrido (línea roja) de los POMs, y de los catalizadores (a); y análisis termogravimétricos diferenciales de las mismas muestras (b).....	127
Figura 4. 5 Esquema de reacción de la deshidratación de la fructosa en agua (azul) y etanol (verde).....	134
Figura 4. 6 Comparación de la conversión de fructosa y los rendimientos de los productos principales cuando se emplean la Amb-15 (a,c) y el STA-HSAG (b,d) como catalizadores y agua (a,b) o etanol (c,d) como disolventes.	135
Figura 4. 7 Comparación de los rendimientos de productos usando agua y etanol como disolventes y dos catalizadores (Amb-15 y STA-HSAG).	136
Figura 4. 8 Evolución de la conversión de la fructosa usando diferentes catalizadores.	137
Figura 4. 9 Evolución de reactivo y productos durante la deshidratación catalítica de fructosa, utilizando EtOH, 140°C y diversos catalizadores: Amb-15H (a), STA-HSAG (b), STA-AC (c), TPA-HSAG (d), TPA-AC (e).....	138

Figura 4. 10 Rendimientos a productos de interés (%), balances de carbono y conversiones de la fructosa usando diferentes catalizadores y EtOH como disolvente.....	140
Figura 4. 11 Actividades catalíticas del catalizador (STA-HSAG) reutilizado antes y después de diversos tratamientos regenerativos.	144
Figura 4.12 Imágenes SEM del catalizador STA-AC después de reacción	145
Figura 4. 13 Perfiles del TPR estudiados en las muestras: Ru-AC, Ru-STA-AC, Ru-TPA-AC, STA-AC y TPA-AC	148
Figura 4. 14 Difracción de Rayos-X del soporte bulk AC, del catalizador monofuncional (Ru-AC) y de los bifuncionales (Ru-STA-AC y Ru-TPA-AC).....	150
Figura 4. 15 Imagen TEM (a), histograma del tamaño de las nanopartículas de Ru en la muestra fresca y reducida de Ru-STA-AC (b) y el análisis de EDX obtenido para esta muestra (c).	151
Figura 4. 16 Imagen STEM (a), mapa composicional de Ru (b) y de W(c) de la muestra bifuncional Ru-STA-AC.....	153
Figura 4. 17 Imágenes SEM de las muestras bifuncionales: Ru-STA-AC (a) y Ru-TPA-AC (b).....	154
Figura 4. 18 Actividad catalítica de catalizadores monofuncionales (ácidos o metálicos) y bifuncionales a las 5 h de reacción y usando sacarosa como reactivo.....	158
Figura 4. 19 Esquema de reacción de la hidrogenación/hidrogenólisis de azúcares.....	159
Figura 4. 20 Evolución de consumo de fructosa y rendimiento a productos durante 5h de reacción usando Ru-STA-AC, 140°C y EtOH/H₂O como disolvente.	164
Figura 4. 21 Comparación de la actividad catalítica de los catalizadores monofuncionales, bifuncionales (con los dos POM: STA y TPA) y la mezcla física.....	167
Figura 4. 22 Imagen SEM del Ru-STA-AC después de reacción y el análisis de EDX de la misma muestra.	170

Figura 4. 23 Análisis termogravimétricos (TGA) de los soportes carbonosos estudiados: AC (verde), HSAG (naranja), CNTc (lila) y CNT-n (rosa).	174
Figura 4. 24 Isotermas adsorción-desorción de todos los soportes empleados para la síntesis de los catalizadores empleados en esta sección.	175
Figura 4. 25 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de los catalizadores empleados: STA-AC, TPA-AC, STA-HSAG, TPA-HSAG, STA-CNTc Y CNT-n.....	179
Figura 4. 26 Difracción de Rayos-X de toda la secuencia de catalizadores, así como de los soportes y fases activas empleadas.	182
Figura 4. 27 Imágenes SEM y los respectivos EDX de las muestras con STA, a) STA-AC, b) STA-HSAG, c) STA-CNTc y d) STA-CNT-n.	183
Figura 4. 28 Imágenes SEM de los catalizadores basados en AC (TPA-AC y STA-AC) y del soporte fresco.	185
Figura 4. 29 Actividades catalíticas por gramos de fase activa de toda la secuencia de catalizadores estudiados en la isomerización del 3,3-dimetil-1-buteno.	186
Figura 4. 30 Evolución de las selectividades de los productos de la deshidratación del 1-butanol con la temperatura de reacción usando 100mg de STA-AC como catalizador, un flujo de butanol de 0.04 cm³/min y a presión atmosférica.	189
Figura 4. 31 Reacción de deshidratación de 1-butanol a 225°C sobre los diferentes catalizadores estudiados. a) conversión frente al tiempo de reacción y b) actividad expresada por mg de ácido en el catalizador frente al tiempo de reacción, empleando 25mg de catalizador, una velocidad constante de 0.04 cm³/min de reactivo y a presión atmosférica.	191
Figura 4. 32 Desactivación en la reacción de deshidratación de 1-butanol de los catalizadores basados en (a) STA y (b)TPA a dos temperaturas: verde 225°C y rosa 170°C, empleando 200 mg de catalizador, 0.04 cm³/min de 1-butanol y presión atmosférica... 	194

Figura 4. 33 Conversiones y actividades catalíticas frente a tiempo de reacción de los catalizadores bifuncionales (Ru0.1-TPA50-AC y TPA50-Ru0.1-AC) y el monofuncional (TPA-AC), empleando 200 mg de catalizador, 0.04 cm³/min de 1-butanol y presión atmosférica.....	197
Figura 4. 34 Actividad catalítica del catalizador Ru0.1-TPA50-AC durante 24h de reacción y después del tratamiento de regeneración bajo atmosfera de H₂. Llevándose a cabo las reacciones a 170°C, un flujo de BuOH de 0.04 cm³/min, a presión atmosférica y usando 200 mg de catalizador.....	200
Figura 4. 35 Actividades catalíticas del TPA-HSAG (naranja) y del STA-HSAG (lila), con sus respectivas actividades obtenidas después de realizarles el tratamiento regenerativo a 350°C y en aire (símbolos en blanco). Las dos reacciones se han llevado a cabo a 225°C, presión atmosférica	202
Figura 4. 36 Actividades catalíticas del STA-CNTc (25mg) durante reacción y después del tratamiento de regeneración a 350°C en aire y durante 1 hora y media. Las dos reacciones se han llevado a cabo a 225°C, presión atmosférica, y una velocidad constante de 0.04 cm³/min de BuOH.	203
Figura 4. 37 Actividad catalítica frente tiempo de reacción del STA-AC y de la actividad que presenta este mismo catalizador después de tratarlo a tres temperaturas (200, 250 y 300°C), en aire y durante una hora y media. Estas reacciones se han llevado a cabo empleando 25 mg de STA-AC, presión atmosférica y un flujo constante de 0.04 cm³/min.	204

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Ejemplos de materiales frecuentemente usados y basados en compuestos petroquímicos.....	4
Tabla 1.2 Contaminantes producidos por las diversas industrias (siderúrgica, textil, papel y química).....	7
Tabla 4.1 Actividades catalíticas específicas determinadas para cada catalizador mediante la reacción en fase gas de deshidratación del isopropanol.....	131
Tabla 4.2 Cantidad de polioxometalato disuelto en el medio de reacción (EtOH y H ₂ O*) analizado mediante ICP-OES.....	146
Tabla 4.3 Resultados de las actividades catalíticas iniciales para ambas reacciones modelo.	155
Tabla 4.4 Conversión, rendimiento a productos y balances de carbono de los diferentes reacciones llevadas a cabo con el catalizador bifuncional Ru-STA-AC.....	161
Tabla 4.5 Resultados de la lixiviación de metales (W y Ru) en el catalizador bifuncional y en la mezcla física, obtenidos mediante análisis de ICP-OES	169
Tabla 4. 6 Áreas superficiales obtenidas mediante isoterma de adsorción-desorción física de nitrógeno.....	178
Tabla 4. 7 Áreas superficiales y tamaño de poro promedio de los catalizadores, obtenidos mediante las isoterma de nitrógeno.....	180

RESUMEN-ABSTRACT

RESUMEN

Si prestamos atención a la gran mayoría de los objetos que nos rodean actualmente, veríamos la importancia que cobran los productos químicos dentro de nuestra vida. Cualquier objeto considerado básico en nuestro día a día está fabricado a partir de compuestos químicos sintéticos, generalmente derivados de la industria petroquímica. Como es bien conocido por todos, el petróleo es una gran fuente primaria capaz de abastecernos de una gran cantidad de compuestos y de materiales, desde los combustibles a los plásticos, pasando por los detergentes, disolventes, ceras, etc. Sin embargo, no podemos olvidar que esta fuente natural es de origen fósil y por tanto de reservas limitadas. Además la utilización masiva de petróleo conduce a numerosos efectos contaminantes, entre otros a una transferencia del carbono fósil a la atmósfera, en forma de CO₂, que da lugar al efecto invernadero y al calentamiento global. Es por ello que se han de abrir nuevos horizontes de cara a conseguir productos químicos a partir de fuentes renovables y sostenibles. Entre ellas la biomasa pasará en los próximos lustros a ser determinante en esta evolución de la industria química.

Esta tesis se centra en parte de este reto científico tan ambicioso en el que se encuentra actualmente sumergida la sociedad científica, ya que tiene como objetivo el estudio de la optimización de reacciones catalizadas a partir de derivados primarios de la biomasa. Se centra pues, en la síntesis de nuevos catalizadores eficientes que sean capaces de obtener, con altos rendimientos, compuestos químicos de alto valor añadido, siendo además una alternativa a los sintetizados a partir del petróleo.

En primer lugar, se ha estudiado la deshidratación de azúcares, como la fructosa, para la obtención del 5-hidroximetil furfural (5HMF). Esta reacción es muy estudiada en la actualidad, ya que este producto, 5HMF, es considerado una de las moléculas “plataforma” más importantes; debido a que a partir de él se pueden obtener muy diversos compuestos químicos. La reacción de deshidratación de la fructosa para producir 5HMF está catalizada por ácidos, habiéndose constatado que los catalizadores heterogéneos sólidos, como las zeolitas o las resinas de intercambio catiónico presentan ciertas limitaciones. En nuestro caso en concreto, hemos buscado alternativas utilizando otro tipo de catalizadores, basados en unos óxidos mixtos denominados genéricamente polioxometalatos. Estos compuestos inorgánicos presentan ciertas ventajas frente a las zeolitas o resinas, entre las cuales destaca su acidez superficial más accesible y su mayor estabilidad. En este sentido, en el primer capítulo de resultados se presenta un estudio de nuevos catalizadores monofuncionales sintetizados partiendo de polioxometalatos comerciales, los cuales son soportados en materiales carbonosos. La reacción en la que se evalúan sus propiedades catalíticas es la deshidratación de la fructosa. Los sólidos catalíticos empleados han sido dos polioxometalatos: el ácido silícico wolfrámico ($H_4[W_{12}SiO_{40}]$, abreviado como STA) y el ácido fosfowolfrámico ($H_3PW_{12}O_{40}$, abreviado como TPA) soportados sobre dos tipos de materiales carbonosos (grafito de alta superficie-HSAG y carbón activado-AC); obteniéndose una serie de cuatro catalizadores: STA-HSAG, STA-AC, TPA-HSAG y TPA-AC.

Esta comparación de catalizadores evidencia ciertas diferencias entre los dos polioxometalatos empleados, así como también un efecto apreciable debido al soporte; deduciéndose así la existencia de interacciones entre la fase oxídica activa y el material carbonoso. Teniendo en cuenta las diferentes propiedades superficiales de los materiales carbonosos ha sido posible averiguar el tipo de interacción que se produce entre los cristales de polioxometalato y el soporte, lo que estará íntimamente ligado con el comportamiento catalítico que se obtiene para cada material catalítico. Por otro lado, se ha tenido en cuenta la formación de subproductos no deseados durante su aplicación en reacción, que además pueden desactivar el catalizador. Por ello se realiza un estudio de regeneración de los materiales, donde se analiza el tipo de depósitos que se quedan adheridos sobre la fase activa del catalizador.

En segundo lugar, se ha llevado a cabo el estudio de la hidrogenación/hidrogenólisis de varios azúcares, incluyendo la sacarosa, la glucosa y la fructosa, para lograr la síntesis del 1,2-propanodiol (PDO). Este compuesto químico también despierta interés debido a su elevado uso en la industria alimentaria, farmacéutica y de cosméticos. Otros usos comunes de este compuesto son: como lubricante y anticongelante, como humectante, disolvente, en aceites de fragancia y como aditivo en muchos productos médicos dada su baja toxicidad. Es por ello que el objetivo que tiene este estudio es maximizar los rendimientos hacia PDO, usando para ello los catalizadores basados en polioxometalatos. La síntesis del PDO a partir de azúcares conlleva cierta complejidad ya que han de sucederse diversas reacciones entre las cuales se encuentran hidrogenaciones o deshidrataciones seguidas de hidrogenólisis del producto primario. Estas reacciones en cascada implican que el catalizador sólido tiene que contener diferentes tipos de centros activos. Así, mientras que la hidrogenación está catalizada por un metal, la hidrogenólisis puede catalizarse con esta misma fase o bien con un ácido. Por tanto, en este segundo capítulo se emplean catalizadores con diversos tipos de centros activos: monofuncionales ácidos y metálicos, y bifuncionales. Se desarrollan pues dos grupos de catalizadores en los que la funcionalidad metálica vendrá dada por el rutenio incorporado y el carácter ácido por los polioxometalatos. De esta forma, utilizando el carbón activado (AC) como soporte, se han preparado los siguientes catalizadores: Ru-AC, STA-AC, Ru-STA-AC y Ru-TPA-AC. Estos materiales catalíticos mono y bifuncionales son comparativamente evaluados determinándose sus propiedades catalíticas en las rutas sintéticas que tratan de activar diferentes reactivos (sacarosa, glucosa y fructosa) con el fin de obtener el 1,2-propanodiol. En este grupo de reacciones se ha incidido en las características específicas del soporte, que dan lugar a una interacción óptima entre la función ácida y función metálica. Por otra parte, el estudio catalítico de los materiales usando diferentes sustratos reactivos, en términos de actividades y selectividades, nos permitirá profundizar en los caminos de reacción que sufren

los azúcares hasta llegar al 1,2-propanodiol. Con ello se demuestra, además, que dependiendo de las condiciones de reacción se puede modular la efectividad del catalizador.

Como tercer eje de esta tesis doctoral se han estudiado los catalizadores ya sintetizados, tanto monofuncionales como bifuncionales, en la deshidratación en fase gas del 1-butanol para obtener las olefinas insaturadas derivadas de este alcohol (butenos). El interés de esta reacción radica tanto en las numerosas aplicaciones que tienen los butenos como en el origen derivado de la biomasa del reactivo butanol. Así, las olefinas insaturadas con cuatro átomos de carbono se emplean en diversos campos, que van desde ser intermedios en la producción de combustibles sostenibles, a ser compuestos de base para obtener productos químicos alternativos a los derivados del petróleo, tales como los polímeros del tipo polibuteno.

ABSTRACT

If we pay attention to all things and materials which surround us daily, we would see the high level of importance that chemicals have in our lives. Any object considered basic in our day to day life is manufactured from synthetic chemical compounds, generally derived from the petrochemistry industry. As it is well known, oil as a primary resource can produce the majority of the chemicals compounds needed for our society, such as, fuels, plastics, solvents, waxes, detergents, etc. However, the use of oil as a primary resource presents some disadvantages, since due to its fossil origin the oil is presented as a non-renewable source and therefore, with limited reserves. Also, the massive use of oil leads to contaminating effects, among others a transfer of fossil carbon into the atmosphere, in the form of CO₂, which originates the greenhouse effect and global warming. That is why new routes have to be found in order to synthesize chemical products from renewable and sustainable sources. Particularly the biomass will be decisive in this evolution of chemistry industry to substitute the fossil source.

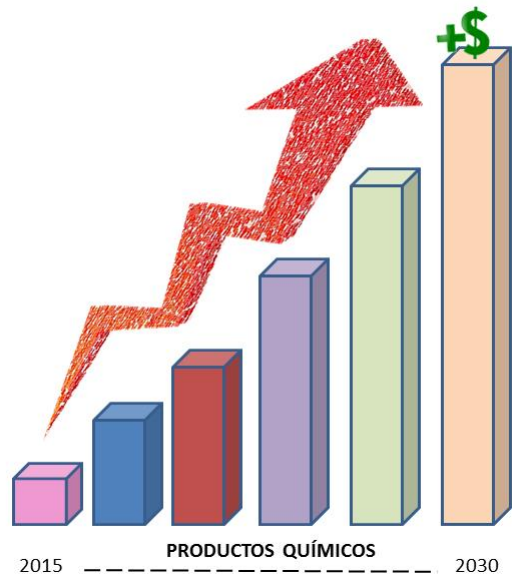
The present thesis is focused on the scientific challenge mentioned above, since the objective of this thesis is the study of the optimization of some catalytic reactions which use reactants derived from biomass. Particularly, we pay attention to the synthesis of new efficient catalytic materials, that can give high yields towards high value added compounds, being an alternative to chemicals synthesized from oil.

Firstly, the dehydration of sugars, such as fructose, has been studied, in order to produce 5-hydroxymethyl furfural (5HMF). Actually, this catalytic reaction is largely studied due to the fact that this product (5HMF) is considered an important platform molecule, because very diverse chemical compounds can be produced from it. The production of 5HMF from fructose following a dehydration reaction is catalyzed by acids. The main solid acids employed for this task are zeolites and ion exchange resins, however both solid materials present some limitations. In our case alternative acid materials based on mixed inorganic oxides namely polioxometalates have been selected to synthesize the catalysts. These inorganic mixed oxides have certain advantages over zeolites and resins, such as, its more accessible surface acidity and its greater stability. In this sense, the first chapter of the results section presents a study of new monofunctional materials based on commercial polioxometalates supported over carbonaceous materials. Dehydration of fructose is the reaction used to evaluate the catalytic properties of the new solid materials. The two polioxometalates studied in this chapter have been: the phosposilicic acid ($H_4[W_{12}SiO_{40}]$, denoted as STA) and the phospotungstic acid ($H_3PW_{12}O_{40}$, identified as TPA) supported over two different carbonaceous materials (high surface area graphite-HSAG and activated carbon-AC). So, a series of four catalysts has been studied: STA-HSAG, STA-AC, TPA-HSAG y TPA-AC.

The comparison of these catalysts, in terms of catalytic activity for fructose dehydration, has allowed to identify some differences between the polioxometalates employed in the fructose transformation. Also, this study has permitted to recognize an appreciable support effect, deducting the posterior and consequent conclusion obtained about the active phase-support interactions. Taking into account the different surface properties presented for each carbon material it has been possible to determine the type of interaction that occurs between the polioxometalate crystallites and the carbon surface, which could justify the differences of catalytic activities observed among catalysts. On the other hand, the production of non-desirable compounds has been considered because these molecules could provoke the deactivation of catalytic material. For this reason, a study about deactivation, regeneration and reuse of catalysts is realized, analyzing the deposits which remain attached to the active centers.

Secondly, hydrogenation/hydrogenolysis of sugars, including sucrose, glucose and fructose has been carried out, to achieve the formation of 1,2-propanediol (PDO). Due to the large use of PDO in food, pharmaceutical and cosmetics industry, this molecule attracts a high level of interest. Also, this compound is employed as: lubricant and antifreeze, wetting, solvent, in fragrance oils and as additive in some medical products due to its low toxicity. Therefore, the objective in this study is to maximize the yields towards PDO, employing polioxometalates based catalysts. The PDO synthesis from sugars entails some complexity, since this transformation involves various reaction steps, including hydrogenations and dehydrations and subsequent hydrogenolysis reactions of primary product. These cascade transformations imply that the catalysts have to contain active centers with different nature. Thus, while the hydrogenation is catalysed by metallic contribution, the hydrogenolysis is favored by both metallic and acid functionality. Then, in the second chapter of the results section different monofunctional (acid and metallic) and bifunctional materials are synthesized and tested in this reaction. So, two groups of catalytic materials are developed using ruthenium as a metallic active phase and polioxometalates as acid contribution. These catalytic materials mono and bifunctional are comparatively evaluated determining their catalytic properties and analyzing how the catalyst composition affects the reaction routes followed by different reactants (sucrose, glucose and fructose) towards 1,2-propanediol production. The main aspect studied in this chapter has been to understand the specific surface characteristics of the carbon support (AC), since these surface properties give place to optimal interactions between the metallic and acid phase. On the other hand, the specific reaction pathways followed by sugars to produce PDO have been investigated through the comparison of activity and selectivity obtained with our catalysts and using different substrates as starting molecule. Furthermore, this set of experiments has demonstrated that the reaction conditions vary the catalyst effectivity.

As the third axis of this doctoral thesis, the catalytic materials already synthesized in last sections, both monofunctional and bifunctional, have been studied in the gas phase 1-butanol dehydration in order to obtain the unsaturated olefins derived from this alcohol (n-butenes). The interest of this catalytic reaction lies both in the origin derived from the biomass of the butanol reagent (sustainable primary product) and in the numerous industrial applications that the butenes may have as platform molecules. For example, unsaturated C4 olefins can be used both, as starting chemicals to produce biofuel and as platform molecules in order to produce many chemicals alternatively to oil, such as, polymers of the polybutene type.



1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Actual punto de vista sobre la producción de compuestos químicos

Objetos tan cotidianos como un *Smartphone* o un ordenador portátil, conllevan un gran trasfondo científico que la sociedad no suele apreciar. Todos los avances que nos ha dejado, está dejando y nos dejará la llamada “revolución tecnológica”, esconden un gran estudio que los sustentan; ya que cualquier avance necesita diversas etapas previas, encabezadas por una compleja fase inicial de investigación. Dichos objetos tan sofisticados tecnológicamente, pero también otros mucho más sencillos como pueden ser unas zapatillas deportivas, están fabricados usando materiales químicos, que pueden ser más o menos complejos. Por lo tanto cualquier objeto que llevemos puesto o que usemos a menudo y que nos hacen la vida más fácil y cómoda, está íntimamente relacionado con los compuestos químicos¹. Pero no solo estos objetos cotidianos están basados en productos químicos, sino que todo nuestro entorno es Química. Así es, por ejemplo, la producción de energía que nos permite calentarnos, movernos, cocinar, etc. La química también es la base de las transformaciones biológicas por lo que podemos afirmar que la “*Química es una ciencia estrechamente ligada con la vida y con nuestra forma de vivir*”². La Tabla 1.1 muestra algunos de los productos más usados en la vida cotidiana del ser humano, y los compuestos de partida para realizar su producción, haciendo evidente la gran dependencia que tiene la sociedad actual de la industria petroquímica, ya que el producto de partida generalmente es el petróleo¹.

Tabla 1.1 Ejemplos de materiales frecuentemente usados y basados en compuestos petroquímicos.³

<i>Productos petroquímicos</i>	<i>Usos</i>
<i>Polyester, nylon</i>	Textiles para ropa y alfombras
<i>Poliuretano</i>	Adhesivos y resinas
<i>PET (tereftalato de polietileno)</i>	Botellas ligeras
<i>Polietileno</i>	Bolsas de plástico
<i>Poliestireno expandido</i>	Empaquetado de objetos frágiles
<i>Plásticos de alta calidad</i>	Extremidades artificiales, envases de alimentos, materiales de conservación, lentes para gafas, bienes de consumo caros, cascos protectores
<i>uPVC</i>	Marcos de puertas y ventanas
<i>Glicoles</i>	Surfactantes para sopas y cosméticos
<i>Fertilizantes basados en amoníaco</i>	Aumentar rendimientos de cultivo
<i>Insecticidas y biocidas</i>	Protección sanitaria
<i>Composites de plástico</i>	Vehículos ligeros
<i>Goma sintética</i>	Llantas

Otro tipo de compuestos químicos que están en auge actualmente, debido a los avances experimentados en los últimos años del siglo XX en la antes mencionada “revolución tecnológica”, son los que forman parte de los materiales electrónicos (semiconductores, supercapacitadores, baterías, etc.) y dentro de ellos los nanomateriales. Junto con los compuestos farmacéuticos y agroquímicos, la producción de estos materiales está cambiando el panorama de la industria química. Es evidente pensar, por tanto, que la demanda de compuestos químicos en el mundo es y será muy alta, y que irá creciendo a causa primeramente del aumento de la población mundial y también debido al incremento de nuevos productos que no dejan de surgir, destinados a mejorar la calidad de la vida humana¹. La industria de compuestos petroquímicos ha ido creciendo anualmente un 7% desde los años ochenta hasta el 2010, alcanzando en este último año unas ventas de 2.4 trillones de euros^{2,4}. Actualmente se pronostican nuevos aumentos para los próximos 11 años. Cepsa ha publicado en 2017 que la producción de compuestos químicos en el mundo aumentará desde 506 Mt en el 2015 hasta 967 Mt en el 2030. Pero no solo esto, sino que el sector de la industria de productos petroquímicos se convertirá en el sector con mayor crecimiento en los próximos años. En la Figura 1.1 se muestra el incremento esperado de dicho sector con respecto a otros sectores hasta el 2030. Se puede observar un crecimiento de la demanda de productos químicos superior al que se destinará en el sector de los compuestos energéticos, alcanzando un 2.9% más del que ahora presenta¹. Como bien sabemos, en la actualidad estos compuestos de tan alta demanda mundial

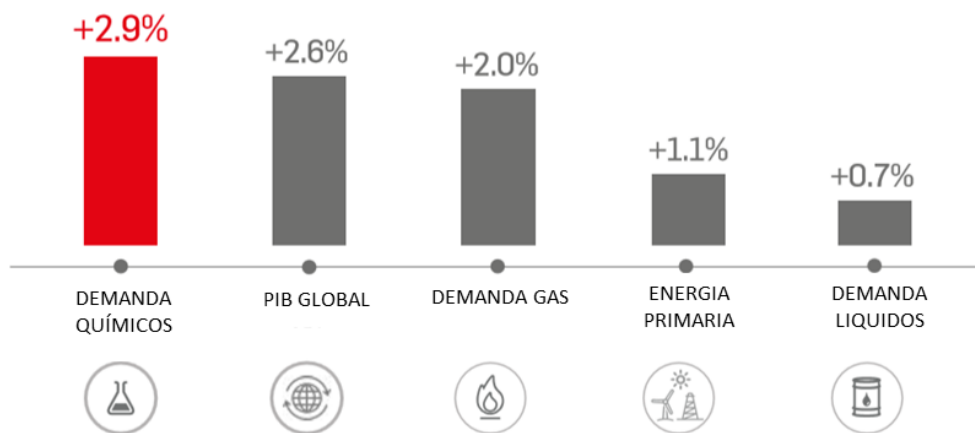


Figura 1. 1 Crecimiento del sector de productos químicos frente al resto en 2030.¹

se sintetizan a partir del petróleo (industria petroquímica), y es por lo que hoy en día la sociedad es altamente dependiente del petróleo. El petróleo es una fuente fósil y no renovable, lo cual conlleva numerosas desventajas entre las cuales cabe destacar como la más importante su agotamiento y por tanto su desaparición como producto primario. Además de esta gran desventaja, cabe destacar también la contaminación que esta industria provoca actualmente^{3,4}. Ya Henry Ford dijo a principios del siglo XX que *“la implementación de una economía basada en fuentes renovables es una opción lógica y necesaria para el crecimiento de toda civilización”* (the implementation of a bio-based economy is a logical and necessary option of the growth of any civilization)⁵. Todo ello desencadena un gran reto científico ya que existe la necesidad de encontrar nuevos productos naturales que sean punto de partida para abastecer la demanda que el mundo reclama, evitando y minimizando la contaminación derivada de su procesado⁴. En el año 2000, Darlye Busch, anterior presidente de la sociedad americana de química postuló que: *“La química verde representa los pilares que mantendrán nuestro futuro sostenible”*², recalcando así el concepto de una química sostenible y verde; haciendo hincapié en que se

reduzca la contaminación que produce hoy en día la industria petroquímica (Tabla 1.2)⁶. Por ello actualmente, se vuelve a incidir en los estudios en los que se parte de compuestos químicos alternativos al petróleo, para conseguir la producción de prácticamente todos los compuestos químicos industriales. Al mismo tiempo hay que lograr que se reduzca la contaminación producida en toda la cadena productiva, que hoy en día perjudica gravemente el planeta. En resumen, se está produciendo un giro en los sistemas de producción para fomentar el uso de la biomasa^{2,7}.

Tabla 1.2 Contaminantes producidos por las diversas industrias (siderúrgica, textil, papel y química).⁶

Sector industrial	Forma de contaminante			
	Gas	Residuo sólido y del suelo	Agua	Otros
Hierro y acero	SO _x , NO _x , HC, CO, H ₂ S	Escoria, desechos, lodo de tratamiento de efluentes	DBO, DQO, aceite, metales, ácidos, fenol, cianuro	Ruido, material particulado
Textiles y cuero	SO _x , HC	Lodo de tratamiento de efluentes	DBO, sólidos, sulfatos y cromo, colorantes	Olor, ruido, material particulado
Pulpa y papel	SO _x , NO _x	Lodo de tratamiento de efluentes	DBO, DQO, sólidos, orgánicos clorados	Olor, ruido, material particulado
Petroquímica y refinerías	SO _x , NO _x , HC, CO, H ₂ S	Catalizador agotado, alquitranes y lodo	DBO, DQO, aceites, fenoles y cromo	Olor, ruido, material particulado
Químicos	Químicos orgánicos	Lodo formado en tratamiento de contaminación y residuos del proceso	DQO, químicos orgánicos, metales pesados, sólidos y cianuro	Olor, químicos tóxicos

1.2. Biomasa

La biomasa es definida como toda aquella materia producida biológicamente, como pueden ser las estructuras celulares de plantas o animales, o todo lo que pueda derivarse o generarse a partir de ellas. La producción de tal recurso ronda en torno a 170 mil millones de toneladas métricas, de las cuales una mitad se obtienen gracias a los océanos y la otra mitad a la zona terrestre. Sin embargo, por ejemplo, no más del 5% de la lignocelulosa producida es usada actualmente de forma eficiente por el ser humano⁸. Es por tanto, la biomasa, una posible fuente renovable para la producción industrial de compuestos químicos, con la característica adicional de que no se prevén problemas asociados a su agotamiento. De esta forma se aprovecharía con mucha más eficiencia un recurso natural abundante y que de momento no tiene casi ningún uso concreto. Esta fuente primaria es actualmente muy estudiada en la dirección de sustituir el petróleo, existiendo multitud de artículos y revisiones científicas^{5,8-10} que lo explican, aunque no hay que olvidar que a principios del siglo pasado ya personajes históricos como Henry Ford o Thomas Edison impulsaron actuaciones en este sentido. Resulta interesante pensar que Henry Ford, quizás el hombre responsable de generar una sociedad basada en el automóvil y por tanto dependiente del petróleo, jugó un rol preponderante en promover los materiales renovables. Estos dos amigos publicitaron la búsqueda de nuevos materiales domésticos basados en caucho americano. Ford creó en 1929 el Edison Institute en Dearborn, Michigan, con el reto de encontrar usos industriales para los cultivos de la época.

Así, en 1931, la soja adquirió un papel principal y fue foco de las investigaciones, desarrollándose en este instituto esmaltes para pinturas de automóviles, lubricantes y numerosas partes plásticas del automóvil derivadas del grano de soja. En 1935 se logró que la compañía Ford utilizara una importante cantidad de soja en la fabricación de diferentes partes de los automóviles que producían, denominando a este nuevo automóvil el “Auto Soja”, creando de esta forma un automóvil que pesaba un 50% menos que un Ford de la época². Pero desafortunadamente la Segunda Guerra Mundial interrumpió este desarrollo haciendo caer en el olvido a tal avance tecnológico. Resulta evidente pensar pues, que Ford debía conocer perfectamente las propiedades y estructuras químicas que engloba esta parte de la biomasa (la soja) para poder conseguir la producción de materiales con iguales o mejores propiedades que las que empleaban. Por tanto, para basar la producción de compuestos químicos de alta demanda, es irrefutable la necesidad de conocer detalladamente la composición de la biomasa para su posterior aplicación como fuente primaria renovable. La biomasa lignocelulósica está integrada por cadenas poliméricas basadas principalmente en átomos de carbono, por lo que presenta una gran ventaja frente a otras posibles fuentes renovables. Además de poseer un alto grado de contenido en carbono, la biomasa se postula como candidata para el remplazo del petróleo ya que también presenta otro aspecto muy importante, a saber: que las emisiones de CO₂ que provoca son nulas o muy bajas. Como es ampliamente conocido, las emisiones de dióxido de carbono son una de las grandes causantes del gran problema de contaminación que envuelve nuestra sociedad, el calentamiento global, definiéndose la biomasa como fuente renovable. Brevemente, con el uso de biomasa como fuente primaria se consigue un balance global de emisiones de CO₂ nulo, ya que en este caso las emisiones de dióxido de carbono

debidas a las reacciones químicas empleadas en los procesos productivos son iguales a las absorciones de dicho gas durante las reacciones de fotosíntesis. Se genera así un ciclo cerrado de consumo y emisión de dióxido de carbono (Figura 1.2)^{11,12,13}. Es por estas dos grandes razones, que existe una amplia posibilidad de suministro sin agotamiento previsible (incluyendo autoabastecimiento) y nulo efecto sobre el cambio climático global con el empleo de la biomasa como fuente primaria, sustituyendo al recurso fósil más usado en el siglo XX: el petróleo. En este sentido, se resalta la bibliografía reciente, donde es posible encontrar una amplia variedad de estudios, revisiones y artículos basados en el uso de la biomasa como fuente primaria de compuestos para la industria química del siglo XXI^{5,8,10-14}.

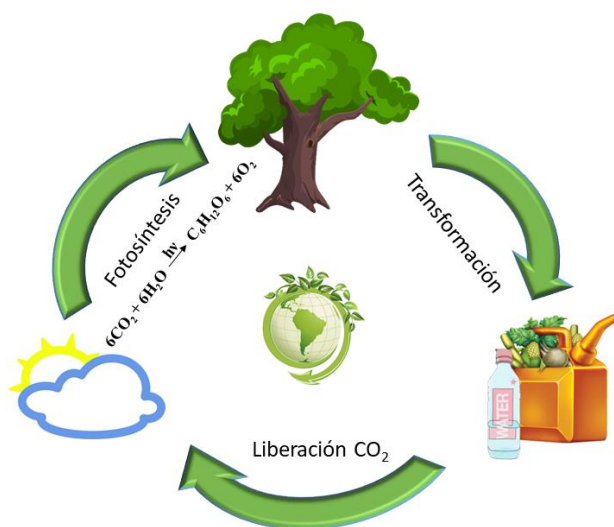


Figura 1.2 Ciclo del CO₂ en la síntesis de compuestos químicos basados en biomasa.

Mediante este recurso renovable, la biomasa, es posible obtener una amplia gama de productos de alto valor añadido, y se pretende integrar la viabilidad, tanto técnica como económica, de su procesado en las biorefinerías. El concepto de biorefinería se refiere simplemente a la transformación de una parte de la biomasa en combustibles y productos químicos¹⁵, pero hay que mencionar un problema al que se enfrenta esta nueva fuente renovable de productos industriales. Este es que la viabilidad técnica del uso de la biomasa pasa por la sustitución de prácticamente todas las instalaciones actuales industriales, que están adaptadas al procesado del petróleo y sus derivados, para que operen en las transformaciones de la biomasa. Pero no solamente existe esta barrera de adaptación a las plantas industriales, sino que también debemos considerar el coste de producción de los compuestos químicos, ya que la biomasa presenta un inconveniente relevante debido a la producción de subproductos no deseados llamados ácidos húmicos^{13,14,16}. Por tanto, el reto científico mencionado anteriormente, va a englobar diversos aspectos entre los que se encuentra la viabilidad económica, donde se tendrá que tener en cuenta la producción de subproductos, y la integración de los equipos de las refinerías actuales.

Tampoco se puede obviar otra parte fundamental que desencadena una disminución en la sostenibilidad de estos nuevos procesos industriales, y que está relacionado con algunos de los principios de la química sostenible, como es el uso de disolventes orgánicos, que actualmente son usados en diversos procesos de las biorefinerías. Brevemente, en el caso de reacciones en fase líquida, es de gran importancia tener en cuenta el disolvente que pueda emplearse en las transformaciones de biomasa, de tal forma que los estudios desarrollados en este campo no sean incoherentes con el objetivo de producir compuestos químicos de forma sostenible. Así es que el uso de disolventes verdes, como se consideran el agua y el bioetanol, han de cobrar un papel fundamental como disolventes en esta nueva etapa industrial. Una vez cumplido el reto de conseguir procesos más verdes y sostenibles, el siguiente paso va a ser una obtención de productos que puedan competir en calidad y sobretodo en precio, con los sintetizados a partir del petróleo. Este último aspecto ha condicionado la implantación de la biomasa como fuente primaria renovable en productos como el biodiesel y el bioalcohol. Sin embargo, el incremento de los precios del petróleo que se está observando actualmente parece que favorecerán dicha tarea, pronosticándose un claro aumento del uso de fuentes renovables desde la actualidad al 2040¹⁷. En otro sentido la producción de bioetanol a partir de la biomasa está bastante implantada industrialmente, produciéndose alrededor de 75 millones de toneladas de este bioetanol en todo el mundo (Figura 1.3)¹². Además, la fermentación de glucosa para la

producción del ácido láctico está establecida comercialmente y por tanto disponible para su venta y consumo^{18,19}.

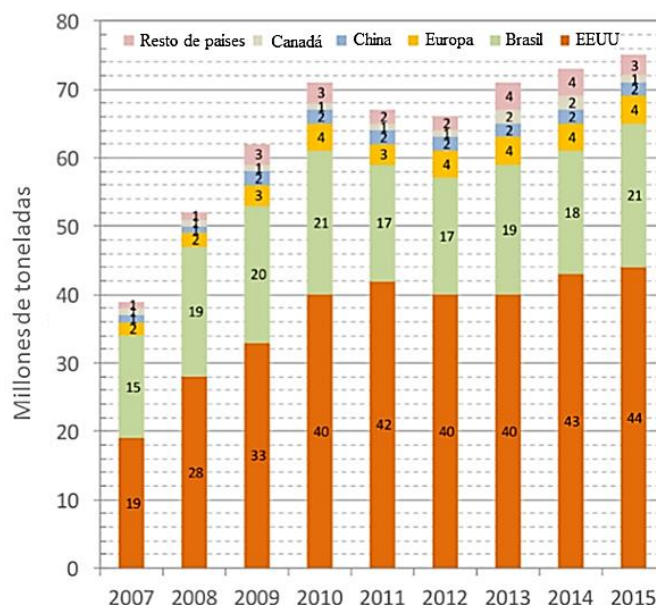


Figura 1.3 Producción mundial de bioetanol en millones de toneladas y por países.¹²

1.2.1. Conversión de la biomasa en moléculas plataforma

Como ya hemos apuntado anteriormente, la biomasa puede dar lugar a un amplio abanico de compuestos químicos primarios, a partir de los cuales se obtienen otro sinfín de moléculas de interés: las llamadas moléculas plataforma^{8,12,16,20,21}. La causa por la que se obtienen tanta diversidad en productos químicos con el uso de la biomasa puede asociarse a la alta proporción de átomos de oxígeno, y las menores fracciones de hidrogeno y carbono, que presenta la biomasa lignocelulósica en relación con al petróleo. La biomasa está formada por celulosa (35-

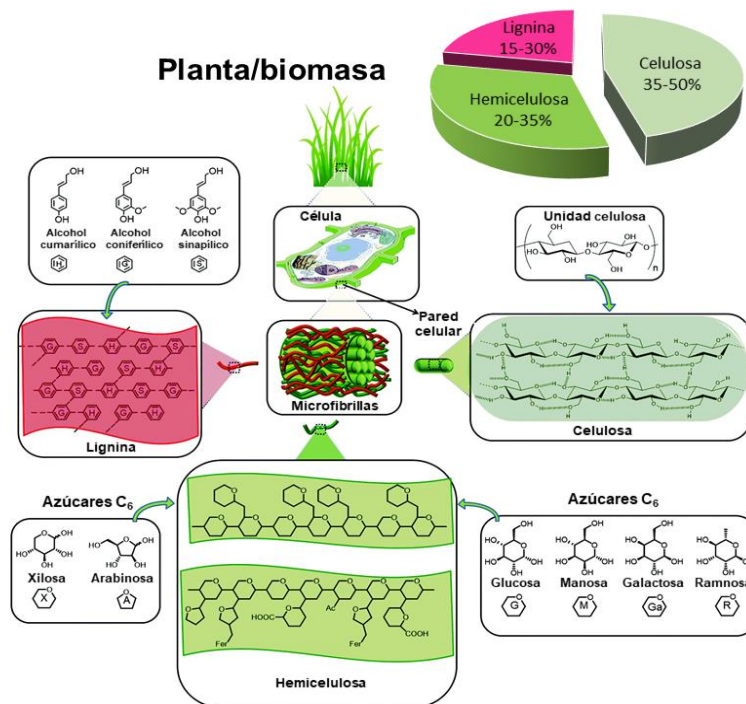


Figura 1. 4 Principales moléculas que componen la biomasa lignocelulósica.⁵

50%), hemicelulosa (20-35%) y lignina (15-30%) (Figura 1.4)¹³; definiéndose la celulosa como un polímero cristalino y lineal cuyo monómero es la glucosa y uniéndose entre sí mediante enlaces glucosídicos. Por lo contrario, la composición de la hemicelulosa es aleatoria combinando pentosas, hexosas y ácidos urónicos. Siendo ambas fuentes extraordinarias de monosacáridos, los cuales deberán ser tratados con el fin de conseguir la síntesis de moléculas plataforma. Finalmente, está la lignina que es una macromolécula poliaromática bastante compleja y resistente, es la responsable de la rigidez que presenta la estructura de las paredes de las plantas¹³. Es esta parte de la planta la que encapsula a la celulosa y hemicelulosa mediante enlaces covalentes y de puentes de hidrógeno, por lo que habrá que realizar un proceso previo costoso para la separación de la biomasa en sus 3 principales compuestos.

En general estos 3 compuestos básicos de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) pueden ser transformados en una gran variedad de compuestos químicos ampliamente demandados como combustibles, resinas o ácidos (Figura 1.5), pasando principalmente por compuestos químicos más sencillos, que en el caso de la celulosa y hemicelulosa son los monosacáridos respectivos (glucosa y xilosa).

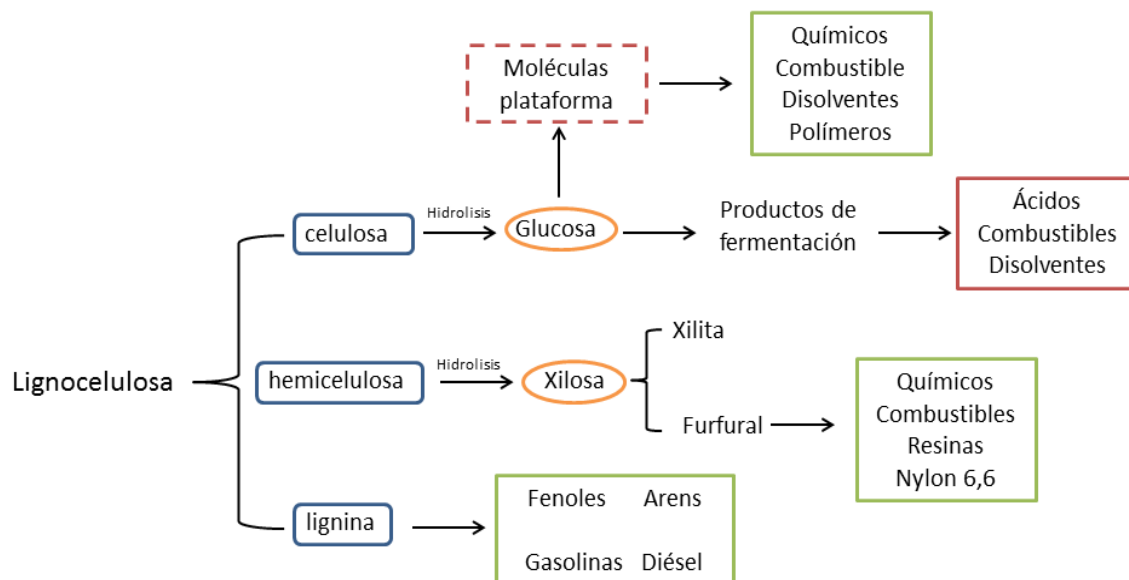


Figura 1. 5 Principales moléculas que componen la biomasa lignocelulósica.

Habitualmente las tres rutas principales que transforman la biomasa en combustibles y productos químicos son la gasificación, la pirolisis y la hidrólisis. Por un lado, la gasificación y la pirolisis abarcan la transformación de dicha fuente primaria (lignocelulosa) en plataformas como el gas de síntesis y los biocombustibles. En cambio, la hidrólisis es un proceso más complejo debido a la etapa donde la lignocelulosa es dividida en sus partes constituyentes.

Todos estos procesos de craqueo de la lignocelulosa requieren de materiales/compuestos que favorezcan y aceleren la reacción. Estos materiales son llamados catalizadores y se definen como compuestos químicos que aceleran, o lo que es lo mismo, bajan la energía de activación de la reacción, de tal forma que el reactivo pasa a la molécula intermedia con mayor facilidad y por lo tanto rapidez, finalizando en la obtención del producto deseado. Es evidente pues, que los procesos de hidrólisis que nos conciernen en dicho apartado se definen como reacciones catalizadas. Existen dos tipos de catálisis: la homogénea y la heterogénea. Mientras que la catálisis homogénea usa compuestos químicos disueltos en el medio como catalizadores formando una disolución uniforme (homogénea), la catálisis heterogénea supone que los reactivos químicos están en una fase (disueltos o en fase gas o vapor) mientras que el catalizador es normalmente un sólido. Lo que le otorga una gran ventaja desde el punto de vista industrial a los procesos con catalizadores heterogéneos, que es la eliminación de las etapas de separación de los productos y el catalizador, así como la posibilidad de trabajar en continuo. También la reutilización y regeneración de los catalizadores va a ser mucho más trivial en el caso de los procesos heterogéneos. Debido a esta clara e importante ventaja, la catálisis heterogénea toma un papel mucho más importante que la homogénea en el tema que nos compete^{8,14,20}; ya que esta tesis doctoral pretende desarrollar catalizadores para reacciones químicas que se puedan implantar en la industria.

Lo que propone la sociedad científica dedicada al sector de la transformación catalizadas de la biomasa, no es más que retroceder en el tiempo y volver al uso de materiales procedentes de la naturaleza para sintetizar otros de mayor interés, como por ejemplo se hacía para la extracción del ácido fórmico; el cual se obtenía a partir de las hormigas. John Ray en 1671 aisló por primera vez el ácido orgánico más sencillo mediante la destilación de un gran número de hormigas rojas machacadas^{22,23}. La fermentación de azúcares para la obtención de alcoholes como el etanol, es otro de los grandes ejemplos de cómo una molécula química que hoy en día se sintetiza en toneladas puede partir y parte de un recurso renovable tan sencillo como la fructosa o, en general el azúcar. Este proceso de fermentación se atribuye ya a los antiguos griegos que producían vino. Más adelante Louis Pasteur, en 1856, descubrirá realmente todas las etapas químicas que abarcan esta fermentación alcohólica, demostrando la necesidad de hongos llamados levaduras que actúan en condiciones anaeróbicas, produciendo biocatalíticamente el alcohol etílico. No solo la producción del etanol fue racionalizada gracias a este científico, sino que Pasteur también consiguió entender las diferencias entre la fermentación alcohólica y la láctica; de tal forma que pudo explicar a la comunidad científica la producción del etanol a partir de los azúcares y la del ácido láctico a partir de la caña de azúcar. El ácido láctico fue producido accidentalmente por un fabricante de alcohol francés (M. Bigo) que pretendía sintetizar etanol a partir de la caña de azúcar y al obtener productos agrios, el científico Pasteur encargado de este estudio, pudo entender que la fermentación láctica se lleva a cabo gracias a las actividades realizadas por microorganismos y no por levaduras. Este mismo químico, al cual se le otorga el papel de padre de la microbiología, hallará posteriormente también las causas de la fermentación acética a partir de lo que antiguamente llamaban cerveza ácida, y que se producía

solo en ciertas ocasiones y bajo otras condiciones. Tal fermentación está basada en una necesaria exposición al aire, debido a que este proceso químico lo llevan a cabo bacterias aeróbicas^{24,25}. Por tanto, en esta época ya se empieza a considerar a estos compuestos, en este caso las levaduras, microorganismos y bacterias, como materiales o catalizadores que provocan las reacciones químicas de fermentación^{26,27}. Aunque en estos ejemplos no se pueda clarificar el uso de catalizadores, es posible citar diversos ejemplos donde su muestra el uso de catalizadores ya en la antigüedad a pesar de que no recibiesen esta denominación. Como todos sabemos la producción de jabón a partir de aceites usados es una reacción que necesita de un catalizador externo que produzca dicha reacción, hablamos pues de la sosa caustica o hidróxido sódico (NaOH). En este tipo de reacción llamada saponificación, los ácidos grasos disueltos en una solución alcalina o básica (NaOH), sufren una ruptura del enlace éster formando así el jabón²⁸. Otros ejemplos como la síntesis del ácido múxico o el éter etílico vienen dados gracias a catalizadores, en este caso ácidos inorgánicos, que son quienes favorecerán la reacción y provocarán la formación del compuesto de interés. El ácido múxico se forma a partir de la oxidación de la galactosa usando ácido nítrico como catalizador. Este ácido múxico fue descubierto por Scheele en 1870, y sobre él se describe textualmente: *se obtiene haciendo actuar el ácido nítrico sobre goma arábiga, á cuyo principio debe su nombre; pero se le puede obtener tambien con el azúcar de leche, circunstancia por la cual Scheele le denominó ácido sacaro-láctico*²⁹. De igual forma se produce el éter etílico a partir de dos moléculas de etanol usando ácido sulfúrico o también textualmente: *la deshidratación puede efectuarse en fase vapor, haciendo pasar alcohol en estado de vapor sobre alúmina a unos 240-260 °C*³⁰.

Viendo este breve e incompleto resumen de ejemplos, se puede considerar que lo único que se pretende hacer hoy en día es volver hacia atrás para recuperar el uso de fuentes renovables. Pero ahora se deben aplicar los conocimientos científicos adquiridos durante las últimas décadas para conseguir remplazar el petróleo, que en su día sacó del mercado a la biomasa, y a los materiales naturales como materia prima de la industria química. Se trata, por tanto, de realizar la optimización de los procesos que engloban la producción de esta amplia gama de productos químicos, que la sociedad requiere, utilizando compuestos derivados de la biomasa. Como se sabe el petróleo sustituyó a la biomasa, debido a los bajos costes, en la producción de los compuestos químicos industriales. Para ello hubo que realizar una transformación tecnológica que permitió su aplicación en muy diversos procesos industriales. Es por ello que ahora toca darle la vuelta a este suceso histórico, de tal forma que se consiga esta misma optimización y aplicación en el sector industrial de los procesos que transforman la biomasa en productos químicos. Para ello es requerido de nuevo (ya que la mayoría de los procesos petroquímicos conlleva el uso de catalizadores) el desarrollo de nuevos catalizadores. En nuestro caso, como ya hemos mencionado nos centraremos en la catálisis heterogénea, ya que es la que puede adaptarse con mayor eficiencia y eficacia al sector industrial.

Como ya se ha indicado anteriormente hay un sinnúmero de transformaciones de la biomasa en compuestos de alto interés económico, todas ellas llevadas a cabo mediante reacciones químicas como: hidrogenaciones, deshidrogenaciones, deshidrataciones, hidrogenólisis, oxidaciones, reducciones, etc. Cada una de estas reacciones va a estar catalizada por un compuesto químico de diferente naturaleza, debiendo aportar dichos catalizadores sus propiedades básicas, ácidas, metálicas o una yuxtaposición de ellas. Como también se ha señalado los procesos industriales suelen requerir de los catalizadores para acelerar las reacciones. Frecuentemente estos catalizadores trabajan en fase heterogénea y por tanto son sólidos, que han de ser estables en las condiciones de reacción, manteniendo su estructura y propiedades superficiales, sin disolverse en el medio. El uso de este tipo de catalizadores heterogéneos pretende en muchas ocasiones sustituir en la industria a los típicos catalizadores disueltos; por ejemplo, a los ácidos orgánicos (HF o H₂SO₄), debido a su toxicidad y peligrosidad. También aportan los catalizadores heterogéneos ventajas económicas, debido a su sencilla recuperación, posibilidad de trabajar en continuo y/o facilitar su rehuso. Una de las sistemáticas de preparación de catalizadores heterogéneos más utilizada es el uso de soportes, para incorporar los componentes sólidos y maximizar la superficie expuesta de las fases activas, ya sean ácidos, bases o metales. Es por ello que el estudio de los sólidos catalíticos soportados está en creciente desarrollo y en los últimos años ha experimentado un crecimiento exponencial^{21,31-35}.

La catálisis básica heterogénea se basa en materiales sólidos que presenten las propiedades básicas requeridas, ya sean bases de Brønsted o de Lewis. La basicidad se define como la propiedad que posee una sustancia capaz de aceptar protones (Brønsted) o de donar electrones (Lewis), así pues, el material sólido básico puede ser capaz de favorecer o acelerar ciertas reacciones como la migración de los dobles enlaces, hidrogenaciones, aminaciones, condensaciones aldólicas y adiciones de Michael. Los catalizadores que se emplean habitualmente en estas reacciones, u otras catalizadas que requieran el mismo tipo de catalizador, son los óxidos metálicos, zeolitas y materiales básicos del tipo no óxido. Los óxidos alcalinotérreos como MgO, CaO, SrO y BaO y las zeolitas convenientemente modificadas son los más empleados. Los óxidos alcalinotérreos poseen sitios básicos fuertes siguiendo el orden: BaO > SrO > CaO > MgO; los cuales pueden ser combinados con diversas proporciones para obtener otro tipo de propiedades que puedan ser de interés^{36,37}. En cambio, las zeolitas se entienden como materiales más complejos debido a que sus características vienen determinadas por su capacidad de intercambio iónico y por la estructura específica de los poros. Las propiedades de estos materiales son del tipo ácido-base y se controlan seleccionando los tipos de cationes intercambiados con iones y mediante su relación Si/Al. Para preparar zeolitas básicas se pueden tomar dos caminos diferentes: por un lado, está la posibilidad de realizar un intercambio iónico con iones de metales alcalinos, y por el otro el de impregnar los poros de zeolita con partículas finas, que pueden actuar como bases, habitualmente óxidos metálicos. El primero produce sitios básicos relativamente débiles, mientras que del segundo proceso resultan sitios básicos fuertes. Con las zeolitas intercambiadas usando iones alcalinos, el tipo de ion alcalino utilizado va a afectar en la fuerza básica de las zeolitas resultantes, siguiendo el

siguiente orden: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Este tipo de basicidad presenta una menor fortaleza debido a que el enlace producido entre el oxígeno perteneciente a la estructura de la zeolita es de naturaleza covalente, de tal forma que el O^{2-} pierde fuerza básica con respecto a las partículas finas de un óxido alcalino o alcalinotérreo depositado en las cavidades de la zeolita. Es por ello que se entiende que la deposición de partículas finas de óxidos, como por ejemplo el Cs_2O , dentro de las cavidades de la zeolita producirá centros básicos con mayor fortaleza³⁶. Otro tipo de catalizador básico descrito son los compuestos que no se basan en óxidos, y por tanto que su basicidad no proviene del ion O^{2-} , como por ejemplo el fluoruro de potasio soportado sobre alúmina ($\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Este tipo de catalizador se ha usado en ciertas reacciones catalizadas por bases como por ejemplo la adición de Michael, la reacción de Wittig-Honner y la condensación de Knoevenagel³⁶. Por otra parte, también se han postulado para su uso industrial, los catalizadores básicos del tipo sílice mesoporosa funcionalizada con grupos amino o los oxinitruros de metales alcalinotérreos, estos últimos aplicados también en fotocatalisis^{37,38}.

Por otro lado, la catálisis ácida se basa, del mismo modo que la básica, en dos tipos de acidez dependiendo de si los compuestos químicos son capaces de ceder protones o bien de aceptar electrones, denominándose ácidos de Brønsted o Lewis respectivamente. Estos sólidos catalíticos son activos en otros tipos de reacciones, entre las cuales se pueden destacar: las reacciones de deshidratación, condensación, hidratación, esterificación, isomerización y craqueo. La mayoría de estas, involucradas ya en procesos industriales, emplean sólidos ácidos como: resinas de intercambio catiónico (amberlitas), zeolitas y óxidos metálicos como MnO, B₂O₃, Al₂O₃, TiO₂/SiO₂, ZrO₂ y el Nb₂O₅³⁷. En la catálisis ácida cobra especial interés el uso de materiales sólidos para trabajar en fase heterogénea de manera que se logre la sustitución de los ácidos inorgánicos muy usados también en el sector industrial, como lo son el ácido fluorhídrico o el ácido sulfúrico. Estos catalizadores ácidos en fase homogénea fueron empleados en procesos industriales simplemente para maximizar el rendimiento al producto de interés, sin tener en cuenta el impacto ambiental de los residuos inorgánicos y los subproductos tóxicos formados durante la reacción. Habitualmente los desechos cuando se usan ácidos inorgánicos implican etapas de separación, debido a la formación de grandes volúmenes de residuos peligrosos, que hoy en día no son bien aceptados ni por el medio ambiente ni por la sociedad^{39,40}. Los catalizadores sólidos que se mantienen en una fase separada del resto de reactivos, incluyendo en su caso al disolvente, ayudan a realizar las reacciones en condiciones más suaves. La eficiencia atómica de la reacción se mejora, el proceso se simplifica, los materiales catalíticos presentan una mayor vida útil (a través de la reutilización) y el volumen de desechos se reduce significativamente. En el caso de las zeolitas, que son ampliamente aplicadas en la industria petroquímica, estos materiales presentan una alta estabilidad térmica

y química, pero su actividad queda ciertamente restringida en reacciones orgánicas donde los tamaños moleculares de los reactivos permitan acceder a los pequeños poros, dando lugar a una menor eficiencia catalítica para muchos procesos⁴¹. Aun presentando ciertos inconvenientes las zeolitas son posiblemente los catalizadores ácidos más frecuentes en bibliografía, estudiándose desde reacciones del tipo de deshidratación hasta las esterificaciones^{14,42-44}. Al igual que las zeolitas, las resinas de intercambio catiónico son ampliamente usadas en el campo de transformación de biomasa. Este material se define como un polímero orgánico cuyas propiedades vienen definidas no solo por la naturaleza del monómero y por el grado de polimerización y entrecruzamiento, sino también por los grupos funcionales específicos que puedan ser incorporados en la matriz polimérica⁴⁵. Un aspecto muy estudiado es el anclaje del ácido sulfónico a la resina, por sulfonación del copolímero con ácido sulfúrico concentrado o ácido clorosulfónico⁴⁶ o mediante copolimerización con compuestos aromáticos que contienen grupos de ácido sulfónico. Además de la funcionalización de dichas resinas, con ciertos grupos funcionales, que aportan el carácter ácido, también se pueden anclar otros compuestos básicos, redox o incluso metales de forma que se obtenga otro tipo de propiedades en el material catalítico. En otro sentido, estas posibles funcionalizaciones de las resinas pueden cambiar sus propiedades químicas, como la estabilidad térmica, por ejemplo al incorporar grupos que retiren electrones como los halógenos (Br y Cl) como dopantes⁴⁷. No tan implementados industrialmente están los llamados polioxometalatos⁴⁸, unos óxidos mixtos que presentan a priori una acidez bastante mayor que los ácidos minerales e incluso que las zeolitas o resinas⁴⁹.

En lo que se refiere a la catálisis metálica, cobran especial importancia los metales de transición como Ru, Pt, Ag, Cu, Ni, Pd, Zn, Mg, o Cr; ya que estos metales en su estado reducido tienen la propiedad de catalizar reacciones de hidrogenación y deshidrogenación mayoritariamente^{10,50-53}. Estos metales también requieren el uso de un soporte para poder aumentar la dispersión de las nanopartículas metálicas, exponiendo la mayor proporción posible de átomos en su superficie. Actualmente también están cobrando importancia otros metales no preciosos como el hierro, manganeso y el cobalto en este mismo campo de estudio, habiéndose publicado diversas revisiones y artículos recientemente⁵⁴⁻⁵⁷. Frecuentemente en la síntesis de cetonas se emplean metales como el Ru y el Ir ya que este proceso es llevado a cabo mediante la deshidrogenación de alcoholes secundarios⁵⁸. Otros compuestos de alto valor añadido se obtienen por reacciones de hidrogenación tal como, la gamma valerolactona (GVL) que se produce mediante la hidrogenación del ácido levulínico (LA). Este último compuesto es considerado una de las más importantes moléculas plataforma, por lo cual hay un sinnúmero de estudios sobre LA, de donde cabe destacar el uso de rutenio como metal activo, seguido por el paladio y el platino, obteniendo altos rendimientos de este proceso químico^{10,14,59-62}. Otras reacciones de hidrogenación, que también son clasificadas como interesantes en el campo de la catálisis heterogénea con compuestos plataforma son las hidrogenaciones del 5-hidroximetil furfural (HMF) o la del furfural, donde se emplean los metales antes citados, como Ru, Pd o el Cu. En la hidrogenación del furfural, específicamente, dependiendo del producto de interés y las selectividades se emplean los metales antes indicados, pero además recientemente se está incluyendo el níquel y la combinación de varios metales, con el fin de aumentar los rendimientos y bajar los costes⁶³⁻⁶⁶. Es por tanto la catálisis basada en metales soportados una

de las vías más empleada en la revalorización de la biomasa, siendo muy frecuente el uso de metales nobles soportados, ya sea formando catalizadores con un solo metal (monometálico)⁶⁷⁻⁷¹ o combinando varios de ellos^{72,73}.

1.3. Azúcares como derivados de la biomasa

Como bien se ha mencionado en el apartado anterior, los azúcares son compuestos derivados de la biomasa, ya que están presentes como monómeros de las cadenas poliméricas en el caso de la celulosa, la hemicelulosa y el almidón; o bien en forma de azúcares simples como pueden ser la sacarosa, glucosa y fructosa. Los azúcares o carbohidratos más comúnmente empleados suelen ser los monosacáridos ya sean de 5 o 6 carbonos (C₅ o C₆) debido a la gran variedad de moléculas plataforma que se pueden obtener a partir de ellos. La Figura 1.6 muestra que a partir de estos compuestos C₅ y C₆, es posible producir diversas moléculas plataforma como los 1,4-diácidos, 5HMF y 2,5-FDCA, 3-HPA, ácido aspártico, ácido glutámico o ácido glucárico, a partir de las cuales derivan otra gran cantidad de compuestos químicos. Hay que mencionar que la Figura 1.6 solo muestra una sección de la gran cantidad de productos químicos que se pueden obtener a partir de estos compuestos derivados de la biomasa, ya que existen muchas más moléculas plataforma sintetizadas a partir de las transformaciones de estos carbohidratos C₅ y C₆ como, el sorbitol, el glicerol, el ácido levulínico, la acetona o el etanol⁵.

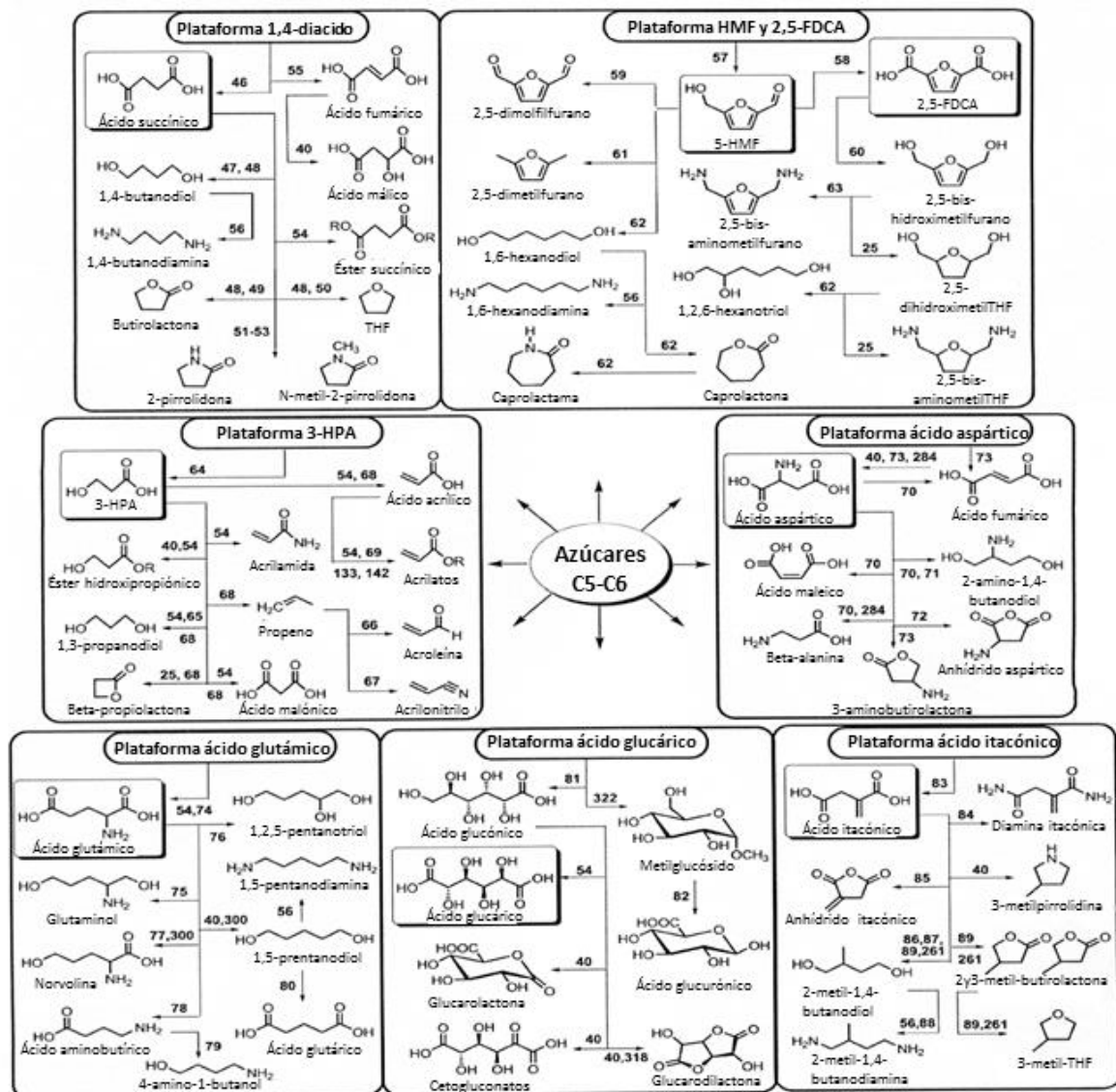


Figura 1.6 Moléculas plataforma sintetizadas a partir de azúcares C5 y C6, y a partir de las cuales se pueden obtener otras muchas moléculas de alto interés.⁵

Como es evidente los azúcares pueden ser el punto de partida de muchos productos químicos que hoy en día tienen una alta demanda en el panorama industrial. Por consiguiente, hay que recordar cómo se sintetizan. La biomasa sufre procesos de hidrólisis^{12,74-76}, obteniéndose los carbohidratos, los cuales son reactivos para la obtención de las moléculas plataforma. Por tanto, en bibliografía es fácil encontrar una gran cantidad de estudios de la transformación de azúcares^{8,11,77-81}.

No hay que olvidar que los azúcares, a diferencia del petróleo contienen gran proporción de átomos de oxígeno en sus fórmulas químicas. Esto sin duda condicionará el tipo de reacciones y de catalizadores que se han de aplicar para su transformación en productos químicos. Por ejemplo, la alta reactividad que presentan los grupos hidroxilos condiciona las transformaciones de los azúcares y la formación de subproductos. Así en presencia de catalizadores ácidos, se generan ácidos húmicos⁸²⁻⁸⁵, que a su vez actúan desactivando dichos catalizadores. Esto implica, en otro sentido, que hay que regenerar los catalizadores antes de su reutilización.

1.3.1. Sacarosa, glucosa y fructosa

Específicamente en esta tesis doctoral la sacarosa, la glucosa y la fructosa van a ser las tres moléculas usadas como reactivos para el estudio de las propiedades catalíticas de los nuevos materiales que se van a preparar. Lógicamente pretendemos producir eficientemente moléculas plataforma o productos que tengan un alto valor añadido. Hay que recordar que la sacarosa es la combinación de una molécula de fructosa más otra de glucosa y este disacárido puede obtenerse a partir del azúcar de caña directamente. Por otro lado, los monosacáridos constituyentes de este disacárido, la glucosa y fructosa, pueden ser obtenidos mediante diversas vías sintéticas: la glucosa puede conseguirse a partir del almidón, de la celulosa, de la hemicelulosa o evidentemente de la sacarosa. El otro monosacárido de interés en esta tesis es la fructosa la cual se puede extraer a partir de la glucosa por isomerización, de la celulosa, de la hemicelulosa y, al igual que la glucosa, de la sacarosa. Estos dos monosacáridos se producen por reacciones de hidrólisis a partir de la celulosa o la hemicelulosa^{11,74,75}. La glucosa y la fructosa en especial tienen un alto interés en este campo de investigación de la síntesis de compuestos químicos a partir de la biomasa, ya que a partir de ellas es posible obtener un gran abanico de productos químicos, como se presenta en la Figura 1.7⁸⁶.

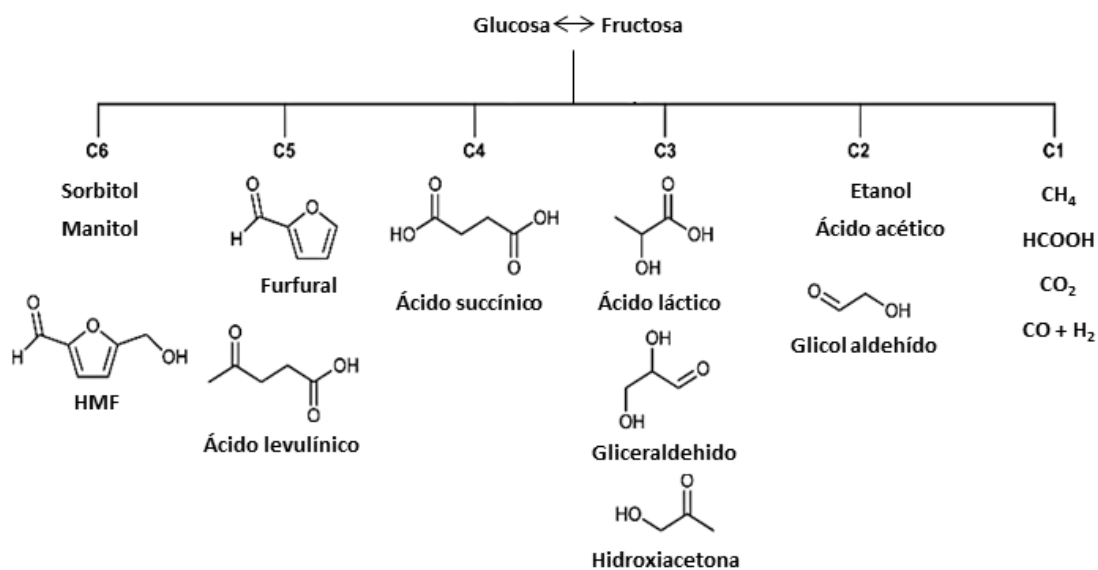


Figura 1. 7 Breve esquema de algunos ejemplos de rutas sintéticas usadas para la obtención de compuestos químicos de alto interés.

1.4. Deshidratación de la fructosa

La deshidratación de la fructosa, y también de la glucosa, aunque con mayor dificultad, permite la obtención del 5-hidroximetilfurfural (5HMF). Este es una de las moléculas plataforma más estudiadas en bibliografía, debido a las diversas posibilidades de obtener productos de interés a partir de ella^{8,10,87-90}. Como se esquematiza en la Figura 1.8, el 5HMF es una molécula base con muchas posibilidades, y es por ello que en esta tesis dedicamos un apartado a su estudio.

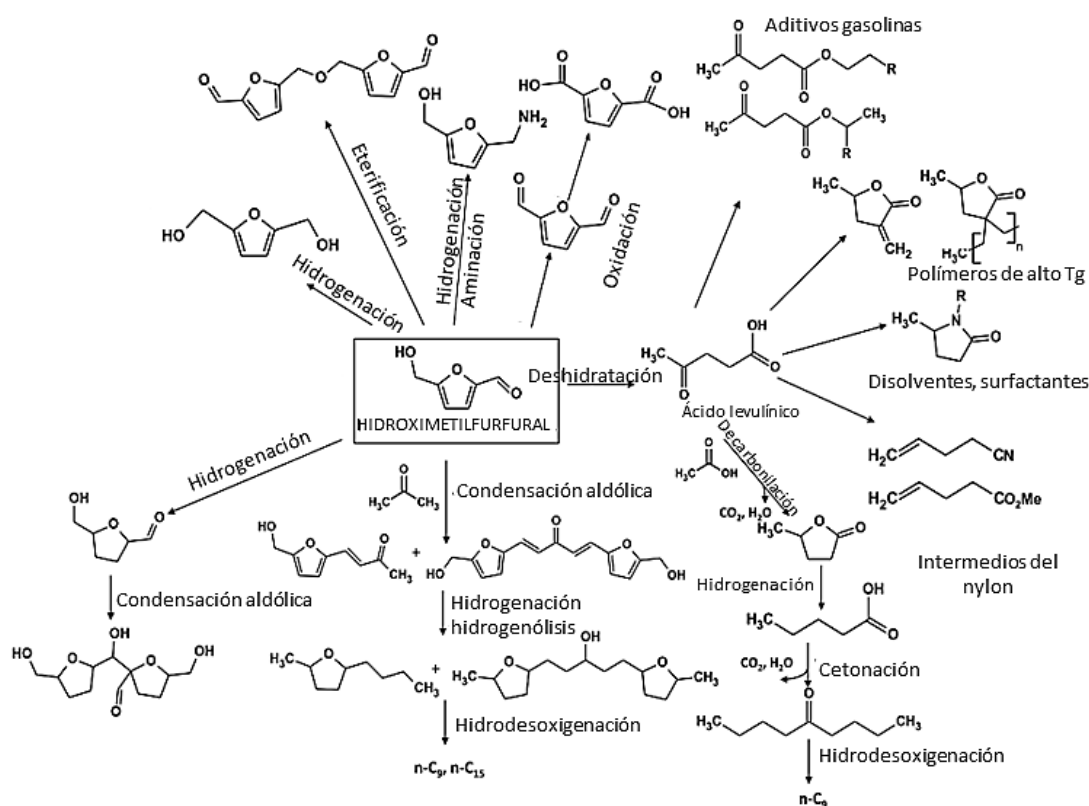


Figura 1.8 Rutas sintéticas basadas en el 5HMF como reactivo.⁹¹

La síntesis del 5HMF requiere la transferencia de protones, luego es catalizada por ácidos como se indica en la Figura 1.9. Evidentemente existen numerosos estudios donde se emplean ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos⁹²⁻⁹⁴ y sales ácidas⁹⁵⁻⁹⁷, pero estos catalizadores no permiten trabajar en condiciones heterogéneas, que son las convenientes como se ha indicado anteriormente, y es por ello que en esta tesis doctoral nos centramos en los catalizadores sólidos. Comúnmente los sólidos más empleados en esta reacción son las zeolitas^{8,98-101} y las resinas de intercambio iónico, destacando la Amberlita-15 (Amb-15)¹⁰²⁻¹⁰⁷. Aunque en menor grado, también se usan como materiales catalíticos óxidos metálicos u óxidos mixtos con propiedades ácidas^{103-105,108,109}.

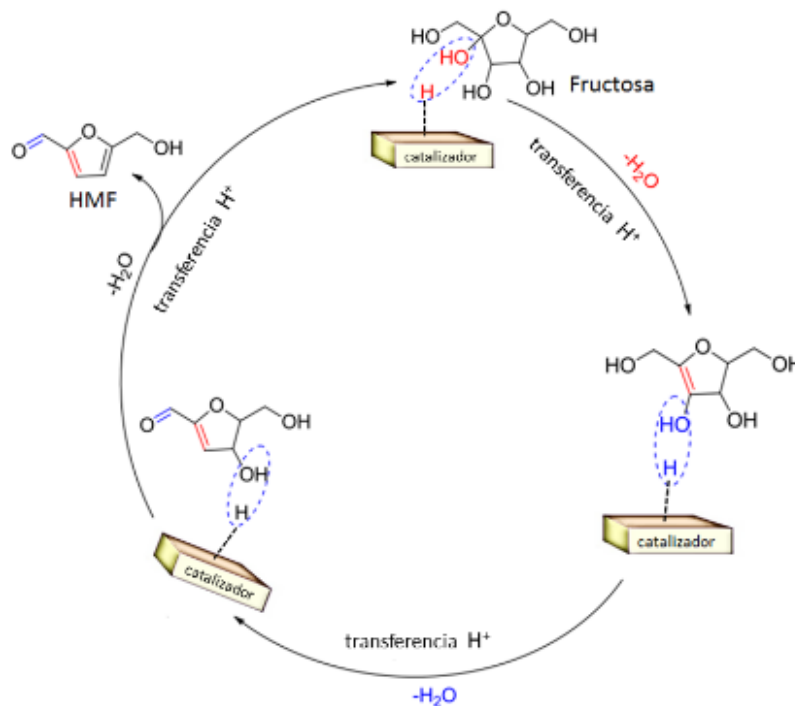


Figura 1. 9 Esquema de reacción de la deshidratación de la fructosa a 5HMF.

Frecuentemente esta reacción de obtención de 5HMF a partir de fructosa se realiza en fase líquida, usando agua como disolvente, lo que es interesante desde el punto de vista de la química sostenible¹¹⁰⁻¹¹³. Pero también se pueden encontrar estudios basados en otros disolventes como alcoholes de cadena corta, ya sea el metanol o el etanol¹¹⁴⁻¹¹⁶. El etanol como ya ha sido mencionado se considera, al igual que el agua, como un disolvente verde. Por tanto es una alternativa al agua, generando otro tipo de productos en la reacción, debido a la fácil etilación que pueden experimentar los grupos OH tanto de los reactivos como de los productos¹¹⁷. En la Figura 1.10 presentamos el árbol completo de todas las rutas sintéticas que pueden desencadenarse a partir de la deshidratación de la fructosa, tanto en medio acuoso como en medio etanol.

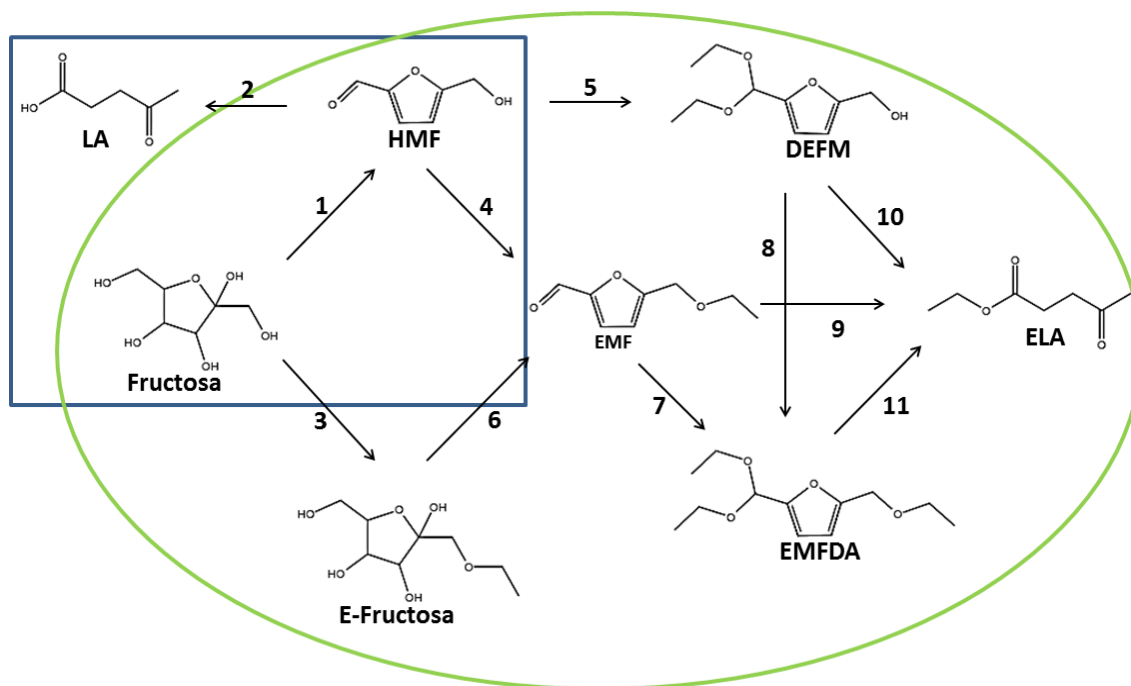


Figura 1. 10 Esquema de reacción en medio acuoso (azul) y etanol (verde) de la deshidratación de fructosa.¹¹⁷

Sobre esta transformación catalizada se pueden encontrar una gran variedad de resultados en bibliografía. Por una parte existen muchos estudios basados en la influencia del disolvente, observándose una mejora de las actividades catalíticas en general con el uso de disolventes orgánicos (gamma-butirolactona-GBL, dimetilsulfóxido-DMSO, metil-isobutil-cetona-MIBK, dimetil sulfamida-DMF, tetrahidrofurano-THF) o cuando se utilizan sistemas bifásicos, que combinan agua y un disolvente orgánico^{99,100,105,106,118,119}. Pero teniendo en cuenta el objetivo general de esta tesis sería absurdo pensar en el uso de disolventes orgánicos, que convertirían esta transformación química en un proceso no sostenible, por tanto, nos centraremos en estudios con disolventes verdes. Ajustándonos a los estudios donde no se emplean disolventes orgánicos, los catalizadores más usados en la deshidratación de fructosa son las zeolitas y las resinas de

intercambio iónico. Wei Fan ha reportado que la zeolita H-beta a 150°C produce un 18% de rendimiento hacia el 5HMF¹²⁰, además esta misma zeolita modificada puede llegar a alcanzar hasta un 55% de EMF, cuando se usa etanol como disolvente a 125°C¹¹⁵. Empleando medio acuoso y temperaturas entre 130-150°C, con zeolitas y óxidos metálicos, los rendimientos a 5HMF no suelen superar el 35%, alcanzándose este valor máximo con catalizadores de óxido de niobio³¹. Otros óxidos metálicos en forma de nanopartículas, como el TiO₂ y ZrO₂, han mostrado rendimientos similares de 5HMF (30-38%) a partir de la fructosa, pero en este caso mediante irradiación de microondas¹²¹. Las resinas de intercambio iónico también son ampliamente estudiadas para esta reacción dando lugar a rendimientos a HMF más altos (70-80%) pero usando habitualmente sistemas bifásicos que incluyan un disolvente orgánico^{103,105}. Además, existen también otros materiales de mayor complejidad, ya mencionados anteriormente, que hasta el momento no han sido estudiados con mucha profundidad, y que pueden ser buenos candidatos para su uso en reacciones de deshidratación; estos son los heteropoliácidos o polioxometalatos de composición diversa y clasificables como óxidos mixtos. Estos sólidos han sido estudiados sin soportar de forma comparativa con ácidos orgánicos, zeolitas o resinas, y producen generalmente mayores actividades catalíticas hacia el 5HMF a partir de la fructosa^{49,109}.

1.5. Hidrogenación/hidrogenólisis de azúcares

El 1,2-propanodiol (PDO), también llamado propilenglicol, es un compuesto químico utilizado en diversos campos como en la industria alimentaria, farmacéutica o de cosméticos. También tiene especial importancia como lubricante y anticongelante, como humectante, disolvente, aceites de fragancia y también se emplea con frecuencia como aditivo en muchos productos médicos de alta sensibilidad a causa de su baja toxicidad^{51,122}. La síntesis de tal compuesto puede darse a partir del óxido de propileno, del glicerol o del ácido láctico^{10,123}, pero tanto el ácido láctico como el glicerol pueden obtenerse a partir de azúcares¹⁰. Con el uso de azúcares como reactivos es habitual encontrar una vía de síntesis a través del glicerol, ya que a partir de la glucosa/fructosa es posible llegar a la obtención de este compuesto intermedio de la reacción^{124,125}.

Se ha podido observar en diferentes investigaciones que la glucosa es la culpable de la producción del sorbitol en los productos de hidrogenación, mientras que la hidrogenación de la fructosa da lugar al manitol; siendo ambos productos también isómeros (Figura 1.11)^{126,127}. Por lo que se refiere a la formación del PDO a partir de los carbohidratos, una de las vías más

habituales descrita en bibliografía es la que se inicia en una reacción de hidrogenación de los azúcares dando sorbitol o manitol, para seguir a través de una reacción de hidrogenólisis de un enlace C-C, generándose así el glicerol, y a partir del cual se produciría el PDO gracias a una hidrogenólisis del enlace C-O. Esta cascada de reacciones se esquematiza en la Figura 1.11-a¹⁰. Sin embargo, también existe otra posible ruta, que pueden seguir la glucosa y la fructosa para dar lugar al PDO. Se trata de una vía que tiene como productos intermedios el gliceraldehído y la dihidroxiacetona, formados mediante una reacción retro-aldólica, y a partir de ellos se produce el glicerol y el PDO, como se muestra en la Figura 1.11-b^{126,128}.

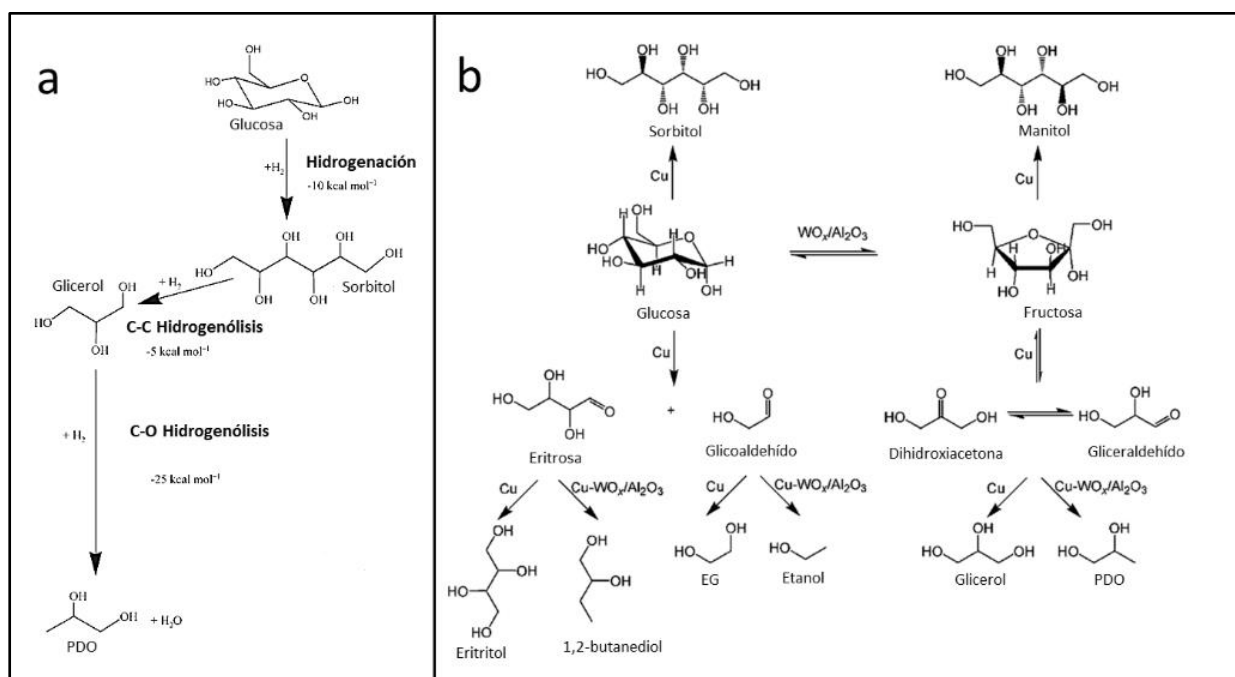


Figura 1. 11 Posibles rutas de síntesis del PDO partiendo de monosacáridos.^{10,126}

Las reacciones de hidrogenación son catalizadas por metales de transición, destacando el Ru, en el caso de los compuestos derivados de la biomasa, por su elevada capacidad hidrogenante¹²⁹. Es por ello y por su menor coste frente a otros metales nobles como el Pt y el Pd^{130,131}, que el Ru se ha presentado como un metal muy eficiente, tal y como se recoge en diversas revisiones y artículos científicos^{124,129,132}. Debido a que la transformación catalizada estudiada no solo comprende la etapa hidrogenante del reactivo, es posible que sea necesaria la aplicación de materiales con diversas funcionalidades. En este caso concreto, seguida de la hidrogenación de los reactivos viene la hidrogenólisis de los productos obtenidos, catalizada por ácidos y/o metales¹²⁵. Por tanto, esta transformación de carbohidratos para obtener PDO también es catalizada por sólidos bifuncionales ácidos/metálicos¹²⁸. En este sentido, en la mayoría de estos estudios se usan óxidos metálicos (Al_2O_3 , ZnO , SiO_2) o zeolitas como soportes catalíticos de las nanopartículas metálicas que proporcionan la acidez superficial, y por ello las reacciones donde se aplican necesitan habitualmente de temperaturas de reacción más altas (180-200°C) para conseguir rendimientos a PDO aceptables^{125,131,133,134}. Es decir que resulta conveniente añadir ácidos más fuertes en la formulación del material catalítico, para que en su acción combinada con la fase metálica, aumente la eficacia en cuanto a producción del compuesto deseado. Se ha observado que cuando se introduce óxido de wolframio en el catalizador mejoran las actividades catalíticas para la transformación de fructosa en PDO, pudiendo llegar a una selectividad del 30-50% frente al 20-30% que se obtiene sin la adición de este^{126,135}. Otro ejemplo es la mejora en el rendimiento de la transformación de la celulosa a sorbitol alcanzada cuando se suman propiedades ácidas y metálicas dentro del mismo sistema catalítico a temperaturas moderadas de reacción (150°C). En este caso, la suma de la Amberlita-15 (Amb-

15) al rutenio sobre carbón (Ru-C) como catalizador, produce un incremento en el rendimiento a sorbitol de un 70%, respecto de cuando se emplea solo la Amb-15, y de un 60% cuando se compara con el catalizador monofuncional de rutenio (Ru-C)¹³². Dentro de esta misma reacción, otros autores muestran la comparación de diferentes sólidos ácidos, evidenciando la eficiencia de los polioxometalatos u óxidos mixtos, concretamente el Cs₂HPW₁₂O₄₀ el cual contiene cesio intercambiado para otorgarle insolubilidad en agua al sólido ácido empleado como soporte. Por otra parte, en este estudio se muestra como soportando las nanopartículas de rutenio sobre este POM el rendimiento a sorbitol llega a triplicar el resultado obtenido por las zeolitas ZSM5 y MCM22 usadas como soporte⁴⁹. Volviendo a la reacción de hidrogenación/hidrogenólisis de azúcares para dar PDO, debería ser mencionado que en dicha transformación existe una posible ruta sintética que involucra reacciones retro-aldólicas (Figura 1.11-b), y que por lo tanto el catalizador también puede englobar en su formulación centros básicos, además de los metálicos^{126,128}.

En la Figura 1.12 se muestran los posibles esquemas de reacción para la transformación catalizada de la sacarosa, la glucosa y la fructosa, obtenidos de la bibliografía, donde se aprecia la necesidad de tener disponibles en el catalizador dos fases activas de diferente naturaleza (ácida y metálica)^{71,126,131}. Además, dado que la reacción se puede llevar a cabo usando etanol como disolvente (en lugar de agua) se incluyen los productos de etilación. Sin embargo, no describimos la ruta basada en reacciones retro-aldólicas, ya que en la presente tesis solo se han incorporado funcionalidades ácidas (Figura 1.11-b).

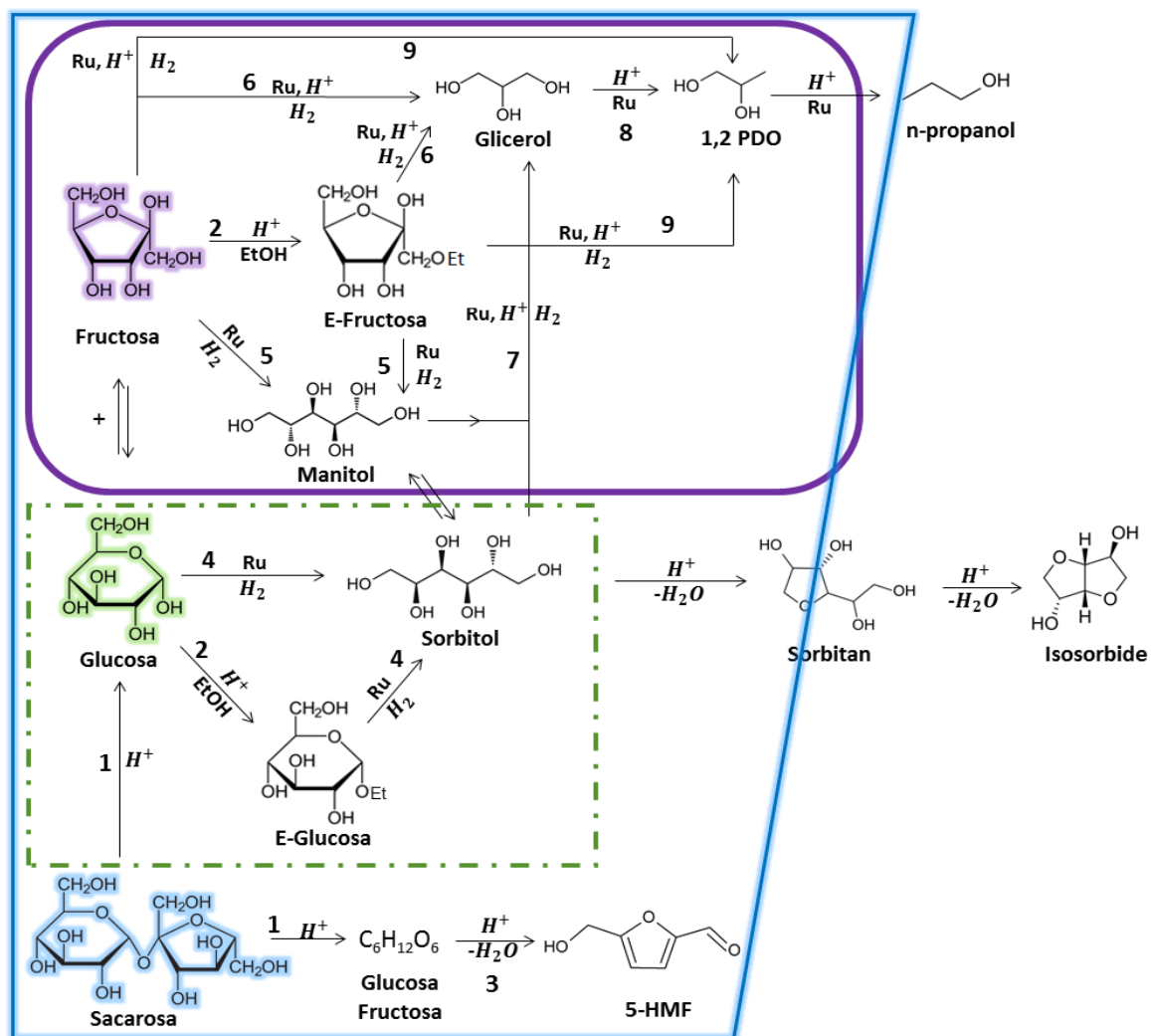


Figura 1.12 Esquema de reacción global para el uso de catalizadores bifuncionales ácido-metal.

1.6. Alcoholes de cadena corta como moléculas plataforma

El bioetanol es el alcohol de cadena corta (C₂) más producido a escala industrial, obtenido normalmente por fermentación de la biomasa. En ciertos procesos de fermentación, llamados fermentación ABE (acetona-butanol-etanol), los cuales están implantados en diversos países, se consigue obtener esta mezcla de molécula plataforma partiendo de diferentes tipos de biomasa^{5,136}. Esta mezcla ABE puede ser considerada como un compuesto de base para reacciones químicas. La Figura 1.13 muestra la amplia gama de compuestos químicos que se pueden obtener a partir de los compuestos, butanol, acetona y etanol, que constituyen la mezcla ABE. Lo que se trata de resaltar es la gran variedad de compuestos químicos importantes para la industria que se pueden obtener; entre los que encontramos etileno, etilenglicol, butadieno, propeno y el cloruro de vinilo⁵. Otro alcohol de cadena corta que se produce a escala industrial es el butanol¹³⁷. De hecho, el butanol es el sustituto de la gasolina más prometedor en comparación con el etanol¹³⁸, y es por ello que la producción de bio-butanol ha despertado un gran interés, tanto en pequeñas empresas de biocombustibles como en grandes empresas petroleras y químicas como British Petroleum, Chevron, DuPont y DSM^{139,140}. Este interés en el butanol es debido a las características más favorables que este presenta en comparación con el etanol. Así el butanol tiene un valor calorífico más alto que el etanol y puede conservarse mejor en condiciones húmedas, debido a su mayor hidrofobicidad.

También sus propiedades corrosivas son menores, lo que permite su uso en los motores de combustión existentes sin tener que modificarlos¹³⁶. En otro sentido esta producción industrial de butanol abre las posibilidades a utilizarlo como precursor de compuestos químicos de interés, los cuales se obtendrán mediante reacciones de deshidratación, oxidación, reducción o cloración. En el siguiente apartado nos centramos en la deshidrogenación de butanol que ha sido la reacción en la que hemos aplicado nuestros catalizadores.

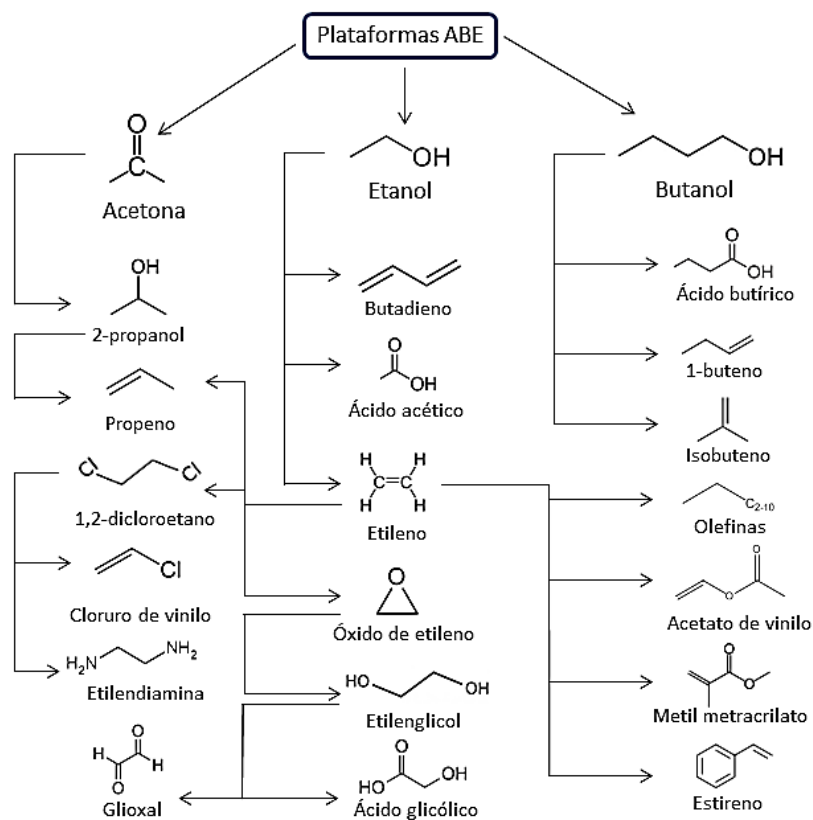


Figura 1.13 Posibles compuestos químicos obtenidos a partir de los productos de fermentación ABE.

1.7. Deshidratación del 1-butanol

Como bien ha sido mencionado en el apartado anterior, el bio-butanol es una gran apuesta como punto de partida de diversos compuestos químicos, pero en esta tesis doctoral nos hemos centrado en la producción catalizada de olefinas insaturadas C₄. Los butenos y sus isómeros son olefinas insaturadas que pueden ser empleadas como especies plataforma para la producción sostenible de combustibles, productos químicos especiales y materiales poliméricos. Actualmente el 90% de la producción mundial de n-buteno es destinada para su aplicación como fuente primaria de producción de gasolinas o aditivos de gasolinas (producción de octanos), y por tanto su producción es prácticamente empleada en el mercado de los combustibles¹⁴¹. Otro campo donde se emplea el 1-buteno es en la producción de polímeros, donde se usa como monómero para obtener polibuteno-1 (PB-1) y como co-monómero para sintetizar polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)¹⁴². Además de estos dos campos de aplicación de los butenos, pueden ser empleados en las síntesis de compuestos químicos como alcohol sec-butílico y la metil vinil cetona, sintetizados por hidratación e hidratación-oxidación. Estos intermedios orgánicos, usados principalmente como disolventes representan un mercado en los Estados Unidos cuyo volumen anual de producción es de unas 300.000 toneladas métricas. Es obvio por tanto, que la elevada demanda de moléculas C₄ insaturadas en el sector químico, unido a la posibilidad de obtenerlas a partir de derivados de la biomasa (butanol), sustituyendo así el petróleo como fuente primaria, es un tema de gran interés actual¹⁴¹⁻¹⁴⁵.

Los butenos se pueden obtener mediante una reacción de deshidratación intramolecular del butanol, dando lugar a la obtención de todos los isómeros de esta olefina: 1-buteno, cis-2-buteno y el trans-2-buteno, como se representa en la Figura 1.14. Además, el butanol puede deshidratarse de forma intermolecular produciendo dibutiléter. Luego un primer aspecto del proceso catalítico a tener en cuenta, es como favorecer el mecanismo de reacción intermolecular o la deshidratación intramolecular (Figura 1.14). Por tanto hay que hacer una breve referencia a las energías de activación necesarias para cada una de las posibles deshidrataciones del 1-butanol. La energía de activación correspondiente a la reacción intramolecular es más alta que la de la reacción intermolecular. Es por ello que la temperatura y la fortaleza ácida favorecen aquella deshidratación con mayor energía de activación, la intramolecular. Las reacciones de deshidratación vienen catalizadas por ácidos, y específicamente la deshidratación intramolecular del butanol con mayor energía de activación, evidentemente será favorecida con el aumento de la fortaleza de los centros ácidos superficiales del catalizador¹⁴³. En general los sólidos ácidos más empleados en esta deshidratación catalizada son las zeolitas, en particular destaca la ZSM-5, ya que es la que produce mayores rendimientos hacia los butenos¹⁴⁵⁻¹⁴⁸.

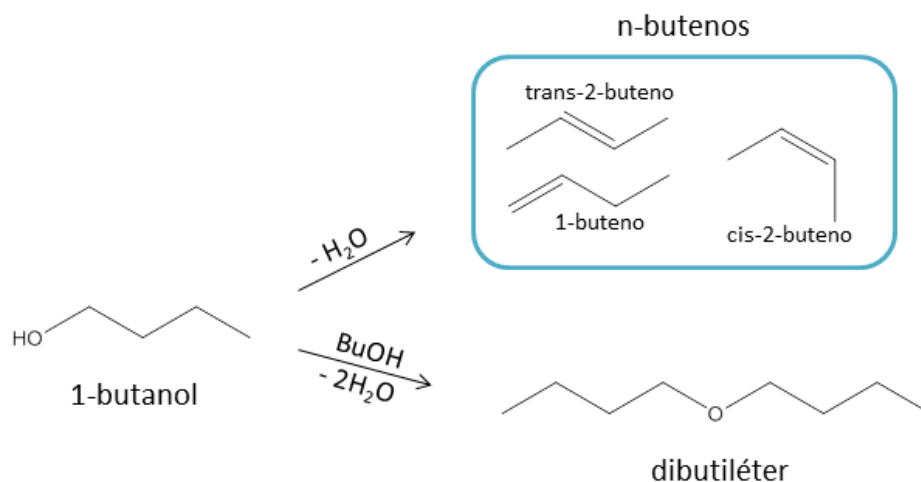


Figura 1. 14 Esquema de reacción de la deshidratación del 1-BuOH.

Además de las zeolitas también son ampliamente estudiados catalizadores basados en óxidos metálicos¹⁴⁹⁻¹⁵¹ o incluso zeolitas o sílices dopadas con dichos óxidos. Por ejemplo, una zeolita MCM-41 dopada con óxido de molibdeno es más eficiente para la deshidratación de butanol, con selectividades altas a los butenos trabajando a 200°C. Esto se explica porque el MoO₃ aporta centros ácidos fuertes al catalizador, lo que se traduce en un aumento de los rendimientos a productos de interés (butenos), especialmente se obtiene el cis-2-buteno¹⁵². Este mismo grupo de investigación, reporta también un estudio donde se emplea la misma zeolita MCM-41 dopada ahora con óxido de titanio y de vanadio, obteniendo conversiones entre 10-15% del 2-butanol y selectividades altas a butenos (43% cis-2-buteno, 35% 1-buteno y 20% del trans-2-buteno) a 250°C y 1 atm¹⁵³. Sin embargo, la zeolita ZSM-5 suele presentar resultados más prometedores a temperaturas similares tanto para la conversión del 2-butanol como para la del 1-butanol. Cabe destacar que con 1-butanol como reactivo, las selectividades a butenos son más bajas y se necesitan mayores temperaturas de reacción. Por ejemplo, para conseguir conversiones del

100% del 1-butanol se requieren temperaturas en el rango de 260-270°C, y las selectividades a los butenos, que inicialmente son cercanas al 100%, decrecen al aumentar la temperatura¹⁴⁵.

Otro de los catalizadores ácidos típicos en reacciones heterogéneas, son las resinas de intercambio catiónico (Amberlitas), con las que también existen diversos estudios basados en la deshidratación catalizada del butanol. Pero en este caso tales sólidos ácidos parecen ser selectivos al producto de deshidratación intermolecular, dando lugar al dibutiléter¹⁵⁴. Probablemente la selectividad al producto de eterificación no solo viene dado por el tipo de catalizador, sino que también por la temperatura de reacción; observándose una disminución de la selectividad al éter al aumentar las temperaturas de reacción (>200°C)^{155,156}, lo que es totalmente lógico si pensamos en las energías de activación que presenta cada una de las deshidrataciones del butanol. Menos estudiados en esta reacción han sido los polioxometalatos, aun así es posible encontrar algunos estudios significativos¹⁵⁷. En general los POMs, al igual que las resinas intercambiadoras de iones, aparecen en la literatura aplicados para reacciones de deshidratación intermolecular del butanol formando el dibutiléter, trabajando a temperaturas de unos 200°C con selectividades cercanas al 100%^{158,159}.

Por tanto, los polioxometalatos son materiales potencialmente interesantes para la deshidratación del butanol, específicamente la del 1-butanol, ya que contienen las propiedades ácidas favorables (acidez de Brønsted asociada al Wolframio en la mayoría de los POMs). Es por ello por lo que hemos planteado su aplicación en la reacción de deshidratación del butanol en esta tesis doctoral.

1.8. Sólidos superácidos: polioxometalatos

Como ya ha sido mencionado, unos de los sólidos ácidos menos estudiados en el campo de la catálisis heterogénea, en comparación con las zeolitas, óxidos metálicos o incluso las resinas, son los óxidos mixtos llamados también polioxometalatos (POMs). Estos sólidos exponen una variedad de propiedades como ácidas, básicas y redox; además de su atractivo añadido gracias a su alta capacidad de ser modificados mediante intercambios catiónicos^{48,160}. Históricamente estos compuestos fueron sintetizados por primera vez hacia el año 1826 por el científico Berzelius, obteniendo un material cristalino amarillo formado a partir de una solución de molibdato y fosfato¹⁶¹. Posteriormente fueron definidas las estructuras y las fórmulas químicas de los POMs por el investigador J.F. Keggin¹⁶².

1.8.1. Estructura

Los POMs, también llamados heteropolianiones, son compuestos de coordinación que contienen más de dos átomos metálicos, y que habitualmente se obtienen a partir de sus sales inorgánicas simples mediante reacciones de condensación. Están constituidos por clusters aniónicos metal-oxígeno, que pueden consistir en isopolianiones (contienen un metal) o heteropolianiones (contienen un átomo diferente al metal). Como se presenta en la Figura 1.15 estos compuestos suelen formar un heteropolianión (estructura primaria), englobándose varios polianiones se forma una estructura tridimensional que comprende también los contraiones, dando lugar a la estructura secundaria del POM. Finalmente, estas estructuras secundarias pueden apilarse formando agregados sólidos que incluyen las aguas de hidratación dando unas estructuras terciarias^{163,164}.

Existen típicamente dos tipos de estructuras para estos compuestos aniónicos: la estructura de tipo Keggin y la Wells-Dawson mostradas en la Figura 1.16, en la que cada esfera gris o azul representa a un átomo metálico, situado en el centro del octaedro, mientras que en las esquinas aparecen los átomos de oxígeno (esferas rojas), pudiendo estar estos oxígenos como terminales o en forma de puentes^{48,165}. Estos aniones tienen uno o varios heteroátomos centrales (esfera rosa), típicamente en un entorno tetraédrico, sobre los cuales se construye el marco de los octaedros mencionados. La estructura más conocida es la llamada estructura Keggin y es aproximadamente esférica con una fórmula general de XM_{12} , donde X es el heteroátomo y M es el metal d^0 (comparte todos sus electrones). Cada esquina del heteroátomo tetraédrico se asocia con una unidad M_3O_{13} .

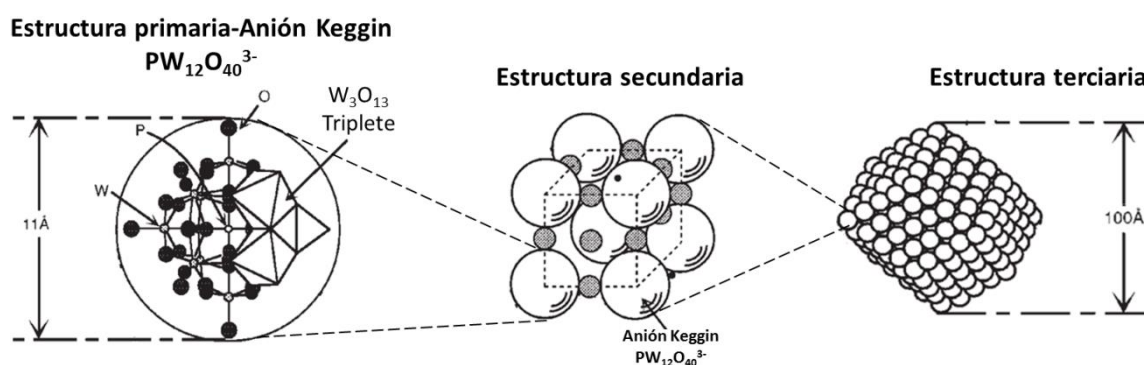


Figura 1. 15 Representación de la estructura primaria, secundaria y terciaria de un POM.¹⁶⁴

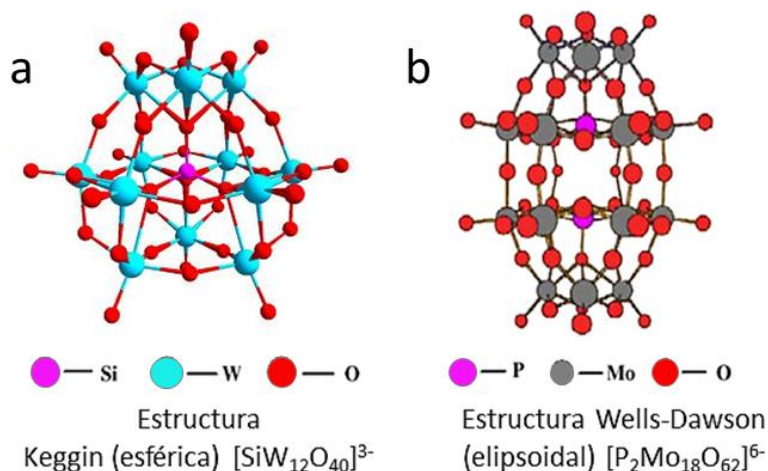


Figura 1. 17 Estructuras habituales en las que se pueden encontrar los polioxometalatos.¹⁶³

En la Figura 1.16-a el átomo de Si es el heteroátomo, mientras que a los átomos del metal W se les llama átomos de adenda, los cuales están coordinados octaédricamente por átomos de oxígeno y pueden ser sustituidos por otros metales. Tres WO_6 de unidad octaédrica forman un triplete M_3O_{13} compartiendo los bordes octaédricos (oxígenos con hibridación sp^2), y cuatro de los tripletes comparten los vértices octaédricos, disponiéndose tetraédricamente alrededor del



Figura 1. 16 Estructuras isómeras de la estructura Keggin base de los POMs.¹⁶⁸

heteroátomo (Si). Es decir, los tres átomos de oxígeno (hibridación sp^3) compartidos en el triplete M_3O_{13} se coordinan al átomo de Si dando lugar a un polioxometalato de simetría tetraédrica¹⁶³. Estas estructuras Keggin pueden presentar distintos isómeros debido a la rotación de alguno de los grupos M_3O_{13} en torno a su eje de simetría^{166,167}. Pero si además se elimina algún átomo metálico se generan vacantes en la estructura formando así las conocidas estructuras Keggin lagunares mostradas en la Figura 1.17¹⁶⁸.

Otra estructura habitual de los POMs, es la estructura de tipo Wells-Dawson. Esta es de forma elipsoidal y con fórmula X_2M_{18} . En este caso existen dos heteroátomos apilados uno encima del otro. Como se puede observar en la Figura 1.14-b, cada extremo está compuesto por un tapón M_3O_{13} y la parte central con dos cinturones de seis unidades octaédricas MO_6 que rodean la molécula¹⁶³. Este tipo de POM también puede perder una unidad MO y convertirse en una especie con vacantes o lagunas, de tal forma que podrá actuar como ligando pentadentado para metales de transición y ser sustituido en la estructura por átomos de adición. Los POMs pueden ser mono, di y tri lagunares de tal forma que se podrán sintetizar de esta manera una amplia gama de polioxometalatos¹⁶⁸.

1.8.2. Propiedades

La aplicación de los heteropoliácidos en catálisis actualmente es bastante frecuente^{49,117,163,169} debido a sus propiedades químicas. Los POM, y en particular los de tipo Keggin con W como metal, presentan altas estabilidades térmicas. Las temperaturas de descomposición pueden variar dependiendo del heteroátomo y del átomo metálico, observándose una caída de la temperatura de descomposición de 550°C hasta 350°C en el siguiente orden: H₃ [PW₁₂O₄₀] > H₄ [SiW₁₂O₄₀] > H₃ [PMo₁₂O₄₀] > H₄ [SiMo₁₂O₄₀]^{117,170,171}. Otra propiedad físico-química a tener en cuenta es la solubilidad que estos presentan, siendo los POMs altamente solubles en agua y en disolventes polares como acetona o alcoholes de cadena corta. En general, los POM con estructura de tipo Keggin presentan una alta estabilidad frente a su hidrólisis en disolución acuosa, que a su vez depende del átomo metálicos: W(VI) > Mo(VI) > V(V)¹⁷², y de los heteroátomos: Si > P⁴⁸.

Pero las propiedades que dirigen su actividad catalítica son las propiedades químicas de los POMs, donde destaca su elevada acidez y por la que se le otorga su nombre de sólidos superácidos o heteropoliácidos. Estos compuestos presentan principalmente fuerzas ácidas de tipo Brønsted, en las que son superiores a los ácidos inorgánicos como el H₂SO₄ o el HF⁴⁹, debido a la presencia de metales enlazados mediante dobles enlaces M=O quienes polarizan la carga negativa de los O hacia los átomos metálicos más internos en la estructura provocando

una bajada en la densidad de carga sobre la superficie externa del polioxoanión o POM. A causa de la deslocalización de la carga negativa la movilidad de los protones aumenta otorgando así una elevada acidez de Brønsted¹⁷³. El orden de acidez establecido es el siguiente en función de los componentes: $PW > SiW \geq PMo > SiMo$. El POM con mayor fuerza ácida es el $H_3[PW_{12}O_{40}]$, pero a pesar de ello, existen diversos estudios catalíticos donde el SiW ($H_4[SiW_{12}O_{40}]$) presenta actividades catalíticas mejores como catalizador ácido. Esta mayor actividad catalítica del SiW se puede justificar mediante la definición de base blanda. Una base blanda es un ion grande, que se polariza con facilidad y que presenta baja densidad de carga. Debido a que los polioxoaniones cumplen estos requisitos, se planteó la posibilidad de estudiar como la densidad de carga afecta a la acidez. La conclusión a la que se llegó en cuanto al orden de basicidad blanda¹⁷⁴ es: $SiW_{12}O_{40}^{4-} > GeW_{12}O_{40}^{4-} > PW_{12}O_{40}^{3-} > PMo_{12}O_{40}^{3-} > SiMo_{12}O_{40}^{4-}$. Luego la base más blanda es el anión del POM formado con Si y W, y por tanto es el más polarizable y este será el que menor carga electrónica tenga en su exterior; lo cual le otorga una mayor movilidad a los protones. Se genera así mayor acidez, lo cual explicaría los resultados catalíticos comentados anteriormente. Además de estas características específicas, hay otra que también influye en la acidez de los POMs: existe una fuerte dependencia entre la fortaleza y densidad de centros ácidos de estos compuestos con el contenido de aguas de hidratación en su estructura. Esto se debe a que las moléculas de H_2O forman puentes de hidrógeno con los protones de la estructura del POM, de tal forma que al aumentar el grado de hidratación, estos compuestos experimentan una bajada de la fortaleza ácida^{48,171}.

Por tanto, observando la elevada acidez que pueden alcanzar estos materiales, parece lógico pensar que los POMs son una alternativa prometedora como catalizadores ácidos, lo que queda reflejado en un aumento del número de publicaciones científicas sobre este tema en los últimos años^{48,161,170,175}. Además de la acidez, estos polioxocompuestos también presentan propiedades redox, debido a que los átomos metálicos que rodean al heteroátomo central están en su estado de oxidación más alto (W^{6+} , Mo^{6+}), de tal modo que pueden actuar como agentes oxidantes^{169,176}. Es posible encontrar algunas publicaciones donde los POM se usan también como bases, pero en este caso como bases débiles, debido evidentemente a que todo ácido tiene su base conjugada y teniendo en cuenta la fortaleza acida de los heteropoliácidos, estas bases serán siempre bases débiles^{48,174}. Los superácidos cuando se emplean como catalizadores suelen soportarse, depositando el POM en un material de alta superficie. Con ello se pretende por una parte ganar en superficie expuesta de POM, al ser los cristalitos de menor tamaño, y por otra mejorar la estabilidad mecánica del sólido. Con ello se consigue aumentar la actividad catalítica, modificar la selectividad hacia un producto deseado y mejorar la reutilización del catalizador^{48,160}. Se pueden emplear materiales de diversa naturaleza como soportes, que a su vez pueden aportar propiedades como acidez y basicidad, o ser inertes. La sílice o las zeolitas son soportes ácidos, mientras que los materiales de carbono (carbón activado, grafito, grafeno, etc.) en principio son clasificados como inertes. Estos tipos de soportes ácidos o neutros son los más usados en catálisis heterogénea frente a los soportes básicos, como óxidos de alcalinotérreos o ZnO. En el caso particular de los POMs no se suelen usar soportes básicos, ni anfóteros (ZrO_2), ya que pueden darse interacciones químicas entre la fase activa y el material soporte, lo que puede provocar incluso la descomposición de los POMs⁴⁸. Es por ello que

generalmente estos heteropoliácidos se encuentran soportados sobre sílice o zeolitas¹⁷⁷⁻¹⁸¹, sobre materiales de carbón¹⁸²⁻¹⁸⁶ o sobre algunos tipos de resinas o arcillas^{187,188}. En particular los soportes tipo carbón activado posibilitan una alta dispersión de la fase ácida, debido a las altas áreas superficiales que poseen, y dan lugar a interacciones débiles con los POMs debido a su carácter inerte o neutro¹⁸⁹. Además, los materiales carbonosos aportan una propiedad adicional, su hidrofobicidad^{190,191}, lo que por ejemplo puede ser una ventaja, ya que pueden evitar la posible lixiviación de los heteropoliácidos en medios de reacción polares.

1.9. Soportes carbonosos

Existe un gran interés en el uso de los materiales carbonosos como soportes de catalizadores, ya que debido a sus propiedades ofrecen bastantes ventajas. Dichas propiedades son: altas áreas superficiales, gran versatilidad, gran estabilidad al agua, ácidos y bases, buenas propiedades mecánicas, fácil regeneración y diferentes densidades y propiedades conductoras según la estructura que se use (grafito, grafeno, nanotubos, etc)^{12,191}. Además, presentan reactividades bajas con las posibles fases activas soportadas, debido a su carácter neutro e inerte. También permiten una gran flexibilidad para ser modificados mediante diferentes tratamientos químicos para introducir grupos superficiales, que los doten de unas características modulables en cuanto a acidez, hidrofiliidad, carga superficial u otras propiedades superficiales.

1.9.1. Estructura

El átomo de carbono presenta 6 electrones organizados en orbitales formando la siguiente configuración electrónica: $1s^2, 2s^2, 2p^2$; de tal manera que puede formar diversos tipos de enlaces. Los orbitales de valencia del carbono pueden hibridarse para formar enlaces lineales (hibridación sp), planares (hibridación sp^2) o tetraédricos (hibridación sp^3) con los electrones de los átomos vecinos¹⁹². En la Figura 1.18 se ilustran estas posibilidades de enlace que ofrecen los átomos de carbono y también las distancias de enlace que son altamente dependientes del tipo de enlace C-C y de la geometría de este, observándose una bajada en la distancia de enlace en el siguiente orden: $sp^3 > sp^2 > sp$. Con estos tres orbitales híbridos los átomos de carbono en los sólidos pueden formar una amplia variedad de estructuras químicas, donde generalmente el carbono inorgánico se enlaza mediante orbitales híbridos sp^2 y sp^3 , limitándose la hibridación sp a las especies de carbono superficiales. Los átomos de carbono también pueden unirse a heteroátomos como el hidrógeno (orbital sp) u oxígeno y nitrógeno (orbitales sp^2 y sp^3)¹⁹³.

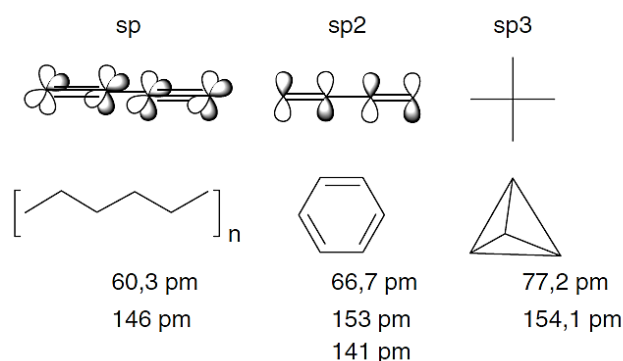


Figura 1. 18 Hibridaciones, conectividad, orientaciones orbitales y estructurales para los átomos de carbono sólido. Los números superiores referentes al radio del átomo de C en tal situación y la fila inferior indican las distancias de enlace (en la sp^2 el valor superior se aplica a estructuras similares a cadenas y el valor inferior a estructuras de anillos aromáticos más grandes que el benceno).¹⁹³

El carbono sólido es un material que se puede extraer directamente de la naturaleza, pudiéndolo encontrar como carbono amorfo o cristalino. En su forma cristalina básica existen dos posibilidades: diamante o grafeno; el primero se forma a partir de la unión de átomos de carbono con hibridación sp^3 y mediante enlaces σ formando una estructura tetraédrica donde cada átomo de carbono se encuentra en cada vértice. Sin embargo, el resto de estructuras posibles van a basarse en átomos de carbono con hibridación sp^2 , de tal forma que los átomos de carbono se unen formando, esta vez, hexágonos a través de enlaces σ . También puede formar parte de los enlaces entre átomos de carbono el orbital p libre, que se dispone de forma perpendicular a los orbitales sp^2 e interacciona con otro orbital p mediante enlaces tipo π como se puede observar en la Figura 1.19. Estas interacciones de tipo π pueden estar aisladas, conjugadas con otros enlaces provenientes de alquenos o deslocalizadas (compuestos aromáticos).

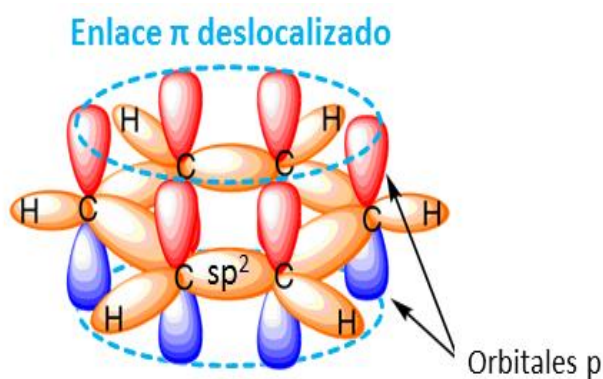


Figura 1. 19 Diagrama de los orbitales sp^2 (naranja) y p (rojo y azul) responsables de unir cada átomo de C.

Estos hexágonos pueden unirse en un mismo plano formando láminas las cuales reciben el nombre de grafeno, y a partir de las cuales se pueden formar otros tipos de materiales carbonosos. La Figura 1.20 muestra los diferentes alótropos que pueden formarse y donde la gran mayoría están basados en apilamientos, enrollamientos o plegamientos de estas láminas de grafeno (grafito, lonsdaleíta, fullereno, nanotubos)¹⁹².

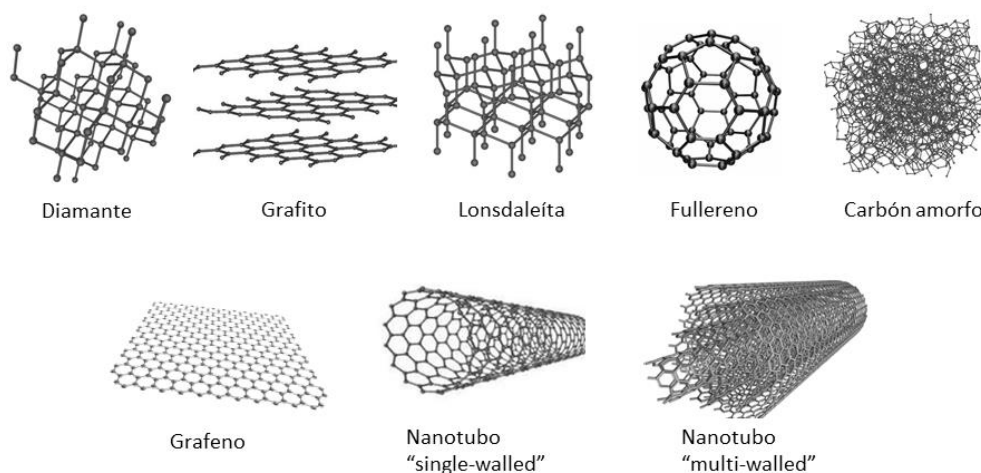


Figura 1. 20 Diferentes tipos de alótropos del carbón.

1.9.2. Carbón amorfo o activado (AC)

El carbón activado es un material carbonoso amorfo, que por tanto no presentan una cristalinidad bien definida. Las materias primas más comúnmente utilizadas para el desarrollo de la síntesis de los carbones activados son carbón mineral, cáscaras de coco, madera (blanda y dura), residuos de turba, residuos de destilación del petróleo y diversos residuos agrícolas (huesos, cascara, etc.). La mayoría de los materiales carbonosos tienen inicialmente un cierto grado de porosidad y un área superficial interna en el rango de 10-15 m²/g, siendo por tanto materiales con poca capacidad de adsorción física (y química) de gases y líquidos¹⁹².

Para activar el carbonizado inicial existen diversos métodos que se pueden clasificar en dos grupos: activación física o activación química. De esta manera, la fabricación de AC implica dos etapas principales: primero se carboniza el material de partida y luego se procede a activar el material resultante. Dependiendo del carbonizado de partida y de las propiedades del AC que se pretenden alcanzar, se puede seleccionar uno u otro método de activación. Después de la activación el AC aumenta enormemente el área superficial expuesta, llegando a valores de entre 700 y 1200 m²/g, y por tanto también aumenta su capacidad como adsorbente. Dichos valores de área superficial son debidos a una estructura porosa (microporosa) muy desarrollada, en la cual existen además espacios mesoporosos debido a poros de mayor tamaño, que permiten el acceso de los adsorbatos a los microporos. Estos mesoporos son generados entre las láminas de grafito entrecruzadas que presentan estos materiales (estructura turboestrática), y que se relacionan con el tamaño de los granos del sólido, como se muestra en la Figura 1.21. Es por tanto evidente que los ACs son materiales amorfos, con un alto porcentaje de desorden en su estructura, y que contienen una textura porosa basada en nanoporos¹⁹¹. Sin embargo, sus propiedades no solo vienen dadas por su estructura porosa, sino que también afectan los grupos funcionales que exponen en su superficie (grupos superficiales). Los carbones activados pueden presentar grupos funcionales, que generalmente contienen heteroátomos de oxígeno, de nitrógeno o de azufre, los cuales se incorporan durante los procesos de activación o ya existen en el material de partida. Son estos grupos funcionales los que dotan al AC de sus propiedades ácidas o básicas. Hay que sumar también la presencia de ciertos componentes inorgánicos (2-5% en peso) que tiene cada carbón activado dependiendo de su procesado y material de partida,

y por lo que suelen ser tratados con ácidos, con el fin de eliminar la mayor parte de estas impurezas inorgánicas, obteniendo así un mayor grado de pureza en el AC^{191,192}.



Figura 1. 21 Esquema grafico de la estructura turboestrática del AC.¹⁹¹

1.9.3. Grafito de alta superficie (HSAG)

El grafito de alta superficie o HSAG, es uno de los materiales carbonosos más empleados en el campo de la catálisis como soporte, debido a sus altas áreas superficiales ($100\text{-}600\text{ m}^2/\text{g}$)¹⁹⁴⁻¹⁹⁶. En el caso de los HSAG usados en las investigaciones presentadas en esta tesis doctoral, estos se obtienen comercialmente mediante molienda (molino de bolas de alta energía), consiguiendo fracciones de material con valores de áreas superficiales entre $10\text{ y }500\text{ m}^2/\text{g}$ ¹⁹⁷. Este grafito consiste pues en partículas pequeñas de grafito cristalino como se muestra en una imagen de microscopia electrónica de barrido (SEM) en la Figura 1.22. La reactividad de estos materiales HSAG estará ligada a la presencia de valencias insaturadas en los bordes de las capas gráficas.

Cabe recordar que el grafito presenta una estructura en forma de capas con una red de hexágonos formados por los átomos de carbono unidos por enlaces covalentes mediante los orbitales sp^2 , dejando un espacio de 142 pm entre un átomo de carbono y su átomo vecino en la misma lámina. Las capas se disponen apiladas, mayoritariamente según una secuencia ABA, de modo que tres de los seis átomos de un hexágono tienen un vecino directo en la capa dispuesta por debajo a una distancia de 334.8 pm y unidas mediante fuerzas débiles de Van der Waals, como se muestra en la Figura 1.22¹⁹⁸.

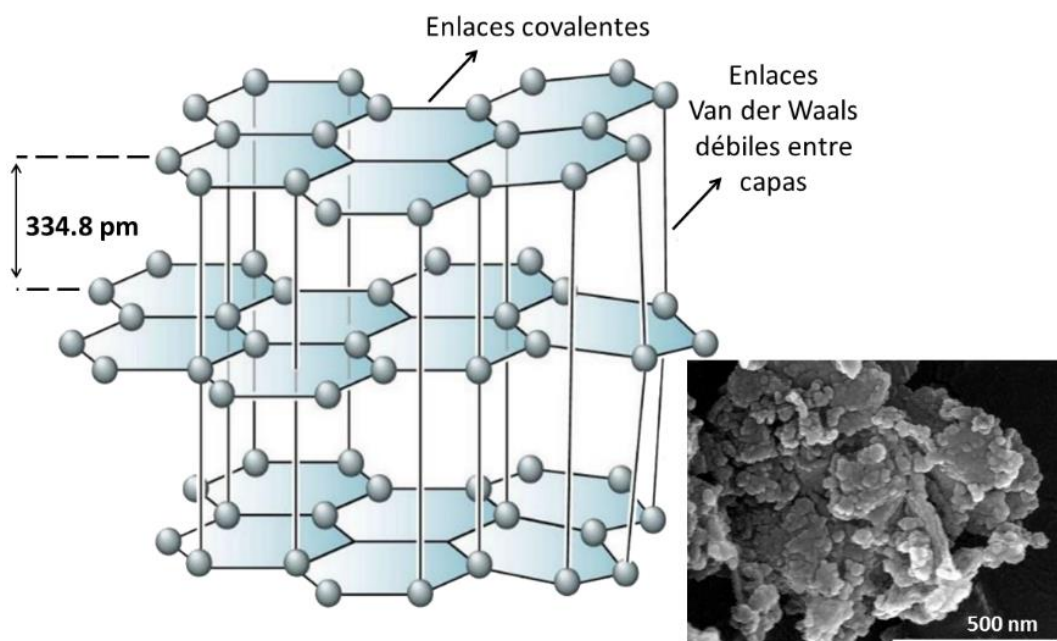


Figura 1.22 Diagrama de la disposición laminar del grafito y foto SEM del HSAG.¹⁹⁹

1.9.4. Nanotubos de carbono (CNT)

Otro de los soportes empleados en esta tesis doctoral para los catalizadores ensayados en la reacción final de la deshidratación del butanol, han sido los nanotubos de carbono. Por un lado, se han usado nanotubos comerciales con el nombre de Nanocyl TMNC3100 (CNTc). Estos soportes presentan una estructura de láminas concéntricas de grafito enrolladas otorgándole una estructura tubular al material carbonoso, como se muestra en la Figura 1.23. El diámetro total de estos nanotubos es de 9.5 nm, y tienen una pureza superior al 95 %²⁰⁰ y un área superficial de 285 m²/g. Estos nanotubos han sido cortados físicamente mediante el uso de una molino de bolas, que lo que hace es romper estos nanotubos de tal manera que se aumenta en cierta manera el área superficial debido a la exposición de la superficie interna, la cual previamente no era accesible debido a que estos nanotubos inicialmente están cerrados por sus extremos²⁰⁰.

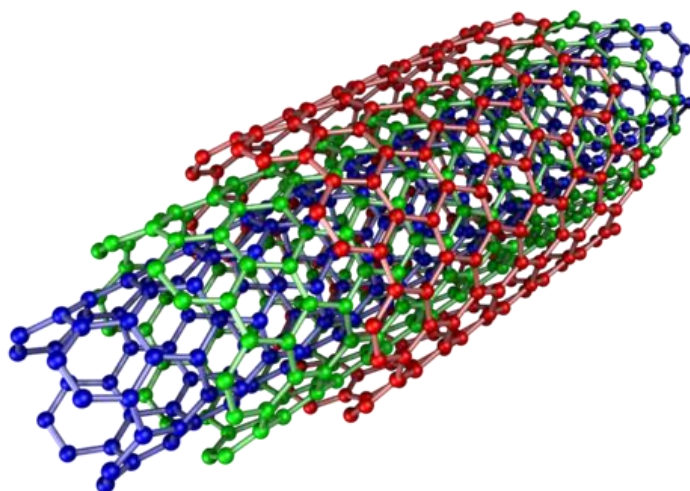


Figura 1. 23 Estructura de láminas gráficas dispuestas de forma tubular formando el nanotubo de carbono (CNT).

Además de los nanotubos comerciales (CNTc) se han utilizado otros nanotubos sintetizados en el laboratorio (CNT) los cuales han sido dopados con nitrógeno (CNT-n) durante la preparación por el método de deposición química de vapor. La síntesis de estos soportes de carbón se llevó a cabo previamente en el grupo de investigación mediante la descomposición química en fase vapor del acetileno sobre un catalizador de hierro soportado en sílice (Fe/SiO₂) en un reactor de lecho fluidizado operando a 750°C con una mezcla reactiva de C₂H₂/NH₃/H₂/N₂ (50/100/50/500 cm³/min). De esta forma se obtienen nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CNT-n) cuya estructura es de tipo bambú y con un área superficial de 372 m²/g 201,202.

EL PAÍS LENA LEADING EUROPEAN - NEWSPAPER ALLIANCE

EL PAÍS

La hora de la biomasa

Utilizan vegetales para sustituir al petróleo

Unos investigadores suizos han puesto a punto dos nuevos métodos que permiten reemplazar el negro por madera

Ecología

¿Puede la economía de la biomasa reemplazar a la del petróleo?

ScienceDaily

Your source for the latest research news

Science News from resean

Renewable energy

A high-yield biomass alternative to petroleum for industrial chemicals

EN EnergyNews

El uso de biomasa para calefacción puede ahorrar hasta el 66% frente al gasóleo

Arebiom calcula que el uso de astilla de madera supone el mayor ahorro, seguido del hueso de aceituna y el pellet

El mundo sin petróleo se acerca... y no será el apocalipsis

Almost 90% of new power in Europe from renewable sources in 2016

Wind energy overtakes coal as the EU's second largest form of power capacity but concerns remain over politicians' enthusiasm for renewables

RENEWABLE ENERGY WORLD

Can Biomass Replace Coal?

June 25, 2009

By Thomas R. Blakeslee, Clearlight Foundation President

EM

El Gobierno prioriza hallar petróleo y gas en España, pese a la oposición de las Autonomías

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Como ya se ha especificado, en esta investigación tiene un papel fundamental la sustitución del petróleo como fuente primaria, otorgando así una mayor sostenibilidad a la producción energética y de compuestos químicos dentro del panorama industrial mundial. A causa de la alta demanda de compuestos petroquímicos en nuestra sociedad, existe actualmente una alta dependencia del petróleo. Como se sabe esta fuente primaria es fósil y por tanto agotable, la cual produce un alto nivel de contaminación con su transformación, por tanto, es evidente que encontrar una fuente renovable y sostenible a la vez va a ser de gran relevancia. Es aquí donde entra en juego la biomasa, postulándose como fuente primaria de un gran número de compuestos químicos que actualmente provienen de la industria petroquímica. Hay que mencionar que para lograr este reto, como se ha mencionado en la introducción, la estrategia más eficiente y con la que se podría conseguir la eficiencia técnica y económica que requieren estos procesos a escala industrial, solo puede venir dada por reacciones catalizadas en fase heterogénea. Por tanto, este reto científico en el que está sumergida la comunidad científica es el tronco principal de la actual tesis, ya que esta está centrada en el estudio de reacciones catalizadas con el objetivo de producir compuestos químicos de alto valor añadido a partir de derivados primarios de la biomasa, con el fin último de sustituir en el panorama industrial el petróleo por dicha fuente primaria renovable y sostenible.

Como objetivos más específicos, esta tesis se centra en la síntesis de nuevos materiales sólidos con propiedades ácidas para aplicarlos como catalizadores en reacciones produciendo con altos rendimientos las llamadas moléculas plataforma, a partir de las cuales se puede obtener un gran abanico de productos de alta demanda. Todos los catalizadores estudiados están basados en el uso de materiales carbonosos como soportes, y de fases activas generalmente ácidas, pero en alguno de los casos también metálicas, dando lugar a materiales catalíticos monofuncionales y bifuncionales. Los compuestos usados como fases activas ácidas, han sido los polioxometalatos (POMs). La elección de estos compuestos sólidos como fase activa del catalizador ha sido realizada considerando la elevada acidez que presentan en comparación con los ácidos inorgánicos (como por ejemplo los ácidos sulfúrico, nítrico o clorhídrico) y sólidos ácidos empleados (zeolitas, resinas y óxidos metálicos) tanto en el contexto industrial como a nivel de laboratorio.

Con el fin de aplicar estos nuevos sólidos sintetizados como catalizadores en reacciones relevantes dentro del campo de la producción de compuestos químicos, se ha llevado a cabo un estudio de tres reacciones de transformación de derivados de la biomasa como son la deshidratación de la fructosa para obtener 5-hidroximetil furfural (5HMF), la hidrogenación/hidrogenólisis de azúcares (sacarosa, glucosa y fructosa) con el fin de sintetizar 1,2-propanodiol (PDO) y finalmente la deshidratación del butanol a n-butenos.

La primera reacción estudiada ha sido pues la deshidratación de fructosa para obtener el 5HMF, donde se plantean los siguientes objetivos:

1. Sintetizar catalizadores ácidos basados en dos POM diferentes ($H_3PW_{12}O_{40}$ -TPA y $H_4[W_{12}SiO_{40}]$ -STA) soportados sobre dos tipos de soportes carbonosos (carbón activado amorfo-AC y grafito de alta superficie cristalino-HSAG).
2. Caracterizar los grupos superficiales incorporados en los materiales de carbono con el fin de entender las propiedades y características en superficie que exponen los catalizadores sintetizados, tratando de correlacionar las propiedades físico-químicas del material y su comportamiento catalítico.
3. Estudiar el efecto del disolvente en la reacción, comparando disolventes sostenibles como el agua y el etanol. Mediante la comparación de las actividades y selectividades obtenidas por los catalizadores ensayados en ambos disolventes, podremos conocer qué medio de reacción va a producir mayor eficiencia en esta transformación.
4. Evaluar la actividad catalítica de los cuatro catalizadores sintetizados con el fin de encontrar el material sólido más eficiente para la deshidratación de la fructosa a 5HMF, evaluando las diferencias entre los POMs (STA y TPA) y dependiendo del soporte empleado. Debido a las diferentes propiedades que presentan los POMs y los soportes, se puede pensar en una posible diferencia de las interacciones originadas entre las fases activas y los soportes, y que estas se vean reflejadas también en diferencias en propiedades catalíticas.

5. Se ha realizado un estudio de la lixiviación del POM durante la reacción, además de una evaluación a cerca de la regeneración y reusabilidad del catalizador, en las condiciones ya optimizadas. Para ello se ha llevado a cabo un set de experimentos en el cual se emplean diversos métodos de regeneración. Para de esta forma poder optimizar también el método de regeneración y reuso para nuestros materiales y condiciones de reacción.

La segunda reacción examinada en esta tesis doctoral ha sido la hidrogenación/hidrogenólisis de carbohidratos para poder obtener el 1,2 propanodiol, englobando los siguientes objetivos:

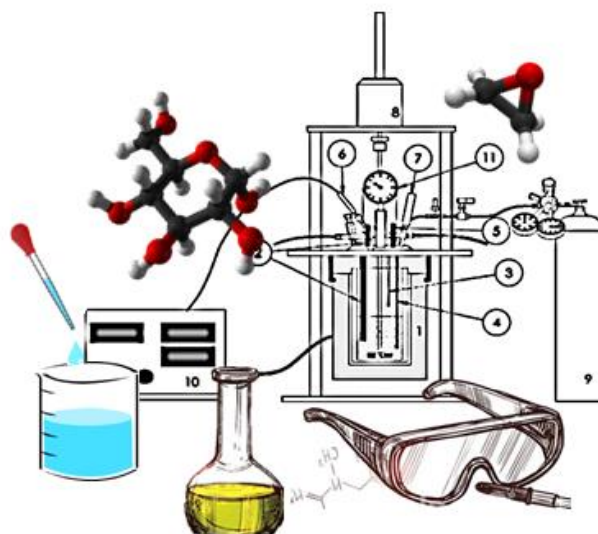
1. Síntesis de catalizadores bifuncionales incorporando dos fases activas de diferente naturaleza, acida y metálica, empleando para ello los POM (STA y TPA) y nanopartículas de rutenio (Ru), soportados sobre carbón amorfo (AC). Por otra parte, con fines comparativos se sintetizaron también los catalizadores monofuncionales, ácidos y metálicos, usando para ello los POM sobre el carbón activado por un lado, y por el otro el Ru sobre este mismo tipo de material carbonoso.
2. Caracterización de las superficies expuestas en reacción por todos los catalizadores sintetizados, tanto monofuncionales como bifuncionales, así como el estudio de las interacciones dadas entre las dos funcionalidades en el caso de los materiales bifuncionales. Así, las propiedades superficiales que presentan los catalizadores podrán ser correlacionadas con las actividades/selectividades que producen en esta transformación catalizada.

3. Estudiar y evaluar los rendimientos y selectividades producidos por los catalizadores monofuncionales, ácidos y metálicos, así como también de los bifuncionales que engloban ambas fases activas, en la hidrogenación/hidrogenólisis de varios carbohidratos como la sacarosa, glucosa y fructosa. Determinando de este modo el catalizador más eficiente, entendiendo la necesidad o no de la bifuncionalidad en el catalizador y del tipo de bifuncionalidad que maximiza los rendimientos al producto de interés (PDO).
4. Clarificar la ruta de reacción que sigue cada uno de los precursores (sacarosa, glucosa y fructosa) de tal forma que se pueda optimizar el proceso, encontrando el mejor precursor para esta transformación catalítica, en términos de rendimiento al PDO. También poder hallar la ruta de reacción exacta que sufre el reactivo hasta llegar al producto final, logrando entender quiénes son los productos intermedios de reacción.

Finalmente, la deshidratación del butanol también ha sido estudiada con el fin de sintetizar olefinas insaturadas C₄ (1-buteno, 2-cis-buteno y 2-trans-buteno), donde se proponen los siguientes objetivos:

1. Sintetizar nuevos catalizadores ácidos que involucren también a los polioxometalatos. Pero además ampliando el tipo de soportes carbonosos sobre los que ya han sido usados para las reacciones anteriores. En este caso, el POM que mejores resultados produce (STA) ha sido soportado sobre nanotubos de carbono comerciales (CNTc) y sintetizados con grupos de nitrógeno (CNT-n), a parte de los ya testeados (HSAG y AC).

2. Caracterización de los nuevos sólidos catalíticos sintetizados con el fin de entender las diferencias químicas que pueden exponer los catalizadores a causa del uso de los soportes carbonosos con diferentes propiedades superficiales, las cuales dependerán de la interacción con la fase activa. Realizar además un estudio de la acidez y estabilidad de los catalizadores para así poder relacionar sus características con los resultados catalíticos obtenidos, en términos de actividad y estabilidad, durante la deshidratación del butanol.
3. Estudio comparativo de los diferentes materiales sintetizados en los apartados anteriores y en el actual, con el objetivo de examinar el posible efecto del soporte el cual estaría directamente ligado a la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador en cuestión. De esta forma encontrar el catalizador más adecuado, en cuanto a actividad catalítica y selectividad a butenos, comparándose su comportamiento en reacción con dos zeolitas muy estudiadas en bibliografía, como son la ZSM5 y zeolita beta.
4. Con el fin de minimizar la desactivación de los catalizadores sintetizados para esta reacción estudiada en un reactor de flujo en continuo, se llevaron a cabo diversos experimentos que mediante diferentes estrategias persiguen disminuir la desactivación que sufre el catalizador durante las primeras etapas de la transformación del butanol.



3. MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Esta tesis doctoral se basa en dos tipos de catalizadores. Por un lado, se encuentran los catalizadores monofuncionales con propiedades ácidas, usando como fase activa los polioxometalatos ya descritos en la introducción. Por otro lado, se presentan otro grupo de materiales catalíticos bifuncionales basados no solo en los POM sino también en una fase metálica, en este caso el rutenio. Todos estos materiales con una o dos fases activas emplean como soportes materiales carbonosos, siendo estos: el carbón activado (AC), el grafito de alta superficie (HSAG), nanotubos de carbono comerciales (CNTc) y nanotubos sintetizados y dopados con nitrógeno (CNT-n).

3.1. Soportes y tratamientos previos

Algunos de los soportes empleados en esta tesis doctoral han sido pretratados, bien de forma física o química. Así, debido a la posible existencia de impurezas, habitualmente inorgánicas, en los precursores naturales de los carbones activados, es habitual efectuar métodos de lavado con ácidos, para obtener carbones con mayor pureza. En otros casos es posible que debido a la estructura del material deba ser necesario el empleo de algún proceso físico, como pueda ser la molturación o el tratamiento a altas temperaturas, para así cambiar sus propiedades estructurales y/o superficiales.

En el caso del carbón activado (AC), como bien ha sido mencionado en el capítulo de introducción, suele presentar un cierto grado de impurezas inorgánicas, alrededor de un 5%. En esta tesis el carbón activado usado ha sido suministrado por Oleicola el Tejar, Córdoba España. Este material presenta un área superficial de 1190 m²/g y ha sido tamizado con un tamaño de grano de 0.8-1.25 mm. Este carbón se produce a partir del hueso de las aceitunas y por eso arrastra una cierta cantidad de impurezas, en este caso carbonatos, por tanto, con el fin de obtener un carbón activado sin impurezas, se llevó a cabo un tratamiento usando una disolución de ácido clorhídrico al 10% en volumen, a 100°C de temperatura y durante 24h de reacción. Una vez finalizado el ataque ácido, este carbón es lavado con agua destilada hasta alcanzar el punto neutro de las aguas de lavado, asegurándose de que el material carbonoso no presenta residuos de tal ácido²⁰³.

Otro de los soportes empleado en este estudio ha sido el grafito de alta superficie o HSAG. Este es un material comercial, suministrado por TIMCAL, y en este caso se utilizó uno con un área superficial de 400 m²/g. Este soporte ha sido empleado directamente sin someterlo a ningún pretratamiento. Finalmente, también han sido empleados soportes que presentan una mayor complejidad estructural como son los nanotubos de carbono (CNT). Han sido estudiados dos tipos de nanotubos, por un lado los comerciales proporcionados por NANOCYL (CNTc) que presentan un área superficial de 285 m²/g²⁰⁴ y que tienen una pureza mayor del 95%; y por otro nanotubos dopados con nitrógeno sintetizados en nuestro laboratorio (CNT-n), que tienen 372 m²/g de área superficial expuesta²⁰². En el caso particular de los CNTc, estos han sido molturados físicamente empleando un molino de bolas para así poder conseguir nanotubos más cortos y con sus extremidades abiertas de tal forma que se aumenta ligeramente su área superficial, como veremos más adelante.

3.2. Preparación de catalizadores

Como se ha mencionado al inicio del capítulo, existen dos fases activas en las que se basan los catalizadores empleados en esta tesis. Por un lado, los polioxometalatos van a ser los responsables de la funcionalidad ácida de los materiales catalíticos, que favorecerán ciertas etapas de las reacciones estudiadas, y por otro lado el rutenio, que es el metal elegido, debido a tanto sus propiedades químicas como razones económicas, para aportar cuando convenga una funcionalidad metálica.

3.2.1. Catalizadores ácidos

Para la síntesis de los catalizadores empleados en esta tesis se han utilizado dos polioxometalatos comerciales suministrados por Sigma Aldrich, en este caso, el ácido fosfotúngstico (TPA) cuya fórmula química es $H_3PW_{12}O_{40}$ y el ácido silicotungstico (STA) con fórmula química $H_4[W_{12}SiO_{40}]$. Todas las series de catalizadores ácidos monofuncionales están basados en estos dos POMs, los cuales se incorporan en un 15% en peso con respecto al catalizador, a través del método de impregnación a humedad incipiente del soporte (Figura 3.1). Como disolvente se usa una disolución etanol/agua (1:1). Una vez impregnados los soportes, los materiales obtenidos se exponen al aire durante toda la noche con el fin de que se evapore el exceso de disolvente y finalmente son llevados a la estufa para secarlos durante 24h a $100^{\circ}C$ ¹⁷.

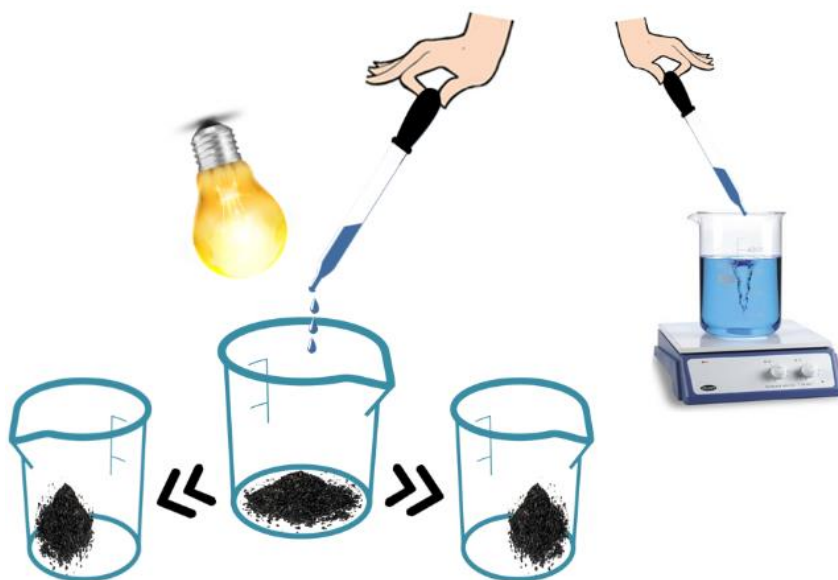


Figura 3. 1 Esquema del sistema de impregnación a humedad incipiente.

Por tanto, teniendo en cuenta que existen dos posibles POMs y cuatro soportes carbonosos diferentes, aparece un amplio abanico de catalizadores posibles que se han sintetizado, los cuales se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3. 1 Secuencia de todos los catalizadores con función ácida.

Soportes	Carbón activado (AC)	Grafito de alta superficie (HSAG)	Nanotubos de carbono comerciales (CNTc)	Nanotubos de carbono con nitrógeno (CNT-n)
POM				
TPA	TPA-AC	TPA-HSAG	-	-
STA	STA-AC	STA-HSAG	STA-CNTc	STA-CNT-n

3.2.2. Catalizadores con funciones ácidas y metálicas

Algunos de los catalizadores empleados en esta tesis van a llevar incorporada no solo la función ácida, sino también una fase activa de carácter metálico. El rutenio ha sido el metal seleccionado para el estudio de algunas reacciones de transformación de derivados de la biomasa estudiadas en esta tesis, ya que en ciertas reacciones como en el caso de las de hidrogenación/hidrogenólisis de azúcares va a ser necesaria la aportación de un metal soportado. El Ru, como ha sido mencionado en el capítulo de introducción, presenta excelentes propiedades catalíticas en reacciones de hidrogenación/deshidrogenación, incluso en ciertas reacciones de hidrogenólisis, y además es más barato que otros metales nobles muy empleados para estos mismos fines, como el Pd y el Pt. Para la síntesis de estos catalizadores bifuncionales

se emplea el mismo método de impregnación a humedad incipiente, empleándose una impregnación sucesiva. Por tanto, primero se lleva a cabo la impregnación del POM en un 15% en peso siguiendo los pasos de síntesis ya descritos, para luego seguir con la impregnación del rutenio sobre los catalizadores ácidos (POM-soporte) mediante la misma técnica de síntesis y usando también EtOH/H₂O (1:1) para disolver la sal precursora, el cloruro de rutenio (RuCl₃·H₂O - Sigma Aldrich). En este caso la proporción de Ru incorporado en el catalizador va a ser de un 2% en peso. Una vez impregnada cada una de las fases, al igual que en el apartado anterior, los catalizadores se dejan al aire toda la noche y en la estufa durante 24h a 100°C^{117,205}.

Finalmente, estas muestras bifuncionales son reducidas a 350°C durante 1h y un flujo de H₂ 60 cm³/min con el fin de descomponer la sal precursora del metal y asegurar el estado metálico del Ru, y finalmente son pasivadas pasando He a temperatura ambiente durante dos horas. Estos tratamientos se realizan con las muestras antes de usarlas en los test catalíticos y antes de su caracterización. Estos catalizadores bifuncionales han sido soportados únicamente sobre el carbón activado y por tanto la secuencia de catalizadores bifuncionales queda reducido a los siguientes: Ru-STA-AC y Ru-TPA-AC.

3.2.3. Catalizadores metálicos

Además de los catalizadores ácidos y ácidos/metálicos, también se empleó para los estudios de esta tesis, un catalizador monometálico, donde es incorporado solo el rutenio sobre el AC al 2% en peso. El método de síntesis es idéntico al descrito en el apartado anterior, usando la misma proporción de metal soportado (2% en peso), una disolución de EtOH/H₂O con una proporción 1:1 para disolver la sal precursora de rutenio (RuCl₃·H₂O) y el método de impregnación a humedad incipiente. De esta manera se sintetiza un nuevo catalizador que hemos denominado como Ru-AC. Estos catalizadores también son secados de la forma descrita anteriormente: se dejan al aire toda la noche y se secan en la estufa 24h a 100°C²⁰⁵. Igualmente, las alícuotas de este catalizador son reducidas y pasivadas como se indicó antes.

3.2.4. Catalizadores comerciales

Finalmente, con el fin de comparar nuestros catalizadores sintetizados en esta tesis con otros que se emplean habitualmente en cada una de las reacciones estudiadas, se han empleado como catalizadores de referencia la amberlita-15 (Amb-15), la zeolita ZSM5 y la zeolita beta. La primera de ellas, suministrada por Alfa Aesar, es una resina de intercambio iónico que posee grupos sulfónicos, los cuales dotan a este material de su acidez característica. Las zeolitas comerciales ZSM5 y beta presentan una relación Si/Al de 23 y 25, respectivamente, con áreas superficiales de 443 m²/g en el caso de la ZSM5 y de 589 m²/g para la zeolita beta. Estos dos materiales son comercializados por Zeolyst Corporation.

3.3. Técnicas de caracterización

Para poder entender y correlacionar las propiedades de los materiales catalíticos y su comportamiento en reacción (propiedades catalíticas determinadas cuando se emplean en una reacción), resulta obligatorio el uso de diversas técnicas de caracterización convenientemente elegidas. En el siguiente apartado se van a describir brevemente los fundamentos de las técnicas empleadas en esta tesis.

3.3.1. Isotermas de adsorción-desorción física de N₂

Esta técnica de caracterización está basada en la adsorción física de un gas, la cual, llamada también fisisorción está claramente diferenciada de la quimisorción (o adsorción química) ya que en esta última existe la creación de enlaces entre la muestra y el adsorbato gas o vapor, mientras que en la fisisorción no se forman enlaces químicos. De hecho, la principal y definitoria diferencia entre fisisorción y quimisorción es la energía puesta en juego en el proceso, si es menor de 30 KJ/mol es fisisorción, y en el caso de ser mayor es quimisorción²⁰⁶.

Gracias al uso de esta técnica es posible determinar la superficie específica o área superficial de los sólidos, así como la distribución y tamaño de poros del material. La experimentación de la técnica consiste en ir introduciendo el adsorbato poco a poco, con repetidos incrementos de la presión de equilibrio del adsorbato, sobre la muestra hasta formar una monocapa de adsorbato, la que seguirá creciendo (aumentando el grosor) debido al aumento de la presión hasta alcanzar la presión de saturación del adsorbente donde el adsorbato condensará sobre la superficie. A partir de esta experimentación se obtienen las isothermas de adsorción-desorción de N₂, las cuales están clasificadas por la IUPAC en 6 tipos de isothermas como muestra la Figura 3.2. Estas isothermas dan información directa sobre el área del material y el tamaño y distribución de poro existente en la muestra²⁰⁷. A partir de la isoterma obtenida para el material en estudio y mediante la clasificación establecida por la IUPAC, es posible obtener información sobre el

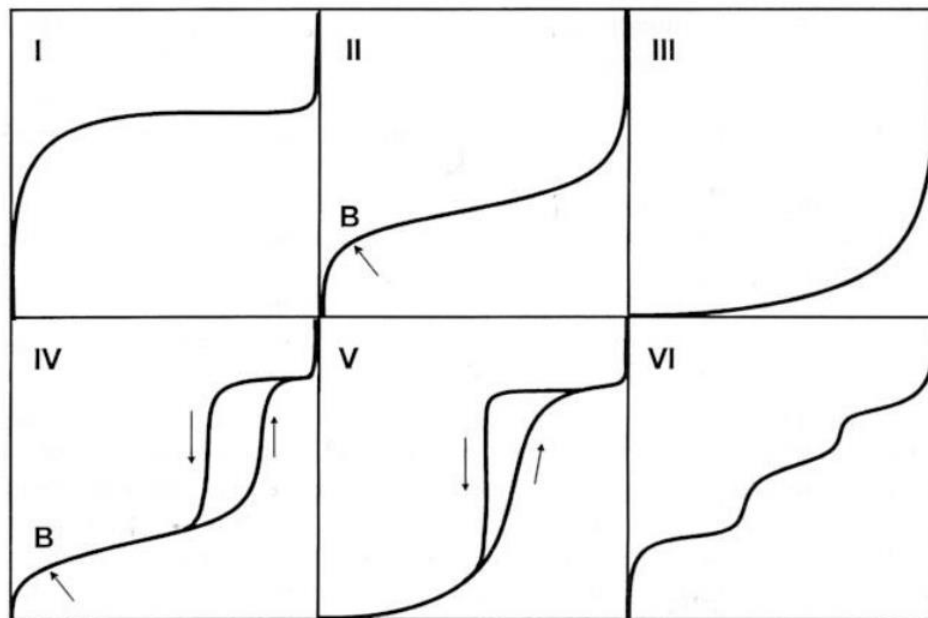


Figura 3. 2 Los seis tipos de isothermas de adsorción de N₂ clasificadas por la IUPAC.²⁰⁷

tipo de poro o poros que presenta cada material. La isoterma de Tipo I se atribuye a los materiales microporosos, la de Tipo II es característica de los sólidos no porosos o de adsorbentes macroporosos, la isoterma de Tipo III y V presentan una forma convexa lo que significa que las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato son débiles. En el caso de la de Tipo V existe un lazo de histéresis que se le atribuye al mecanismo de llenado y vaciado de los poros. La isoterma de Tipo IV se comporta como la del Tipo II a bajas presiones, siendo el rasgo distintivo su lazo de histéresis característico de sólidos mesoporosos. Finalmente, la de Tipo VI está asociada a la adsorción capa a capa sobre superficies altamente homogéneas respecto del adsorbato²⁰⁸.

Cabe mencionar también la clasificación que existe actualmente para definir como microporo, mesoporo o macroporo según la IUPAC y que viene presentada en la Tabla 3.2.²⁰⁹

Para poder determinar el área superficial de la muestra se representa la isoterma de N₂ y se aplica el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), considerando que el área de la molécula de nitrógeno es de 0.162 nm²²¹⁰. En cambio, para el cálculo del tamaño y volumen de poro se utiliza el método BJH a partir de la curva de desorción de N₂²¹¹.

Tabla 3. 2 Clasificación de micro, meso o macroporo según la IUPAC por dimensión transversal del poro.

Dimensión transversal del poro w

<i>Microporo</i>	Menor a $\approx 20 \text{ \AA}$
<i>Mesoporo</i>	Entre $\approx 20 \text{ \AA}$ y $\approx 500 \text{ \AA}$
<i>Macroporo</i>	Mayores que $\approx 500 \text{ \AA}$

Particularmente en esta tesis se ha empleado un equipo automático Micromeritics ASAP 2010/2020, empleando aproximadamente 200 mg de muestra desgasificada a 150-200°C.

3.3.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una de las técnicas de caracterización más antiguas y más empleadas en el ámbito de la química con sólidos. Esta técnica es empleada habitualmente para la determinación de la estructura de los compuestos, en este caso para determinar la estructura de las fases activas soportadas sobre el material de carbono, o incluso del mismo material empleado como soporte. Se basa en el uso de una radiación monocromática de rayos X la cual permite identificar fases cristalinas dentro de los catalizadores por medio de los parámetros estructurales, y además se puede obtener información del tamaño de partícula según la dirección de la difracción teniendo en cuenta el espacio, la intensidad y la anchura²¹².

Cuando la irradiación de rayos X es aplicada sobre un sólido, se forma un patrón de líneas de difracción asociadas a planos concretos y específicos de cada material, provocado por el alto grado de orden encontrado entre los espaciados de los planos cristalinos²¹³. La longitud de onda de la radiación X es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas de los sólidos. Por tanto, cuando un haz de rayos X incide con un ángulo θ en una estructura ordenada (Figura 3. 3), la ley de Bragg establece que para que las ondas “reflejadas” estén en concordancia de fase, y consiguientemente originen una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino recorrido de la dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. La ley de Bragg es la responsable del cálculo descrito para los espaciados entre planos cristalinos, ya que mediante la fórmula descrita por esta ley ($n\lambda=2dhkl \sin\theta$) y sabiendo el ángulo de incidencia de la radiación y la longitud de onda de la misma se posibilita el cálculo de dicho espaciado ($dhkl$) mostrado en la Figura 3.3.

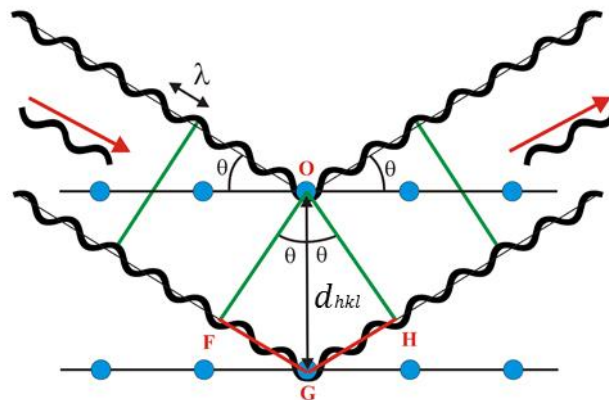


Figura 3.3 Esquema de la difracción de los rayos X.

Es evidente pensar pues que esta técnica de caracterización tiene un inconveniente, ya que, si el compuesto no tiene suficiente orden de largo alcance, esta no es capaz de detectarlos. Por lo tanto, la difracción de rayos X no permite la detección ni de sólidos amorfos, ni de cristales tan pequeños que presenten orden pero a corto alcance debido a su tamaño, como por ejemplo cuando los sólidos están en el rango de los nanómetros^{214,215}.

El experimento XRD se lleva a cabo situando una pequeña cantidad de muestra (50-100 mg) en un portamuestras y posteriormente en el equipo. Las condiciones de trabajo de la fuente de rayos X empleadas en el estudio fueron: 45 kV, 40 mA: Los difractogramas fueron adquiridos con una velocidad de barrido de 0,04 grados por segundo, entre 4 y 90 grados de ángulo de Bragg (2θ). El equipo que se empleó para tal caracterización fue un difractómetro de rayos X Polycrystal X'Pert Pro PANalytical, equipado con un monocromador de grafito y usando la radiación Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido o SEM es una técnica de caracterización muy empleada en el sector de la investigación química, ya que mediante dicha técnica es posible estudiar la superficie y morfología externa de los materiales. Este tipo de microscopía electrónica está basada en un haz de electrones que después de atravesar unas lentes magnéticas incide sobre la muestra produciendo una excitación de esta de tal modo que recogiendo y analizando los electrones, generalmente los secundarios y/o los retrodispersados (Figura 3.4), es posible formar una imagen de la superficie que está interaccionando con estos electrones provenientes del haz del equipo²¹⁶. El contraste se produce en función de la orientación, con lo que las partes de la superficie expuestas perpendicularmente al detector aparecen más brillantes que el resto. Los electrones secundarios son los de menor energía (5-50 eV) y se originan en la región superficial de la muestra. Los electrones retrodispersados se originan en zonas más internas y aportan información sobre la composición de la muestra. Los elementos más pesados son los más eficientes, con lo que aparecerán más brillantes en la imagen. La resolución de la imagen es del orden de μm .

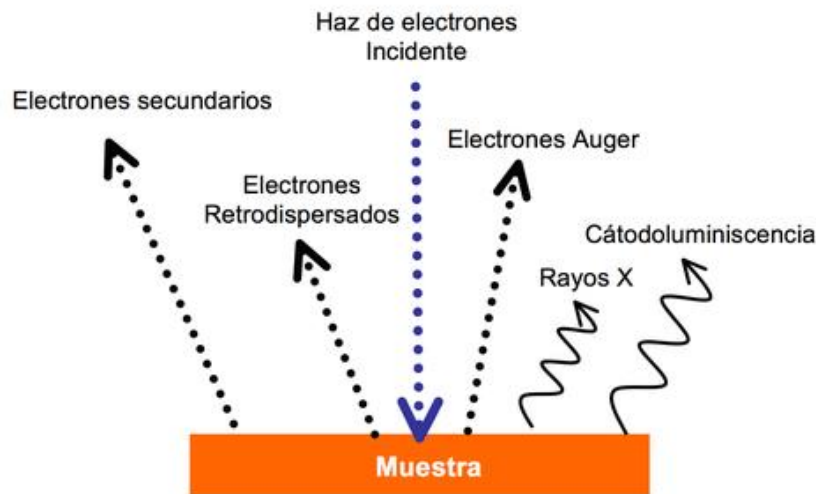


Figura 3. 4 Esquema de los diferentes electrones que se pueden analizar en la microscopía electrónica de barrido (SEM).

Como ya se ha mencionado en esta técnica es básico el haz de electrones, generalmente cañones termoiónicos (W o B₆) o de emisión de campo; estos electrones son acelerados por el ánodo a una energía que varía entre 1 y 30 keV. El siguiente elemento fundamental son las lentes magnéticas quienes se encargan de disminuir el diámetro del haz hasta 2-10nm, para finalmente llegar a la lente objetivo (lente magnética), colocada antes de la muestra, que enfoca el haz sobre la muestra de tal forma que la zona de menor diámetro del haz se localiza exactamente en la superficie de la muestra a analizar (Figura 3.5). Una vez se irradia la muestra con la fuente de electrones, la imagen se va formando punto a punto con el sistema de barrido, el cual provoca que el haz se mueva una serie de puntos discretos a lo largo de una línea y luego otra línea por debajo; obteniéndose así un barrido rectangular de la muestra el cual se transforma en la imagen rectangular que aparece en la pantalla.

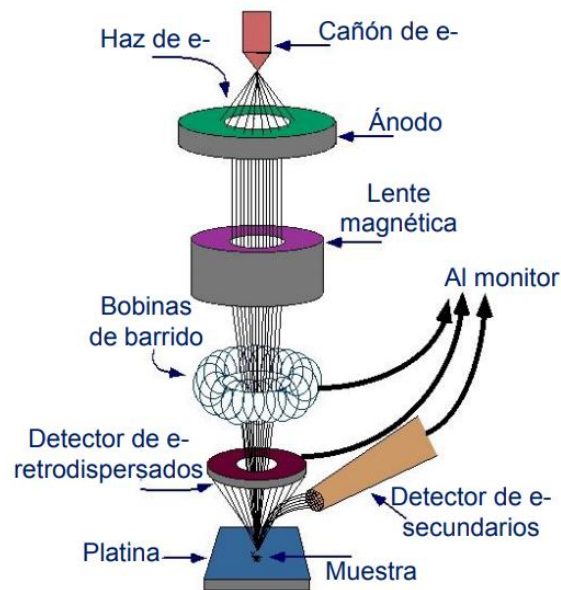


Figura 3. 5 Esquema de los elementos que forman el equipamiento del SEM.

Estos equipos también presentan versatilidad ya que se puede acoplar diversos sistemas de detección, entre los cuales destaca el de rayos X (EDX) empleado para realizar análisis composicionales. Esta ampliación de la técnica es muy útil para detectar ciertos compuestos en superficie, difíciles de estudiar por sus propiedades o tamaño, con otras técnicas más básicas como es la difracción de rayos X. La ventaja que presentan estas emisiones es que la mayoría salen de la muestra para ser analizadas porque la profundidad de generación de los rayos X es menor que la de los electrones incidentes, ya que los rayos X solo se generan en la parte del volumen de interacción que contenga electrones con una energía igual o mayor a la energía crítica de ionización.

Un requisito importante que tiene que cumplir la muestra en SEM, es que tiene que ser conductora; en el caso de no serlo se tiene que llevar a cabo una metalización de la muestra recubriendo la superficie con una pequeña capa de un metal conductor, generalmente el Au.

En nuestro caso en concreto se han empleado dos equipos diferentes, con el fin de encontrar resoluciones más altas en el caso que fuere necesario. Por un lado, se ha empleado un equipo FE-SEM Hitachi S-4700, y el segundo microscopio electrónico usado en esta parte de caracterización fue el Hitachi TM-1000; ambos con el acoplamiento del EDX.

3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Otra de las técnicas de microscopía electrónica empleada para caracterizar materiales y compuestos es la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la cual se asemeja a la anterior pero en este caso se analizan los electrones transmitidos, es decir los que atraviesan la muestra (Figura 3.6). Esta técnica se emplea para el análisis estructural y químico de los materiales ya que se obtiene información sobre la morfología, distribución de tamaños de partícula, identificación de fases cristalinas y composición química de la muestra²¹⁷.

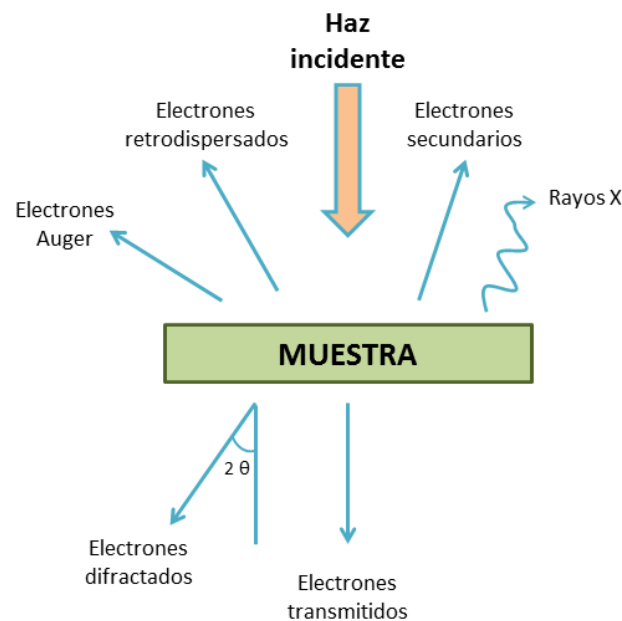


Figura 3. 6 Esquema de todos los electrones que se pueden analizar en la microscopía electrónica: SEM y TEM.

Al igual que en el SEM, el TEM está basado también en un haz de electrones acelerados por el ánodo y enfocado, mediante las lentes magnéticas, sobre la muestra problema de tal forma que se produce una interacción entre los electrones y el material. Dependiendo de la modulación que presente el haz se pueden diferenciar, por un lado la microscopía electrónica de transmisión (TEM) en el caso que un haz paralelo se proyecte sobre la muestra iluminando un área amplia; sin embargo si el haz converge en un punto del orden de 1 nm y se produce un barrido de la muestra se trataría de la microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM). Otra diferencia entre estas dos versiones de esta técnica viene dada por los electrones que se analizan y que por tanto son los responsables de la formación de la imagen. Para el TEM se emplean los electrones transmitidos mostrados en la Figura 3.6, los cuales no sufren ningún tipo de interacción con los átomos de la muestra; sin embargo, para el STEM los electrones analizados

van a ser los que sí interaccionan con la materia (electrones difractados). Esta interacción no es más que un choque que desvía el electrón haciéndolo cambiar su trayectoria rectilínea, observándose pues una desviación en la trayectoria del electrón (Figura 3.6).

Esta técnica de microscopía también puede incorporar la función de EDX, igual que en el SEM, de tal modo que es posible hacer un análisis químico de la muestra. Al igual que en el SEM esta técnica acoplada se fundamenta en la excitación de un electrón a su estado de excitación de tal manera que cuando este se relaja y baja de estados energéticos de mayor energía a otro de menor energía, provocándose la emisión de los rayos X característicos de cada elemento. Esta excitación viene provocada por la interacción del haz de electrones del equipo con el material problema, por tanto, en este caso los rayos X se analizan mediante un sistema de EDX que va acoplado al microscopio; permitiendo además de un análisis composicional de la muestra, e incluso hacer mapas de composición, llamados “mapping”, cuando se acopla el sistema STEM con el EDX.

Para poder realizar estos estudios de caracterización de materiales previamente al análisis es necesario reducir las muestras metálicas. Una vez la muestra está reducida también se ha de llevar a cabo diversos pasos, entre ellos la molidura de la muestra, para dejarla como un polvo fino. Seguidamente este polvo se dispersa en un disolvente volátil, como etanol o acetona, y se sónica durante el tiempo que sea necesario para que el polvo quede totalmente suspendido en el disolvente. Para finalizar se añaden unas gotas de la suspensión del material sobre una rejilla de microscopía de cobre cubierta de una lámina de carbón amorfo (Lacey carbón, 200 mesh, Aname). A partir de aquí ya se puede soportar sobre el brazo del portamuestras para llevar a cabo su desgasificación y su posterior análisis. El microscopio empleado en este caso

ha sido 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.

Para poder realizar el cálculo de la distribución de tamaño de las nanopartículas metálicas soportadas sobre materiales de carbón, se ha empleado la siguiente ecuación matemática:

$d_{TEM} = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$, donde n_i es el número de partículas de tamaño d_i y llevándose a cabo un recuento de mínimo 200 partículas.

3.3.5. Reacciones catalíticas modelo

En muchas ocasiones la caracterización de propiedades químicas de los materiales catalíticos no es sencilla debido a que las proporciones de fase activa que se incorporan son muy bajas, o a las características intrínsecas del soporte o del compuesto soportado que se emplea. Es por ello que en muchas ocasiones se suelen emplear reacciones modelo como técnica de caracterización. Estas reacciones por lo general son reacciones sencillas de una única etapa, las cuales son capaces de medir la propiedad química que desencadena tal reacción catalítica. Es posible así llegar al cálculo de número de centros activos, mediante las actividades catalíticas obtenidas en la reacción modelo usando la ecuación mostrada en la Figura 3.7, siempre y cuando la selectividad al producto de interés sea del 100%, y por tanto sea posible otorgar toda la actividad a los centros activos a caracterizar.

$$A \text{ (mol/g)} = \frac{\text{Conversión} \times \text{moles (i)}}{g \text{ (catalizador o fase activa)}} \text{ siendo moles (i) los moles iniciales de reactivo.}$$

Figura 3. 7 Ecuación general para el cálculo de actividades específicas en las reacciones modelo.

1.2.1.1. Deshidratación del 2-propanol (IPD)

Una de las reacciones modelo empleadas para la determinación de centros ácidos de Brønsted es la deshidratación del 2-propanol o isopropanol^{218,219}, dando lugar como único producto al propileno. Esta reacción modelo se ha llevado a cabo en un reactor de flujo continuo fabricado en vidrio, con lecho fijo de sólido y a presión atmosférica. El reactivo (2-propanol) es introducido mediante un saturador-condensador estabilizado a 16.5°C y un flujo continuo de N₂ (80 cm³/min), bombeando así un caudal de 3 cm³/min o 130 mmol/min de reactivo. Típicamente se emplean 70 mg de catalizador con un tamaño de grano 0.35-0.5 mm y pretratado a 140°C durante 1h en atmosfera inerte (N₂). Más tarde la muestra se enfría hasta los 100°C para iniciar la reacción catalítica, analizándose tanto el reactivo como los productos mediante un cromatógrafo de gases (GC) conectado online y equipado con una columna Chromosorb W-HP a 50°C para la eficiente separación de reactivos y productos y un detector FID a 150°C. En esta primera reacción modelo, la ecuación matemática empleada para calcular las actividades específicas de cada uno de los catalizadores estudiados fue:

$$A \left(\frac{\text{mmol}}{\text{min} \times g_{\text{ácido}}} \right) = \frac{\text{Conv.} \times F_{\text{reactivo}}^i}{g_{\text{ácido}}}$$

donde F_{reactivo}^i es el flujo de reactivo inicial expresado en mmol/min.

1.2.1.2. Isomerización del 3,3-dimetil-1-buteno

Otra posibilidad para caracterizar la acidez de tipo Brønsted de un catalizador es la reacción modelo de la isomerización del 3,3-dimetil-1-buteno para dar 2,3-dimetil-2-buteno y 2,3-dimetil-1-buteno, tal y como se describe en diversos artículos publicados^{220,221}. En esta reacción, al igual que en la anterior, se realiza en un reactor en U de vidrio, de lecho fijo y con un paso continuo de N₂ (30 cm³/min) a través del saturador-condensador. En este caso el líquido reactivo está sumergido en un baño de hielo. Se trabaja a presión atmosférica y con una carga de muestra de 100 mg con un tamaño de grano de entre 0.35-0.5 mm. Debido a que existen dos posibles catalizadores a caracterizar, existen dos tipos de pretratamientos. En el caso de muestras monofuncionales con POM, la muestra es pretratada a 150°C 1h y un flujo de N₂ de 30 cm³/min, ya que llevando a cabo un pretratamiento a 225°C durante 30 min produce actividades catalíticas similares a las obtenidas cuando el catalizador es tratado a 150°C durante el mismo tiempo. Pero en el caso de muestras bifuncionales con Ru y POM depositados sobre carbón activado, el pretratamiento que se realiza implica calentar a 350°C 1h y con un flujo de H₂ de 60 cm³/min. Este segundo pretratamiento se eligió con el fin de emplear las mismas condiciones de reducción que en la reacción catalítica en la que evaluamos a dichos catalizadores. Una vez terminado el pretratamiento del catalizador bifuncional se baja la temperatura a 150°C, ya que esta es la temperatura elegida para llevar a cabo la reacción test/modelo seleccionada. El siguiente paso fue pasar la mezcla gaseosa de N₂ y reactivo por el reactor produciéndose así los dos isómeros, que fueron analizados con el GC conectado online.

Esta caracterización se ha llevado a cabo en dos equipos diferentes. Mientras los catalizadores monofuncionales se analizaron con el uso de una columna 20% BMEA S/Chrom p.80/100 y con un detector FID a 150°C; los catalizadores bifuncionales están caracterizados mediante un GC (AlphaMos PR2100) con una columna RTx-1 de Restek (105 m × 0.53 mm × 3.00 μm) y con un detector FID. Para poder llevar a cabo el cálculo matemático de la actividad inicial presentada por cada material evaluado se ha empleado la siguiente ecuación matemática:

$$A_i\left(\frac{\text{mmol}}{\text{h} \cdot g_{\text{catalizador}}}\right) = \frac{\text{Conv}_i (\%) \cdot F_{\text{reactivo}}}{100 \cdot g_{\text{catalizador}}}$$

donde F_{reactivo} es el flujo de reactivo expresado en mmol/h y Conv_i la conversión inicial calculada mediante la intercepción de la recta de ajuste, obtenida con los valores de conversión del 3,3-dimetil-1-buteno.

1.2.1.3. Deshidrogenación del ciclohexano

Para la determinación del número de centros metálicos accesibles en un catalizador, no es tan habitual encontrar el uso de reacciones modelo como técnica de caracterización, pero sí que existe algunos ejemplos, donde cabe destacar la deshidrogenación del ciclohexano a benceno^{222,223}.

En el caso particular de esta tesis, la reacción de deshidrogenación de ciclohexano para dar benceno se ha llevado a cabo para la caracterización de los centros metálicos de rutenio. Experimentalmente esta secuencia de reacciones modelo se han llevado a cabo en un reactor de vidrio de lecho fijo donde se ha introducido una carga de 70 mg de catalizador (Figura 3.8). El catalizador previamente se reduce a 350°C en una atmosfera de H₂ (60 cm³/min) y 1h, para luego seguir con la reacción catalítica llevada a cabo a 270°C y un flujo continuo de nitrógeno de 100 cm³/min. El reactivo es alimentado mediante una jeringa motorizada y calibrada introduciendo así un flujo de 0.03 cm³/min; los productos y reactivo son analizados mediante un GC (Varian 3400X) conectado online equipado con un detector tipo FID.



Figura 3. 8 Equipo empleado en la reacción modelo de deshidrogenación del ciclohexano.

En esta reacción modelo se ha usado un cálculo de actividades iniciales muy similar al anterior, donde se ha empleado la siguiente ecuación matemática:

$$A_i \left(\frac{\text{mol}}{\text{h} \cdot g_{\text{metal}}} \right) = \frac{\text{Conv}_i (\%) \cdot F_{\text{reactivo}}}{100 \cdot g_{\text{metal}}}$$

pero en este caso, el flujo de reactivo viene expresado como mol/h y la actividad por gramo de fase activa (metal). Sin embargo, la Conv_i se ha calculado utilizando la misma estrategia que en el test de isomerización.

3.3.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

Las técnicas basadas en termoanálisis como el análisis térmico diferencial (DTA), los análisis termogravimétricos (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) son en general técnicas usadas en la caracterización de materiales sólidos^{224,225}. Este tipo de análisis están basados en la variación de peso de una muestra cuando esta se somete a un programa de calentamiento y una atmosfera controlada, llegando a obtener información sobre los cambios en la composición de la muestra (tanto en la fase activa como en el soporte) y/o de las características de estabilidad térmica de los mismos. Mediante el calentamiento gradual de la muestra en una atmósfera específica es posible observar cambios en el peso, debidos generalmente a reacciones de degradación o combustión, pérdida de aguas, evaporación, sublimación o desorción de grupos funcionales. 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, con el fin de obtener las temperaturas exactas de estas pérdidas de peso, para relacionarlas así con más facilidad al posible proceso que provoca este cambio.

En este caso en particular, el equipo empleado también es capaz de analizar la diferencia de temperatura entre la muestra y una cestilla de referencia determinando así el análisis térmico diferencial (DTA) producido por el sólido. En el modo DTA, el flujo de calor de la muestra se compara con el material de referencia que permanece sin modificarse, de tal modo que se puede obtener una curva donde se representa el diferencial de temperatura entre la muestra y la referencia frente a la temperatura del horno (curva DTA), consiguiendo esclarecer si el proceso es exotérmico o endotérmico.

Los experimentos realizados se han llevado a cabo en dos equipos diferentes, por un lado, se ha usado un equipo termogravimétrico de TA Instruments, modelo SDT Q600 TA System donde se sometieron 15-20 mg de cada muestra a un programa lineal de calentamiento hasta una temperatura de 700°C en atmósfera de helio, siendo el caudal del gas de 100 cm³/min y una rampa calentamiento de 10°C/min. Mediante el uso de este primer equipo es posible estudiar el TGA, el DTA y el DSC. El segundo equipo empleado ha sido un modelo C.I. Electronics Ltd. MK2-MC5 con un controlador de temperatura Eurotherm 2408 y un regulador de flujo del tipo Brooks 5850TR. Cada análisis ha sido llevado a cabo con 50 mg de muestra tratada hasta 600-650°C usando una rampa de 5°C/min y bajo un flujo constante de 60 cm³/min. Este segundo equipo solamente permite estudiar las pérdidas de masa (TGA) que experimenta el material a lo largo de todo el tratamiento térmico bajo una atmosfera determinada.

3.3.7. Espectroscopía de emisión-plasma inductivo (ICP-OES)

La espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, excepto el C, N, O, H y los gases nobles, y es muy usada en el campo de la catálisis como técnica de caracterización²²⁶. Este instrumento se divide en cinco componentes básicos: fuente de radiación, sistema de introducción de la muestra, sistema óptico dispersivo, detector (espectrofotómetro de emisión óptico-OES) y la correspondiente electrónica para adquisición, procesamiento y edición de datos (Figura 3.9)²²⁷.

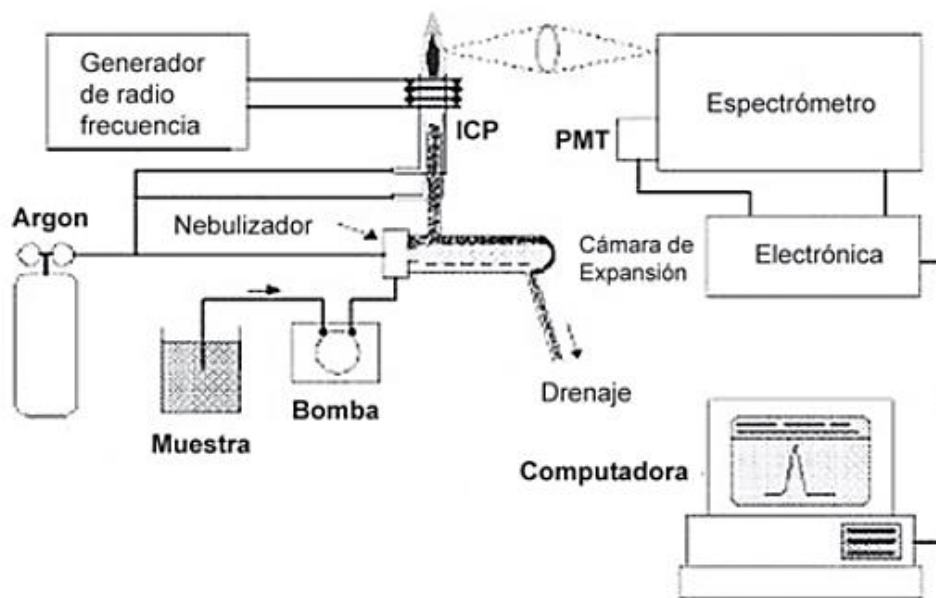


Figura 3. 9 Esquema genérico del equipo empleado en ICP-OES.

La muestra es introducida en el plasma con el fin de deshidratarla, atomizarla (romper su estructura molecular para obtener átomos libres usualmente en el estado fundamental), y posteriormente excitar a los átomos a estados de energía superiores, todo esto logrado gracias a las temperaturas de 5500 a 7500°C que alcanza el plasma (argón). Esos átomos o iones excitados decaerán a su estado fundamental mediante una transición de energía radiativa con la consecuente emisión de radiación electromagnética, característica del átomo o ion emisor. Las longitudes de onda específicas en las que se miden las emisiones ópticas se utilizan para determinar las identidades de los elementos, y las intensidades de los fotones emitidos se utilizan para determinar las concentraciones de los elementos presentes en la muestra²²⁸.

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro Perkin Elmer ICP-OES Optima 3300DV, con el objetivo principalmente de poder detectar la cantidad de fase activa lixiviada en caso de reacciones en fase líquida.

3.3.8. Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada, o TPR, es empleada comúnmente para determinar la temperatura a la que se produce la reducción del metal presente en el catalizador soportado. Debido al aumento de la temperatura en una atmósfera reductora (H_2), este sólido, más específicamente el metal, genera una disminución en la concentración del H_2 presente como reactivo, debido a que tiene lugar la reacción de reducción de los iones metálicos. Los gases consumidos y producidos durante la reducción se analizan en continuo mediante un cromatógrafo de gases, lo que permite observar una variación en la concentración del hidrógeno, a la vez que la aparición de otros compuestos, como los procedentes de una posible descomposición del precursor o de los grupos superficiales del soporte térmicamente inestables. Finalmente, la representación gráfica del consumo de hidrógeno frente a la temperatura permite la obtención del perfil de reducción del metal para el catalizador en estudio²²⁹.

La parte experimental se ha llevado a cabo con 150 mg de muestra (la cantidad dependerá de la carga de metal) introducidos en un reactor tubular de cuarzo con forma de U y pasando un flujo de $30\text{ cm}^3/\text{min}$ de una mezcla al 5% H_2 en Ar. Cuando el sistema se estabiliza se eleva la temperatura con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta los 650°C . En este caso en particular el equipo empleado consta de un reactor de cuarzo introducido en un horno programable (regulador de temperatura RKC rex-P90 y termopar tipo K) y un sistema de gases controlados por controladores de flujo másico (Brooks 5850 TR). La salida de los gases del reactor está conectada a un cromatógrafo de gases (Varian 3400) el cual dispone de un detector de conductividad térmica y dos columnas, Chromosorb 102 y Porapak Q, para la separación eficiente de principalmente H_2 , CO, CO_2 y CH_4 .

3.4. Ensayos catalíticos

En la siguiente sección se presentan los métodos experimentales usados para las diferentes reacciones catalíticas estudiadas, así como los métodos de análisis incluyendo equipos, columnas, detectores, etc. Además, también se exponen los cálculos empleados para la obtención de conversiones, rendimientos, selectividades y actividades de cada una de las transformaciones catalíticas de los derivados de la biomasa.

3.4.1. Deshidratación de fructosa

La deshidratación de la fructosa, una de las reacciones catalíticas estudiadas en esta tesis, se ha llevado a cabo en un reactor en discontinuo o tipo “batch”. El equipo empleado ha sido un reactor autoclave de 100 cm³ fabricado en acero inoxidable y revestido con una camisa de teflón (Parr 4072, Parr Instrument Co.). También dispone de una pipeta, balón de acero inoxidable de 50 cm³ presurizable, para alimentar los reactivos, y de un controlador de temperatura Parr 4848. Fotografías de dicho equipo se muestran en la Figura 3.10.

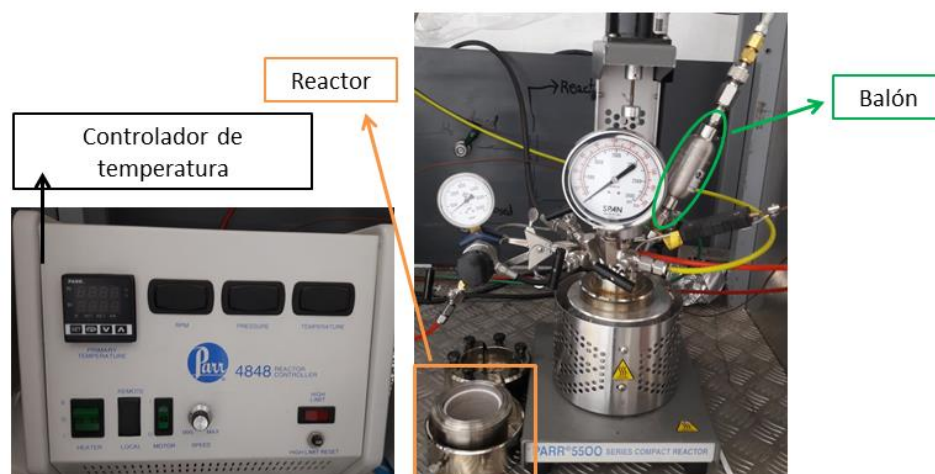


Figura 3. 10 Imagen del controlador de temperatura y el reactor batch.

Las condiciones experimentales usadas en este estudio han sido las siguientes: 90 cm³ de disolvente (agua o etanol), 100 mg de catalizador con un 15% en carga de POM, 100 mg de fructosa, 140°C y una atmosfera inerte (He) de 30 bar y una agitación de 500 rpm. El proceso que se lleva a cabo consiste en que inicialmente el catalizador es introducido en el vaso de teflón con 2/3 del disolvente (60 cm³) y el resto de disolvente (30 cm³) es utilizado para disolver los 100 mg de reactivo que se cargan en la pipeta de alimentación de reactivo. Una vez el reactor y el balón están cargados se inicia el aumento de la temperatura hasta alcanzar los 140°C (30 min). Seguidamente se hace la transferencia de la carga del balón y se fija bien la presión final a 30 bar. A partir de este momento se toma la primera muestra que será nuestra muestra 0 min y por tanto nuestro punto cero de reacción, y se continua la toma muestra a los 5min, 15 min, 30 min, 1 hora y el resto de horas sucesivas hasta finalizar la reacción. Las muestras líquidas extraídas son filtradas (filtro de membrana PTFE - 0.2µm) y posteriormente analizadas mediante el uso de un cromatógrafo de líquidos HPLC (Agilent-1260 Infinity). Este está equipado con una columna de intercambio de protones Hi-plex H de Agilent, usa como fase móvil ácido sulfúrico diluido (0.005M) con una velocidad de 0.06 cm³/min y dispone de un detector de índice de refracción. Además, para analizar los productos no polares obtenidos a causa de la presencia de etanol como disolvente, ha sido necesario también el uso de un cromatógrafo de gases GC (Varian 3350) equipado con una columna capilar SPB-5 y un detector FID. En este caso los análisis se han llevado a cabo mediante el método del patrón interno, siendo el decano el compuesto elegido para este fin.

Todos los compuestos son cuantificados mediante el uso de rectas de calibrado, en el HPLC se emplean rectas de calibrado de los compuestos polares, mientras que en el GC se emplean rectas de calibrado usando patrón interno para asegurar la repetitividad de las medidas de los productos con muy baja polaridad o apolares y por tanto no detectables en el HPLC.

Como se ha mencionado en la introducción, los azúcares, entre los cuales se encuentra la fructosa, pueden presentar reacciones secundarias formando cadenas poliméricas o ácidos húmicos que bloqueen los centros ácidos²³⁰; y es por ello que los catalizadores después de reacción son tratados de diferentes formas, químicamente o mediante métodos físicos, para retirar estos depósitos y regenerar el catalizador. Por tanto, los materiales sólidos presentes al final de la reacción se filtran a vacío, para separarlos de las aguas de reacción y secarlos, con el fin de posteriormente ser sometidos a los tratamientos. Por una parte, se han tratado térmicamente a dos temperaturas diferentes, 300°C o 400°C durante 2 h en aire, mientras que otras alícuotas se han lavado con diferentes disolventes, ya que existen dos tipos de ácidos húmicos (polares y apolares). Brevemente este último sistema de regeneración del material catalítico consiste en dos fases de lavados sucesivos con disolventes de diferente naturaleza, primero con el ciclohexano (apolar) y seguidamente con el dietiléter (polar)^{82,231}. Después de estos pretratamientos los catalizadores han vuelto a ser ensayados en reacción.

Hay que mencionar también que las aguas de reacción separadas, mediante el proceso de filtrado, son llevadas a análisis de ICP-OES para realizar un estudio del posible lixiviado del POM en el medio de reacción. Estas muestras líquidas son previamente evaporadas al aire y redisueltas en agua para poder llevar a cabo dicho análisis por ICP.

3.3.4.1. Tratamiento de datos: cálculos matemáticos

Para llevar a cabo el cálculo de los resultados obtenidos en la reacción catalítica estudiada, se han empleado diferentes ecuaciones matemáticas. Por una parte, se realiza el cálculo de las conversiones de los reactivos con el uso de la siguiente ecuación matemática:

$$Conv (\%) = \frac{X_{fructosa}^0 - X_{fructosa}^i}{X_{fructosa}^0} \cdot 100$$

Donde la $X_{fructosa}^0$ representa el número de moles iniciales de fructosa y $X_{fructosa}^i$ los moles de fructosa en el tiempo i de la reacción, expresando el resultado final en porcentaje.

Por otra parte, se calculan también los rendimientos y selectividades a los productos analizados en cada punto de la reacción, calculándose dichos resultados mediante las siguientes formulas:

$$Y_i(\%) = \frac{n \cdot X_{producto}^i}{X_{fructosa}^0} \cdot 100$$

$$Sel (\%) = \frac{n \cdot X_{producto}^i}{X_{fructosa}^0 - X_{fructosa}^i} \cdot 100$$

El rendimiento esta expresado como Y_i dando un valor final en tanto por ciento, y donde el número de moles de producto viene dado como $X_{producto}^i$ y el factor de estequiometria como n . En cuando a la selectividad (Sel), que viene expresada en tanto por ciento también, se ha determinado a partir del cociente entre los moles de producto obtenido por el factor de estequiometria (n) y los de fructosa transformada ($X_{fructosa}^0 - X_{fructosa}^i$).

Finalmente se calcula la actividad catalítica (A_c) a partir de la fórmula siguiente, donde se expresa el número de moles del producto analizado como $X_{producto}^i$ y los gramos de ácido soportado (POM) como g_{POM} ; dando por tanto un resultado con unidades mmol/g.

$$A_c\left(\frac{mmol}{g}\right) = \frac{X_{producto}^i}{g_{POM}}$$

Asimismo, para llevar a cabo el estudio de los posibles subproductos no analizados mediante ambas cromatografías (HPLC y GC), se lleva a cabo el estudio de los balances de carbono determinados mediante la fórmula matemática expresada a continuación:

$$C_B(\%) = \frac{\sum n \cdot X_{reac/prod}^i}{X_{fructosa}^0}$$

En este caso el C_B hace referencia al balance de carbono, también calculado en tanto por ciento; obtenido a partir del cociente entre el sumatorio del número de moles de reactivo y producto ($X_{reac/prod}^i$) multiplicados por el factor estequiométrico (n) y el número de moles iniciales de fructosa ($X_{fructosa}^0$).

3.4.2. Hidrogenación/hidrogenólisis de azúcares

La hidrogenación/hidrogenólisis de azúcares se ha llevado a cabo en el mismo reactor batch, autoclave Parr 4072, Parr Instrument Co. de 100 cm³ con el controlador de temperatura Parr 4848, descrito en el apartado anterior y mostrado en la Figura 3.10.

El procedimiento experimental se inicia con la introducción de 100 mg de catalizador, conteniendo un 2% en peso de Ru y un 15% en peso de POM en el caso de los catalizadores bifuncionales. En el caso de emplear sólidos monofuncionales, estos contienen el mismo porcentaje de la fase activa en cuestión que en los bifuncionales, un 2% en peso de Ru o un 15% en peso de POM. Para esta transformación catalítica se emplean 90 cm³ de una mezcla EtOH/H₂O con proporción 9:1 como disolvente, del cual dos tercios (60 cm³) son usados para arrastrar el catalizador e introducirlo en el reactor (vaso de teflón) y el resto (30 cm³), comprendiendo la totalidad del agua empleada como disolvente, para disolver el reactivo (sacarosa, glucosa, fructosa, sorbitol, manitol y glicerol). Las condiciones empleadas para esta reacción catalítica son 140°C, 30 bar H₂ y 500 rpm. Pero en este caso tanto el reactor como el balón son purgados primero con helio para quitar el aire, para luego poder cargar ambos con presión de hidrógeno. Después de tener todo presurizado con H₂, se empieza a elevar la temperatura del reactor hasta los 140°C, y una vez alcanzada la temperatura de reacción (30 min), se descarga el balón con la disolución de reactivo, se fija bien la presión a 30 bar de H₂ y se toma la primera muestra como punto 0 (0 min). A partir de este punto se toma muestra

siguiendo la misma secuencia de tiempos descrita en el apartado anterior para finalmente filtrarlas (filtro de membrana PTFE - 0.2µm) y analizarlas mediante un cromatógrafo de líquidos Agilent (HPLC-1260 Infinity). El equipo de análisis de cromatografía de líquidos es el mismo que el empleado en la reacción anterior.

Hay que mencionar también que los catalizadores son filtrados a vacío y separados de las aguas de reacción, para que dichas aguas sean llevadas posteriormente a analizar mediante ICP-OES, con el fin de estudiar el posible lixiviado del POM en el medio de reacción. Estas muestras líquidas son previamente evaporadas al aire y redisueltas en agua para facilitar el análisis ICP-OES.

1.2.1.4. Tratamiento de datos: cálculos matemáticos

Para llevar a cabo el cálculo de los resultados obtenidos en la reacción catalítica estudiada, se han empleado diferentes ecuaciones matemáticas. Así el cálculo de las conversiones de los reactivos se determinó usando la siguiente ecuación matemática:

$$Conv (\%) = \frac{C_{azúcar}^0 - C_{azúcar}^i}{C_{azúcar}^0} \cdot 100$$

Donde la $C_{azúcar}^0$ representa la concentración inicial del sacárido y $C_{azúcar}^i$ la concentración de este sacárido en el tiempo estudiado, expresando el resultado final en tanto por ciento.

Por otra parte, se calculan también los rendimientos y selectividades a los productos analizados en esta reacción, determinándose dichos resultados mediante las siguientes formulas:

$$Y_i(\%) = \frac{n \cdot X_{\text{producto}}^i}{X_{\text{azúcar}}^0} \cdot 100$$

$$Sel(\%) = \frac{n \cdot X_{\text{producto}}^i}{X_{\text{azúcar}}^0 - X_{\text{azúcar}}^i} \cdot 100$$

El rendimiento esta expresado como Y_i dando un valor final en tanto por ciento, donde el número de moles de producto en el tiempo i viene definido como X_{producto}^i y el factor de estequiometria como n . En cuanto a la selectividad (Sel), esta también viene expresada como porcentaje que se obtiene a partir del cociente entre el número de moles de producto obtenido por el factor de estequiometria n y los moles de azúcar reaccionado ($X_{\text{azúcar}}^0 - X_{\text{azúcar}}^i$).

La actividad catalítica de esta reacción se obtiene usando la siguiente ecuación,

$$A_c\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}}\right) = \frac{X_{\text{producto}}^i}{g_{\text{POM}}}$$

donde se introduce el número de moles del producto analizado como X_{producto}^i y los gramos de ácido soportado (POM) como g_{POM} ; dando por tanto un resultado con unidades mmol/g.

Por otro lado, se lleva a cabo el estudio de los balances de carbono que pueden ser calculados mediante la fórmula matemática expresada a continuación:

$$C_B(\%) = \frac{\sum n \cdot X_{reac/prod}^i}{X_{azúcar}^0}$$

En este caso el C_B hace referencia al balance de carbono, también calculado en tanto por ciento; el cual es obtenido a partir del cociente entre el sumatorio del número de moles de reactivo y producto ($X_{reac/prod}^i$) por su factor estequiométrico y el número de moles iniciales de reactivo ($X_{azúcar}^0$).

3.4.3. Deshidratación de 1-BuOH

La última reacción catalítica estudiada ha sido la deshidratación del 1-butanol en la que se van a obtener olefinas C_4 insaturadas con altos rendimientos y selectividades. Igualmente, los POM son los constituyentes de la fase activa para este proceso. Esta reacción se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo, en continuo y a presión atmosférica. La Figura 3.11-a muestra el reactor empleado y la figura 3.11-b el diagrama de flujos descriptivo del sistema de reacción usado. El reactor es de acero inoxidable de 47 cm de largo total y con un diámetro externo de 3/8", donde se introduce lana de vidrio, carburo de silicio (SiC) y el catalizador (en el centro del tubo) siguiendo este orden y repitiendo la acción de introducir SiC y lana en el orden inverso de tal manera que se forma el lecho catalítico mostrado en la Figura 3.13.

Con ello se pretende conseguir que el flujo de reactivo en fase gas alcance en régimen turbulento al catalizador. Además, por la parte inferior del reactor se introduce un termopar de tipo K, el cual que controla la temperatura del lecho (Figura 3.11-a). El sistema consta, además del reactor de acero, de un conjunto de alimentaciones de gases, que entran al sistema controlados mediante controladores de flujo másico Bronkhorst High-Tech Series, y de una bomba HPLC, que

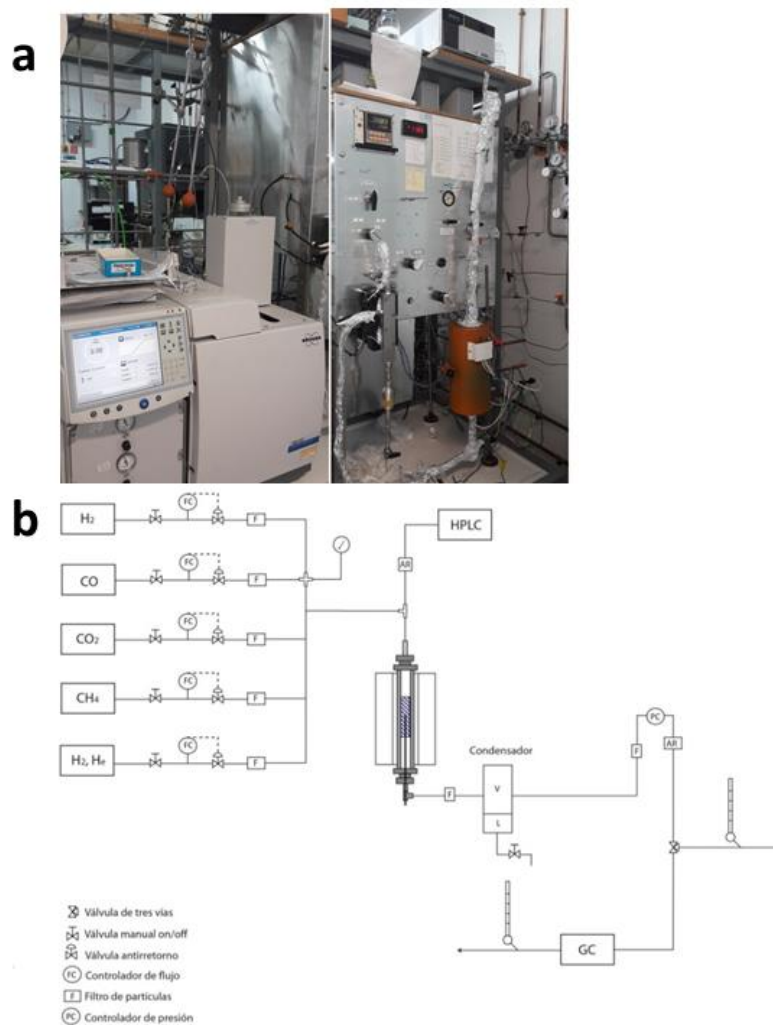


Figura 3. 11 Fotografías del reactor en continuo y del GC(a) y diagrama de flujo de este equipo (b).

impulsa el reactivo líquido (BuOH) hacia la vía donde es mezclado, vaporizado y arrastrado por gases. El equipo de análisis que completa el equipo es un cromatógrafo de gases Bruker 400-GC equipado con una columna SUPEL-Q PLOT y tres detectores, un FID y dos TCD, de los cuales solo se empleó el TCD específico para la detección del H₂ (Figura 3.13). La deshidratación del BuOH se llevó a cabo a presión atmosférica, a dos temperaturas de reacción diferentes: 170°C y 225°C, y usando un caudal de 0.04 cm³/min de 1-BuOH mezclado con un flujo de He (100 cm³/min). Todas las tuberías del equipo fueron calentadas mediante el uso de resistencias a 100°C, con el fin de que el BuOH no quede condensado en ningún punto fuera del condensador (ver en Fig. 3.11b).

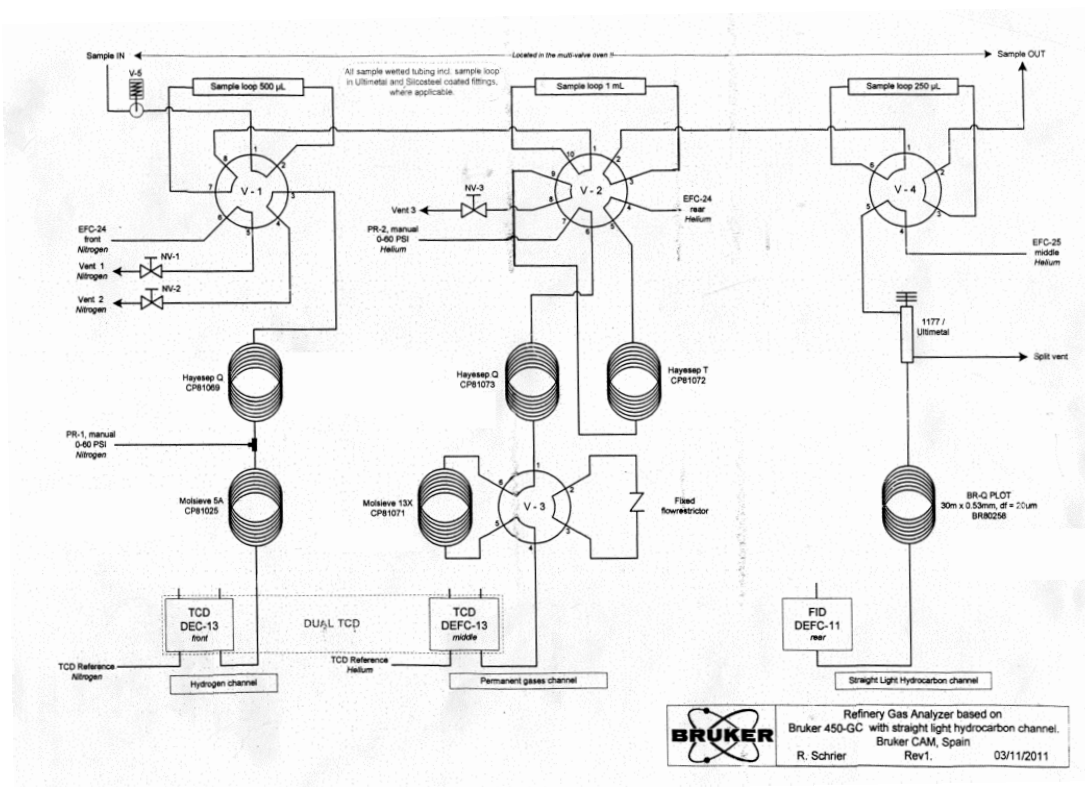


Figura 3. 12 Esquema del sistema de análisis empleado en el equipo (Bruker 400-GC).

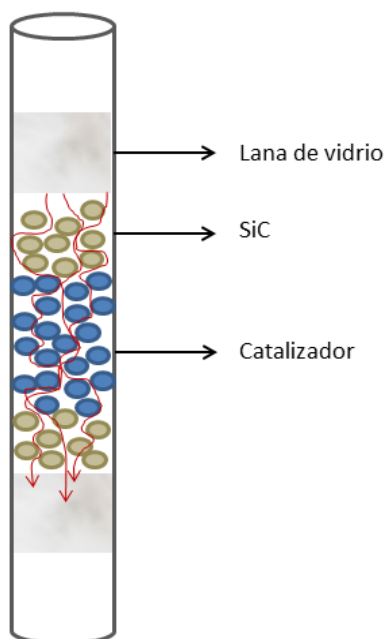


Figura 3.13 Esquema del lecho catalítico

En este condensador se recogen las muestras en fase líquida a cada hora en reacción, pasándose a pesarlas y analizarlas en el mismo cromatógrafo, pero en este caso mediante inyecciones manuales. Para llevar a cabo las inyecciones manuales se emplea el método con patrón interno, en este caso se usó tetrahidrofurano (THF) y como disolvente isopropanol. Los materiales catalíticos testeados en esta reacción de deshidratación del BuOH han sido sólidos monofuncionales, donde los POM (STA y TPA) son la fase activa y están soportados sobre diversos materiales carbonosos. Los soportes empleados han sido, además del AC y el HSAG, otros materiales de carbón con diferentes estructuras y propiedades superficiales, como los nanotubos de carbono. Se han usado tanto nanotubos de carbono puros comerciales (CNTc) como nanotubos sintetizados y dopados con nitrógeno (CNT-n). Teniendo en cuenta la temperatura de reacción empleada, la cantidad de catalizador varía entre los 25 mg, en el caso

de reacciones estudiadas a 225°C, y los 200mg cuando el catalizador trabaja a 170°C. Todos los sólidos catalíticos son previamente tamizados entre los 0.35-0.5 mm, con excepción de los soportados sobre AC el que presenta un mayor tamaño de grano (0.8-1.25 mm). Las zeolitas son los sólidos ácidos usados como catalizadores con mayor frecuencia en este campo de investigación, destacando sobre todo la ZSM5 (esto se indicó en el capítulo de introducción. Por lo tanto, hemos estudiado nuestros catalizadores comparativamente con dos zeolitas comerciales, ZSM5 y zeolita beta, y cuyas relaciones Si/Al son muy similares, 25 y 23 respectivamente. Ya que los catalizadores sintetizados en esta tesis doctoral son soportados al 15% y las zeolitas de referencia son materiales másicos, se ha llevado a cabo también un reajuste de la masa de catalizador usado en cada estudio catalítico, generalmente poniendo cantidades similares de fase activa en gramos.

Además de los parámetros catalíticos, como actividad o selectividad, se ha realizado un estudio de la desactivación del catalizador. Posteriormente se han propuesto y testeado, diversos métodos tendentes a disminuir dichas desactivaciones, o bien proponiendo diversas alternativas para la reactivación del catalizador. Con el fin de intentar disminuir la desactivación se han explorado dos posibilidades: una operativa que consiste en una disminución de la temperatura de reacción y la segunda exploratoria mediante el empleo de catalizadores bifuncionales. En este último caso se pretende que una función metálica añadida al catalizador sea la que evite la

desactivación del catalizador, que demostraremos que es fundamentalmente provocada por depósitos carbonosos²³². Entonces proponemos que la función hidrogenante del metal empleado, en este caso el rutenio, y la relación Ru/POM presente en el material catalítico pueda ser optimizada para producir selectividades a los butenos similares a las obtenidas mediante los catalizadores monofuncionales (POM/C) a la vez que se evita la desactivación. Obviamente con el fin de determinar la acción del Ru en este material bifuncional, hubo que realizar experimentos en los que se ha coalimentado H₂ con bajo caudal (1 cm³/min). Con ello se esperaba que durante la reacción pudiésemos provocar la hidrogenación de los butenos que estarían fuertemente adsorbidos en la superficie del catalizador y a partir de los cuales, mediante crecimiento por oligomerización de las cadenas insaturadas C₄, estarán en el origen de la desactivación de los catalizadores. También se evaluaron otras dos diferentes formas de conseguir la regeneración del catalizador. Primeramente, se aplicó un tratamiento térmico en atmosfera de hidrogeno (30 cm³/min) a 350°C durante 1.5 h en el caso de los sólidos bifuncionales. Mientras que el segundo método consistió en tratar a 350°C durante 1.5 h, en este caso los catalizadores monofuncionales usados de reacción, con un caudal constante de aire sintético de 20 cm³/min.

1.2.1.5. Tratamiento de datos: cálculos matemáticos

Para llevar a cabo el cálculo de las actividades catalíticas de cada uno de los materiales estudiados en este apartado, se ha procedido a desarrollar y aplicar las siguientes ecuaciones matemáticas. Para la determinación de las conversiones obtenidas por el catalizador en estudio se han empleado dos métodos: por una parte, se obtiene la conversión a partir del reactivo (1-

BuOH) consumido y por otra la conversión calculada a partir de los productos obtenidos. Para ello se han usado las siguientes expresiones:

$$Conv (\%) = \frac{X_{BuOH}^0 - X_{BuOH}^i}{X_{BuOH}^0} \cdot 100$$

$$Conv_p (\%) = \frac{\sum n \cdot X_{producto}^i}{\sum X_{BuOH+prod}^i} \cdot 100$$

Donde X_{BuOH}^0 representa el número de moles iniciales del 1-butanol y X_{BuOH}^i los moles del 1-butanol en el tiempo de reacción i , de esta forma se puede obtener la conversión en porcentaje del reactivo a partir del análisis únicamente del butanol. Sin embargo, también se puede calcular la conversión a partir de los productos formados ($Conv_p$), donde $\sum n \cdot X_{producto}^i$ representa la suma de todos los moles de productos formados por su factor de estequiometría y $\sum X_{BuOH+prod}^i$ los moles totales, es decir la suma de los moles de reactivos más los de productos en el tiempo i de la reacción.

Los rendimientos a productos de interés fueron calculados mediante el producto de la selectividad y la conversión como se expresa en la siguiente ecuación:

$$Y_i(\%) = Sel (\%) \cdot Con(\%)$$

Y la Sel viene expresada como:

$$Sel (\%) = \frac{n \cdot X_{producto}^i}{\sum X_{prod}^i} \cdot 100$$

Donde $X_{producto}^i$ son los moles del producto evaluado en el tiempo i de la reacción, $\sum X_{prod}^i$ es la suma del número de moles de todos los productos en ese mismo tiempo de reacción y n es el factor estequiométrico.

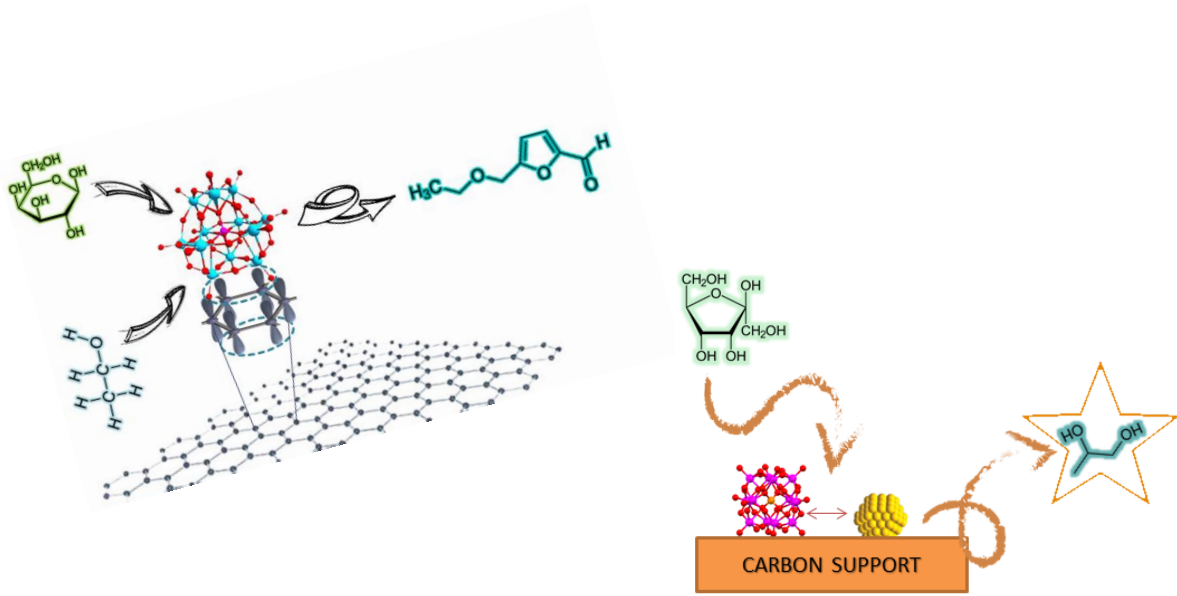
Para finalizar con el tratamiento matemático que permite la obtención de los datos de reacción, se estudia el balance de carbono y la actividad catalítica. Los balances de carbono en cada punto de la reacción son calculados mediante la siguiente expresión:

$$C_B(\%) = \frac{\sum n \cdot X_{BuOH+prod}^i}{X_{BuOH}^0}$$

Y la actividad se calcula mediante la fórmula:

$$A_c\left(\frac{\mu mol}{min \times mg_{ácido}}\right) = \frac{Conv \cdot F_{BuOH}^i}{100 \times m}$$

Donde F_{BuOH}^i es el flujo de 1-butanol inicial expresado en $\mu mol/min$ y la m la masa de fase activa (ácido) expresada en mg.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Deshidratación de la fructosa

En la deshidratación de la fructosa el set de catalizadores empleados han sido los basados en POMs soportados sobre dos materiales carbonosos, el AC y el HSAG, formando así un grupo de 4 catalizadores: STA-AC, STA-HSAG, TPA-AC y TPA-HSAG.

4.1.1. Caracterización de los catalizadores

El grupo de catalizadores mencionado fue caracterizado mediante la difracción de rayos-X (XRD) con el fin de estudiar el tamaño de los cristales de POM soportado sobre AC y HSAG.

La Figura 4.1 muestra los difractogramas de los dos POM empleados y de los soportes comerciales así como los catalizadores que se derivan de ellos.

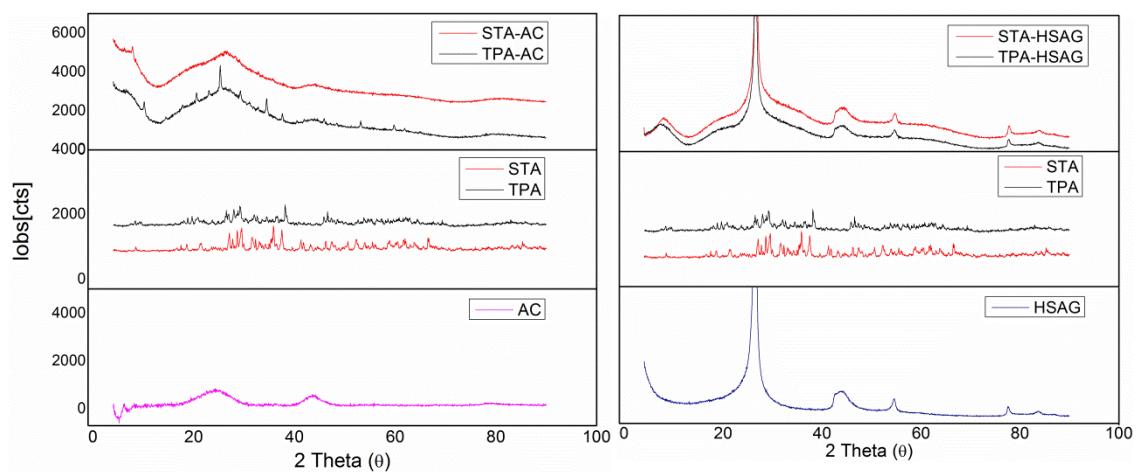


Figura 4. 1 Difractogramas de rayos-X de los POM, soportes y POM soportados

Está claro que las líneas de difracción derivadas de las fases cristalinas de los polioxometalatos son muy anchas y prácticamente indetectables en los difractogramas de los POM soportados. La ausencia de picos significativos de polioxometalatos en los patrones de difracción de los catalizadores, a pesar de sus altas cargas (15% en peso), revela que los cristallitos formados sobre los soportes son bastante pequeños, seguramente dentro de la escala nanométrica. Esto queda confirmado además con las imágenes SEM de los cuatro catalizadores, que se muestran en la Figura 4.2. Para las muestras soportadas en HSAG, los cristallitos de POM prácticamente no se distinguen del soporte desnudo (Fig.4.2-b). En muestras soportadas sobre AC, se pueden observar algunas partículas grandes de POM (puntos brillantes en la Fig. 4.2-d) en la superficie externa, pero la cantidad de tales partículas parece ser bastante baja, ya que no se detectan por XRD por lo que posiblemente la mayoría de las partículas de POM estén atrapadas en los microporos o en los pequeños mesoporos del soporte de AC, lo cual los hace inaccesibles para la técnica SEM, explicando así la casi inexistencia de los picos del difractograma del POM bulk. A pesar de no poder observar ni por XRD ni por SEM, en el caso del HSAG, la existencia del POM sobre los soportes, se llevó a cabo también el análisis EDX de las imágenes tomadas por SEM. La Figura 4.3-a muestra una imagen SEM representativa de la muestra STA-HSAG, donde a pesar de no poder distinguir visualmente los POM sobre el grafito de alta superficie, los análisis de EDX nos indican la existencia de estas fases de óxidos mixtos sobre la superficie del sólido. Además con el fin de asegurar que los POM mantienen su estructura Keggin típica de los polioxometalatos, se realizan los EDX de las muestras basadas en TPA, ya que como se observa en la Figura 4.3-a, el pico del W se solapa con el de Si. Analizando la cantidad de W y

P existente en la muestra TPA-AC que se muestra en la Figura 4.3-b es posible observar que la relación P/W es cercana al 1:12 que presenta su fórmula química ($H_3PW_{12}O_{40}$). Por tanto a pesar de las dificultades de caracterizar este tipo de óxidos mediante el uso del EDX del microscopio electrónico de barrido se puede confirmar la existencia de estos polioxometalatos sobre los carbones empleados como soportes. En cuanto a los tamaños de cristalitas pequeños

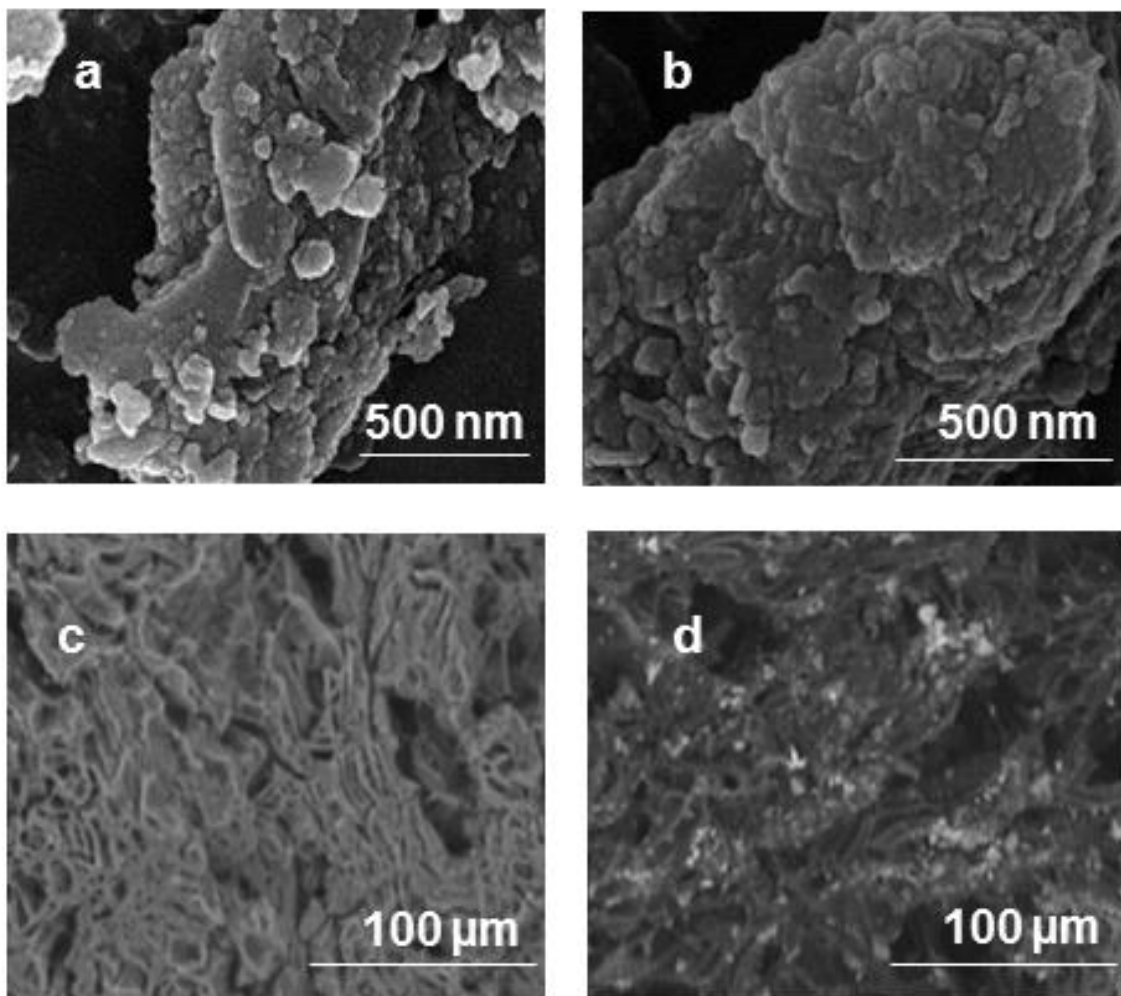


Figura 4. 2 Imágenes SEM representativas de las muestras: HSAG (a), STA-HSAG (b), AC (c) y STA-AC (d).

pueden ser indicativos de interacciones específicas entre los soportes de carbono y los POM, lo que puede hacer disminuir la solubilidad de estos cristalitos en medios líquidos, donde serán posteriormente empleados.

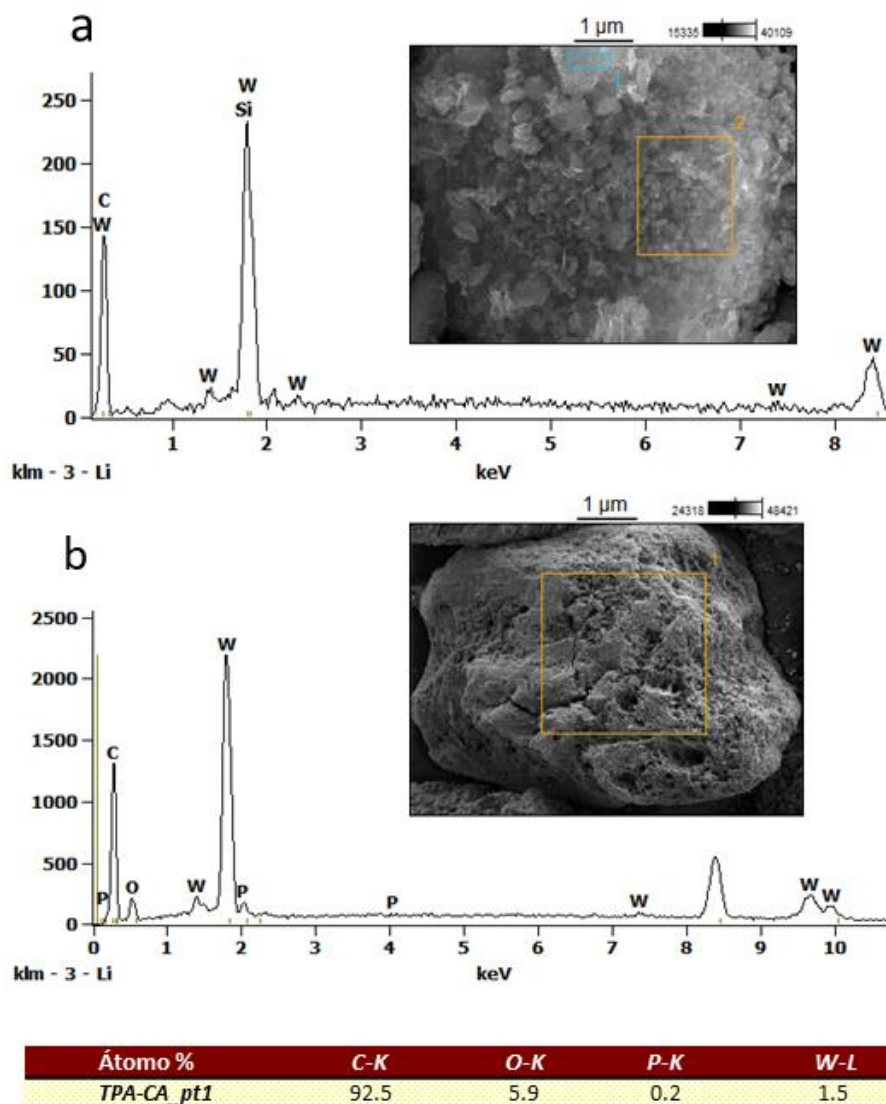


Figura 4. 3 Imagen SEM del STA-HSAG (a) y TPA-AC (b), con su respectivo análisis de EDX incluyendo los porcentajes atómicos en el caso del TPA-AC.

Con el fin de obtener más información acerca de las posibles interacciones entre los POM y las superficies carbonosas se llevó a cabo la caracterización de estos sólidos mediante el uso de análisis termogravimétricos bajo atmosfera inerte. La Figura 4.4-a, muestra las curvas de análisis termogravimétricos (TGA) y las de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los POM, los soportes empleados y del material catalítico basado en polioxometalatos soportados.

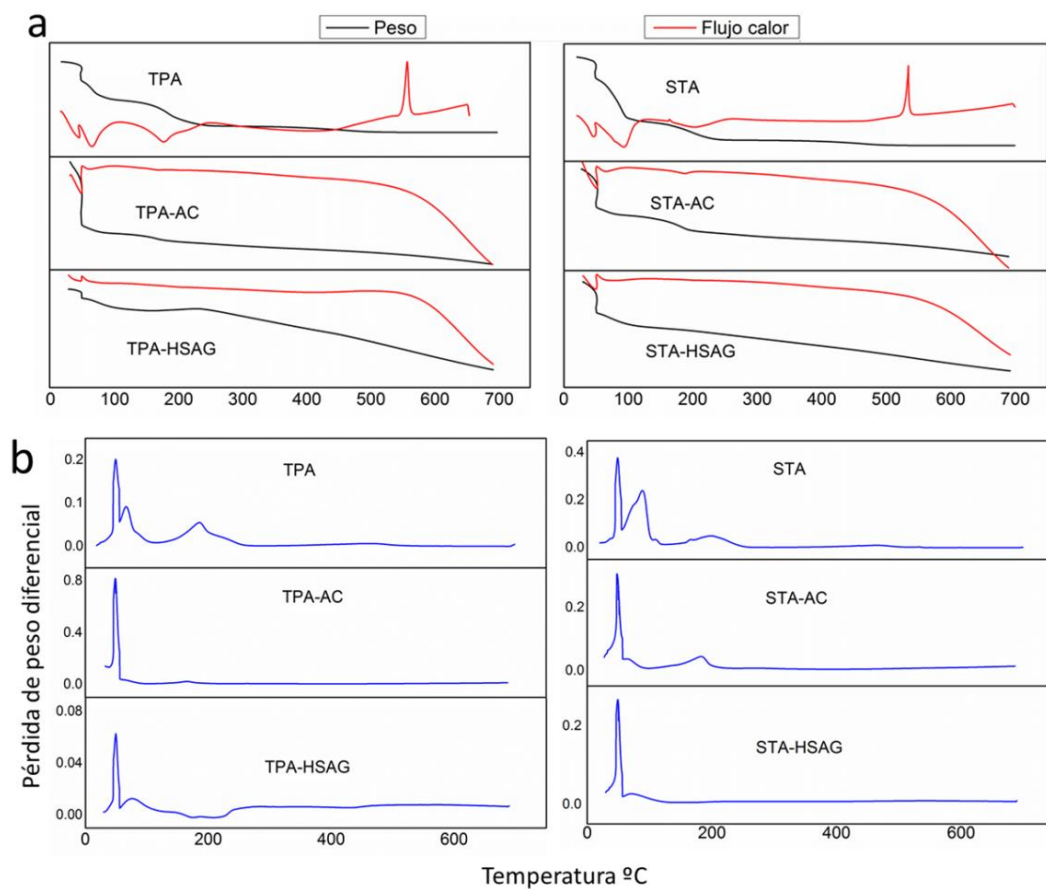
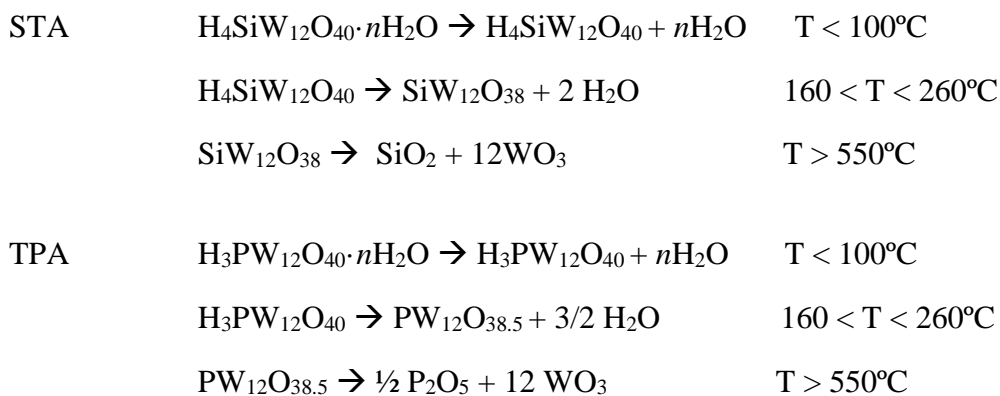


Figura 4. 4 Análisis termogravimétricos (línea negra) y calorimetría diferencial de barrido (línea roja) de los POMs, y de los catalizadores (a); y análisis termogravimétricos diferenciales de las mismas muestras (b).

Por otro lado, también se ha representado la derivada del TGA (DTG) facilitando la visualización de las pérdidas de peso que se detectan en los catalizadores, así como en el POM bulk y en el soporte empleado en cada caso (Figura 4.4-b). En el caso de los POMs puros, se pueden distinguir dos pérdidas de peso: la primera a unos 100°C, donde tiene lugar la pérdida de moléculas de agua de hidratación, y la segunda entre 160°C y 260°C, correspondiente a la eliminación de grupos hidroxilo, como ya ha sido discutido¹⁷⁰, siendo ambas pérdidas procesos endotérmicos. Además se evidencia que, tanto para el STA como para el TPA, a temperaturas por encima de 550°C, existen señales exotérmicas en el análisis del DSC las cuales no se acompañan de pérdidas de peso, distinguiéndose la señal del TPA aparentemente a mayores temperaturas con respecto a la del STA. Estas señales deben corresponder probablemente a la descomposición de POM en óxidos metálicos simples lo cual estaría de acuerdo con lo que se reporta en bibliografía. Todas estas pérdidas de agua, así como también la reacción de descomposición de los POMs máxicos se muestran en forma de reacción química, detallando también la temperatura a la cual suceden. Resumidamente tendríamos:



En los catalizadores soportados, sin embargo, no se observan estas señales relativas a un proceso exotérmico correspondiente a la descomposición del POM, probablemente debido a las contribuciones aportadas por el soporte de carbono. De manera relevante, la pérdida de peso asociada a las reacciones de deshidratación está muy disminuida en los catalizadores soportados. En particular, el pico debido a la deshidroxilación (cerca de 200°C) es prácticamente indetectable (ver Fig.4.4-b donde se presentan los perfiles de DTG), lo que puede ser indicativo de la existencia de interacciones específicas entre los soportes de carbono y los POM, estabilizando las propiedades de los POM soportados frente al material cristalino másico. En esta línea de investigación el profesor Qi²³³ ha demostrado que los heteropoliácidos se pueden dispersar eficientemente sobre nanotubos de carbono funcionalizados con N, logrando catalizadores activos y estables en medios acuosos. Muy recientemente, siguiendo este mismo tema de discusión, se han propuesto diversas interacciones que expliquen el anclaje de los POMs, donde se deben descartar las interacciones electrostáticas entre dichas especies con los grupos del N piridínicos expuestos en la superficie de los nanotubos de carbono, sugiriendo la existencia de interacciones electroestáticas que provocan una inmovilización irreversible del POM sobre estos materiales de carbón²³⁴. En nuestro caso los catalizadores no están soportados sobre soportes funcionalizados con especies básicas, pero se sabe que los electrones π deslocalizados presentes en los planos basales de los carbonos presentan también una naturaleza básica²³⁵, y por tanto pueden existir también este tipo de interacciones. Por otro lado, el anclaje de los POM muy probablemente tendría lugar en los bordes de los cristalitos del grafito o sobre los defectos que este material presenta y que pueden ser inhibidos por los grupos de oxígeno, con carácter ácido, habitualmente presentes en dichas superficies y que aparecen en los citados

sitios con defectos. Por lo tanto, una interacción efectiva de los POM con las superficies gráficas basales conduciría a una buena dispersión del POM sobre el soporte y consecuentemente a tamaños bajos en los cristalitas. De hecho, estos picos de deshidroxilación desaparecen claramente solo cuando TPA y STA se soportan sobre HSAG. Sin embargo, en los catalizadores derivados del AC esta desaparición no es tan aparente, probablemente debido a la ausencia de esta interacción entre los electrones deslocalizados de los planos basales con el POM, los cuales no existen en la estructura amorfa del AC. Desafortunadamente, la pérdida de peso asociada a la deshidratación de POM, no se puede diferenciar de la desorción del agua de los soportes. En definitiva, si los tamaños de los cristalitas de POM están en escala nanométrica, como bien se observa mediante los XRD e imágenes de SEM, el comportamiento anterior "la estabilización de la forma hidroxilada de POM sobre las superficies gráficas" es plausible, porque las nanopartículas POM más pequeñas en interacción con superficies gráficas (HSAG) están más estabilizadas que los cristales más grandes de POM soportados sobre AC. La reacción modelo de deshidratación del isopropanol (IPD), se estudió con todos los catalizadores, observándose como único producto el propileno, resultado de la reacción de deshidratación catalizada por los centros superficiales ácidos. Por lo tanto, a partir de la determinación de actividades específicas para IPD, hemos podido obtener una medida directa y cuantitativa de la cantidad de sitios ácidos expuestos en cada catalizador, de tal manera que se pueden comparar los distintos polioxometalatos. Estos resultados se presentan en la Tabla 4.1. Es importante mencionar que durante esta reacción en fase gaseosa de IPD no se observaron fenómenos de desactivación; por lo que tanto la actividad catalítica como la selectividad del propileno permanecen constantes durante el tiempo de reacción.

Tabla 4.1 Actividades catalíticas específicas determinadas para cada catalizador mediante la reacción en fase gas de deshidratación del isopropanol.

<i>Catalizador</i>	<i>Actividad catalítica (mmol conv./g·min)</i>
<i>Amb-15</i>	1.5
<i>STA-AC</i>	1.7
<i>STA-HSAG</i>	3.0
<i>TPA-AC</i>	2.0
<i>TPA-HSAG</i>	1.8

En la Tabla 4.1 se presentan unos resultados donde se evidencia que la mayor actividad viene proporcionada por el catalizador formado por el STA y soportado sobre el grafito de alta superficie (HSAG). El resto de catalizadores basados también en polioxometalatos presentan actividades similares dentro de un mismo rango (1.7-2 mmol conv./g·min). Sin embargo, hay que destacar que el catalizador comercial y tomado como referencia en este estudio de transformación catalítica, en este caso la Amb-15 presenta la actividad más baja.

4.1.2. Resultados catalíticos

La deshidratación de la fructosa se ha llevado a cabo empleando las condiciones de reacción de 140°C de temperatura y 30 bares de presión de He. Estas condiciones de reacción han sido seleccionadas a causa de la descomposición térmica que experimenta la fructosa si realizamos el experimento a más alta temperatura (160-180°C). Por otro lado, con la finalidad de poder asegurar que la actividad obtenida viene dada únicamente por los materiales sintetizados (catalizador), se han realizado diversos ensayos de blancos, empleando por un lado únicamente la temperatura y el reactivo, y por otro el soporte (AC o HSAG) y la fructosa a dicha temperatura. Ambos experimentos corroboran que, debido a la obtención de menos de un 10% de conversión del reactivo y un 1% del producto de interés, se considera despreciable la actividad obtenida en estas condiciones frente a la acción de los catalizadores.

A partir de este punto se puede afirmar que la actividad obtenida en los siguientes estudios va a ser debida a la presencia del catalizador sólido involucrado. Primeramente, se realizaron pruebas empleando una resina de intercambio catiónico usada como referencia, en este caso la Amberlita-15 (Amb-15), y uno de los dos POM estudiados en esta tesis (STA) soportados sobre el grafito de alta superficie (HSAG) con el objetivo de evaluar el efecto del disolvente. Teniendo en cuenta que los POM se disuelven con facilidad en agua, se llevó a cabo el estudio de esta transformación catalítica con otro disolvente verde, el etanol (EtOH), y evaluar así cómo afectaría este cambio a la posible disolución de la fase activa en el medio de reacción (lixiviado) y también si existen diferencias relevantes en la actividad catalítica. A causa del estudio con el etanol la ramificación de subproductos se amplía debido a la posible etilación del reactivo o de los productos, como se observa en la Figura 4.5. En este esquema de reacción es posible observar que dependiendo si el medio es agua (azul) o etanol (verde), la cantidad de productos intermedios se amplía, como por ejemplo el HMF que se sintetiza mayoritariamente en medio acuoso puede producir otros tres compuestos derivados (EMF, EMFDA y DEFM) en el medio EtOH debido a la etilación del grupo hidroxilo y/o del carbonilo (rutas 4,5,7 y 8 de la Figura 4.5).

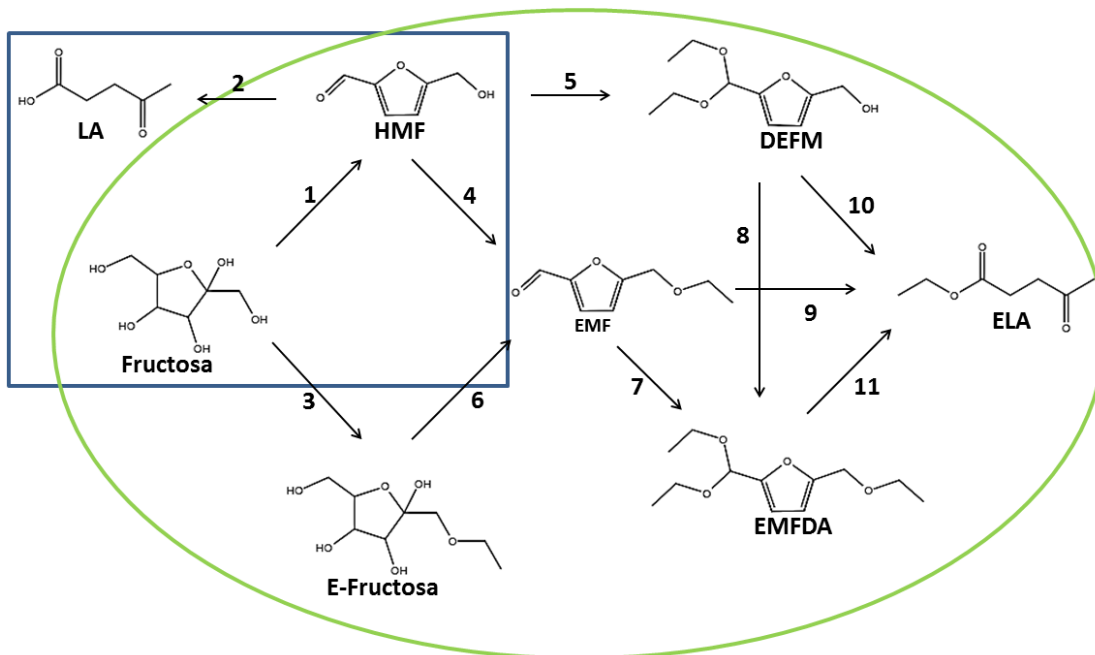


Figura 4. 5 Esquema de reacción de la deshidratación de la fructosa en agua (azul) y etanol (verde).

La Figura 4.6 muestra la evolución del reactivo y de los productos obtenidos, para ambos catalizadores, en etanol y agua como disolventes y durante 6 h de reacción. Hay que destacar dos hechos relevantes y evidentes en esta Figura, por un lado, la fructosa se transforma significativamente más rápido en etanol y la selectividad del producto cambia de HMF en el caso de agua a EMF y EMFDA con etanol, dando lugar a los pasos de etilación del grupo OH y carbonilo respectivamente que presenta el HMF (etapa 4 o 5 y 7 u 8 de la Figura 4.5).

También se comparan los rendimientos a las 6 h hacia productos principales y otros, donde se incluyen el ácido fórmico, acético y láctico en el caso de agua y el formiato de etilo y E-fructosa en etanol (Figura 4.7). Es fácilmente observable que el mejor rendimiento a EMF se logra con etanol y utilizando STA-HSAG como catalizador. Es interesante ver que a priori esta comparación evidencia que nuestros catalizadores basados en POM pueden ser competitivos para la transformación de fructosa, superando incluso la actividad de la Amb-15.

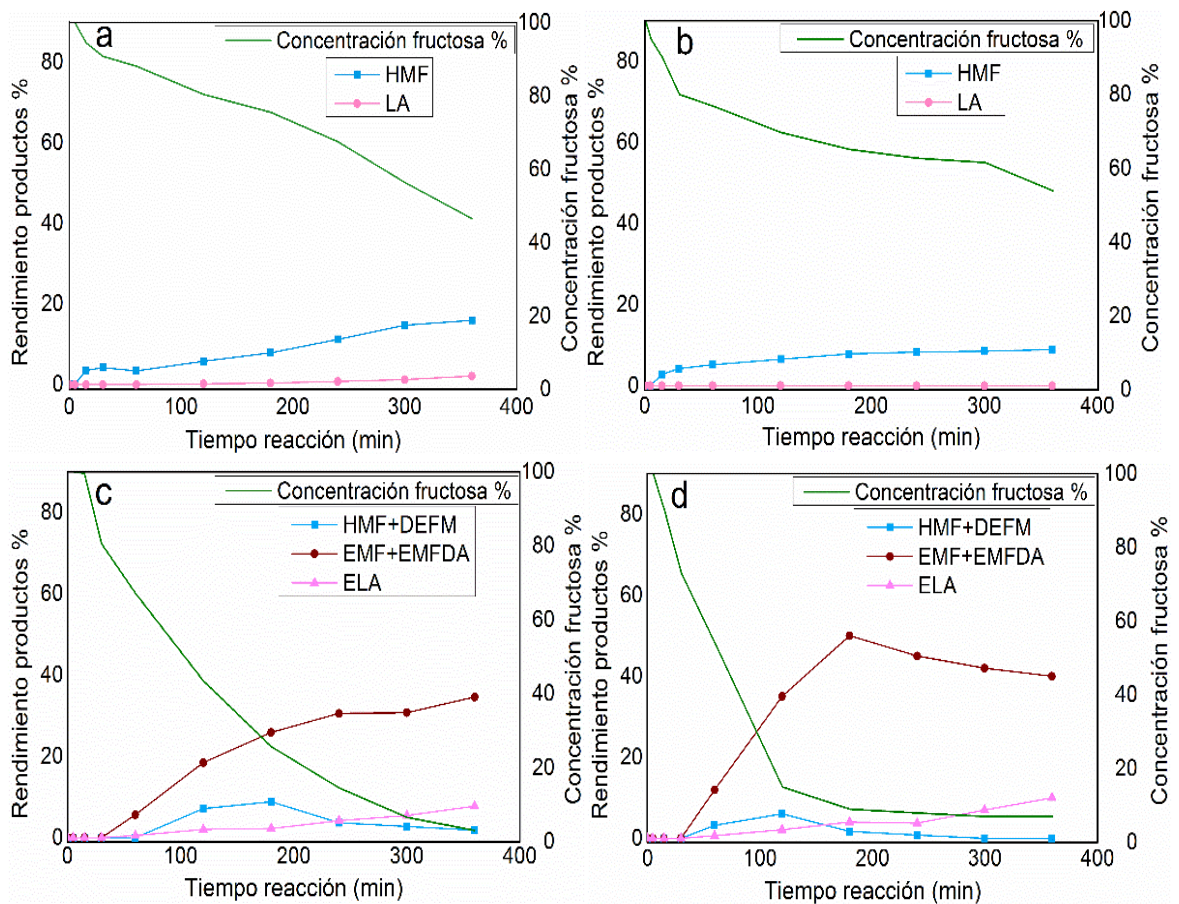


Figura 4. 6 Comparación de la conversión de fructosa y los rendimientos de los productos principales cuando se emplean la Amb-15 (a,c) y el STA-HSAG (b,d) como catalizadores y agua (a,b) o etanol (c,d) como disolventes.

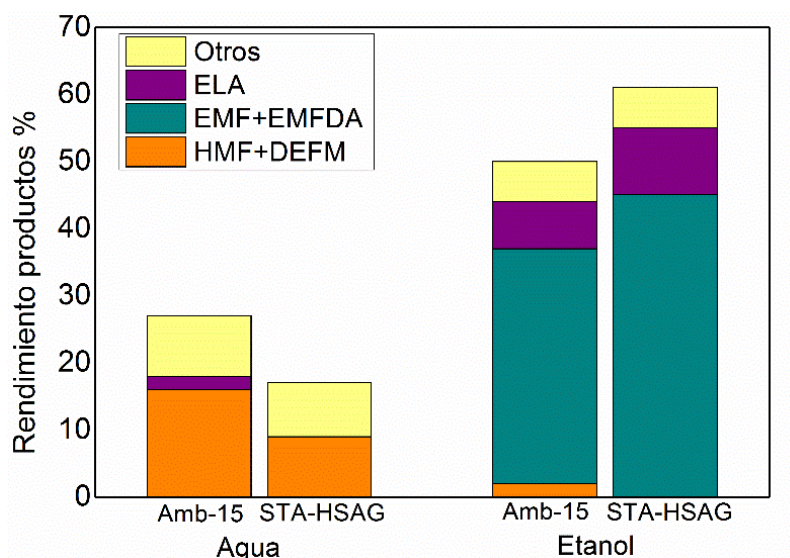


Figura 4.7 Comparación de los rendimientos de productos usando agua y etanol como disolventes y dos catalizadores (Amb-15 y STA-HSAG).

Debido a los resultados obtenidos y representados en las Figuras 4.6 y 4.7, es posible concluir que el etanol es el disolvente más adecuado para seguir el estudio de la deshidratación catalítica de la fructosa. Para comparar todos los materiales catalíticos sintetizados, se probaron en las mismas condiciones de reacción: etanol como disolvente, 140°C de temperatura de reacción, una presión de 30 bares de helio y una relación 1:1 del peso del catalizador frente al del reactivo. Dentro de los resultados obtenidos en estas condiciones, si se lleva a cabo la comparación (véase Figura 4.8) de los valores de conversión de la fructosa en función del tiempo de reacción para todos los materiales estudiados (STA-AC, STA-HSAG, TPA-AC, TPA-HSAG y Amb-15), se puede observar una diferencia clara entre los POMs soportados sobre HSAG y sobre AC. En presencia de los POM-HSAG, la fructosa reacciona más lentamente que con los POM soportados sobre AC, pero la producción de los productos de interés parece ser más rápida con los catalizadores con HSAG como soporte (véase Figura 4.9). Probablemente la adsorción de

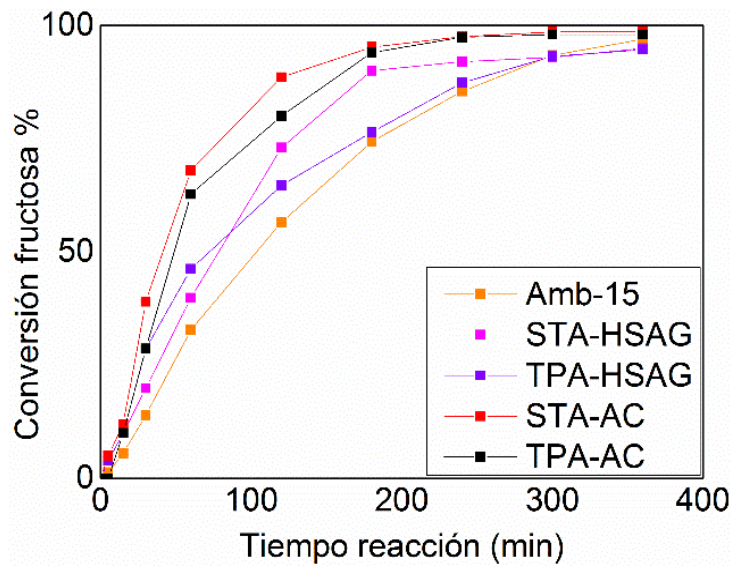


Figura 4. 8 Evolución de la conversión de la fructosa usando diferentes catalizadores.

la fructosa sea más rápida sobre los cristales de mayor tamaño de POM ubicados en las superficies externas de AC, lo que podría estar íntimamente relacionado con los bajos balances de carbono calculados en las muestras con AC, como se deduce a partir de los gráficos dados en la Figura 4.9. Por tanto, lo que sí es cierto es que la formación de subproductos, ácidos húmicos, sobre el soporte microporoso del AC esta favorecida con respecto al HSAG, por lo que la obtención de los productos deseados se retrasa en el caso de las muestras de STA-AC y TPA-AC. Mediante la extrapolación de los valores de conversión de la Figura 4.8 a tiempo cero, es posible confirmar que todos los catalizadores derivados de POM tienen actividades iniciales comparables. Sin embargo, la muestra comercial de Amb-15 tiene una actividad

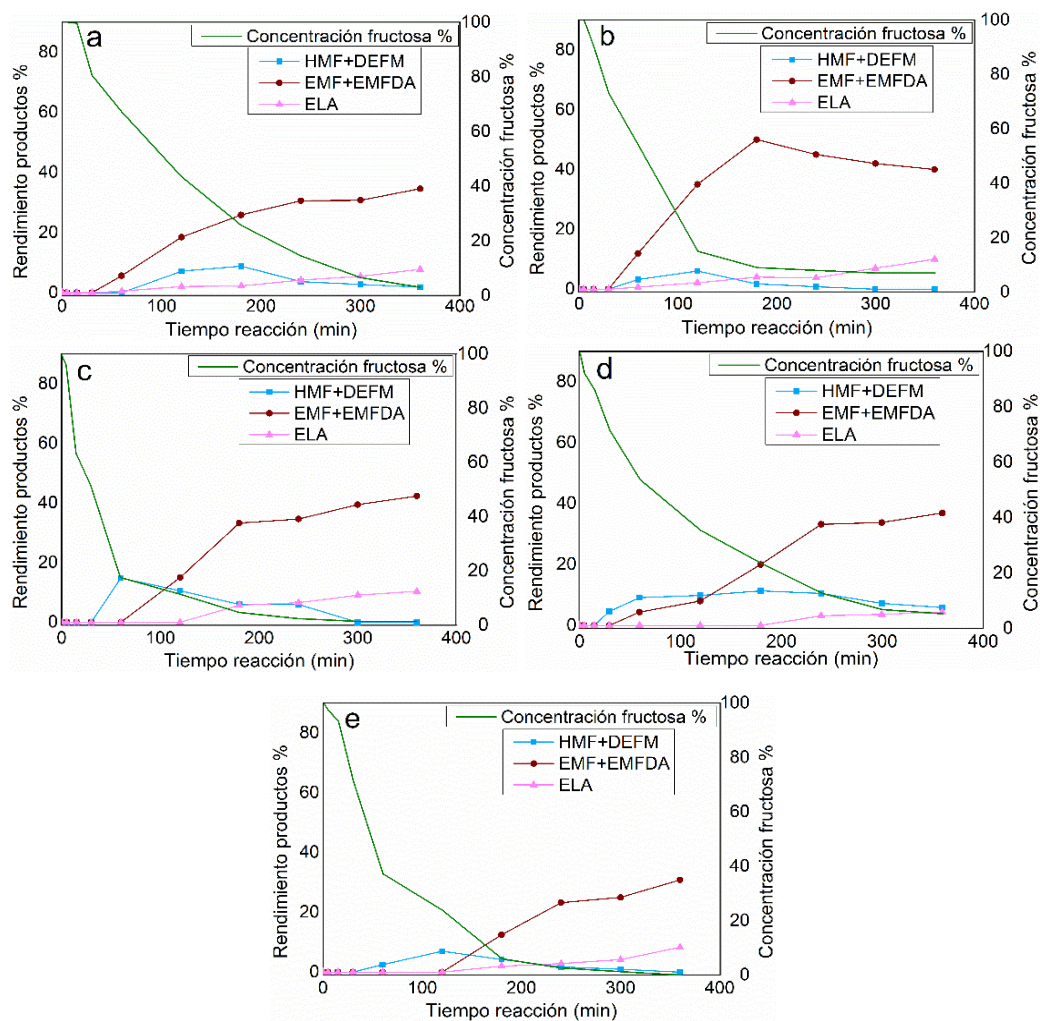


Figura 4. 9 Evolución de reactivo y productos durante la deshidratación catalítica de fructosa, utilizando EtOH, 140°C y diversos catalizadores: Amb-15H (a), STA-HSAG (b), STA-AC (c), TPA-HSAG (d), TPA-AC (e).

catalítica más baja, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos en el test de acidez basado en la descomposición del isopropanol (IPD) (véase Tabla 4.1). Gracias a esta reacción modelo que evalúa el número de centros ácidos es posible evidenciar que la densidad de sitios ácidos en superficie expuestos en el material Amb-15 es ligeramente más bajo que en las muestras basadas en POMs soportados, por tanto, esta ligera diferencia podría explicar la menor actividad catalítica inicial de este material comercial para la reacción de deshidratación de

fructosa. Sin embargo, hay que destacar que la reacción de transformación de fructosa y el ensayo de IPD se realizan en diferentes medios. El primer proceso se estudia en un reactor discontinuo con etanol como disolvente (fase líquida), mientras que el segundo se realiza en fase gaseosa y con un flujo continuo. En el caso de la resina Amb-15 este distinto medio de reacción puede ser especialmente importante. Como es sabido, estas resinas de intercambio catiónico pueden sufrir fenómenos de hinchamiento con mayor o menor grado dependiendo del medio líquido en el cual se encuentran, modificando su área superficial accesible al reactivo, donde se encuentran los centros ácidos activos²³⁶. En general, como nos muestra la Figura 4.8, los POM soportados sobre AC son más activos para la transformación de fructosa que cuando están soportados en HSAG. Estas leves diferencias entre ambos soportes se pueden atribuir a dos aspectos, por un lado al tamaño de cristal del POM soportado, ya que como hemos podido observar en los estudios de XRD y SEM, los cristalitas de POM son más pequeños en tamaño cuando se soportan sobre HSAG, lo que podría explicar el máximo de actividad de IPD (Tabla 4.1) detectado para el STA-HSAG. Por otra parte, en la reacción de deshidratación de fructosa en fase líquida podríamos suponer que existen problemas de difusión, ya que los cristalitas pequeños de POM en los catalizadores soportados sobre HSAG, los cuales son prácticamente invisibles en las imágenes SEM, podrían estar colocados dentro de los huecos nanométricos (espacios entre partículas de grafito) y sufrir una cierta restricción en cuanto a la accesibilidad de la fructosa a estos centros activos, en comparación con los POM soportados sobre AC que presentan cristalitas con dimensiones mayores y observables por SEM.

Parece relevante realizar la comparación de los rendimientos catalíticos a productos de interés entre los diversos materiales empleados para este estudio. Es por ello que la Figura 4.10 muestra un diagrama de barras donde se presentan los valores de rendimiento para los diferentes productos obtenidos a partir de la fructosa, utilizando etanol como reactivo-disolvente, presentándose en este caso los valores obtenidos a las 3 h de reacción. Con la información que aporta dicha figura y la anterior (Figura 4.9) es posible detectar que el rendimiento a EMF +

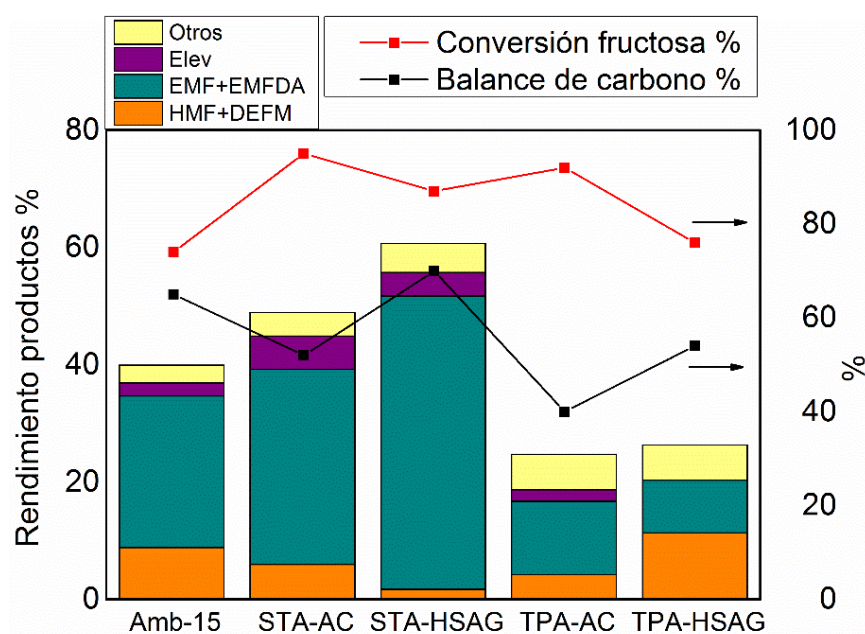


Figura 4. 10 Rendimientos a productos de interés (%), balances de carbono y conversiones de la fructosa usando diferentes catalizadores y EtOH como disolvente.

EMFDA dependen de forma clara de la naturaleza del POM soportado; ya que se ve un aumento de los rendimientos a tales productos cuando se emplean catalizadores derivados de STA en comparación con los de TPA. Sin embargo, la muestra comercial de Amb-15 da lugar a una posición intermedia desde el punto de vista de la productividad de EMF. En particular el catalizador STA-HSAG, quien expone el máximo de densidad de sitios ácidos (Tabla 4.1),

presenta lógicamente los mejores resultados lográndose un 50% de rendimiento a EMF + EMFDA bajo nuestras condiciones experimentales suaves. Si se comparan estos resultados de forma preliminar con los datos ya publicados para la misma reacción y en condiciones experimentales comparables, se evidencia que nuestros resultados catalíticos están dentro del rango de resultados obtenidos por los demás investigadores, tanto en términos de actividades catalíticas como de selectividades²³⁷. Así, mediante el uso de zeolitas y resinas de intercambio iónico no soportadas se han reportado también resultados similares a los obtenidos con nuestros materiales catalíticos²³⁸. Por lo tanto, nuestro mejor sistema catalítico (STA-HSAG), basado en POM soportado, logra rendimientos similares, pero hay que destacar que en nuestro caso la proporción de sustrato/fase catalítica activa es notablemente más alta. Aparentemente, los valores de selectividad a HMF + DEFM, siendo estos dos compuestos productos de reacción intermedios (ver esquema de la Figura 4.5) en la obtención del EMF + EMFDA, son más altos cuando se usan Amb-15 o catalizadores basados en TPA soportado. Por el contrario, la producción de productos finales, EMF + EMFDA, se favorece con los catalizadores derivados de STA. Teniendo en cuenta que el número total de sitios ácidos (Tabla 4.1) no puede relacionarse directamente con estos resultados, se propone que la propiedad particular de los cristales más pequeños de STA soportados combine sus sitios ácidos superficiales y la disposición de los átomos vecinos que los rodean. La acción cooperativa de ambos factores lleva a la elevada producción de EMF + EMFDA, pero no existen más evidencias sobre la nanoestructura de estos sitios de superficie especiales que corrobore nuestra proposición. Por otro lado, es importante también comparar las conversiones de fructosa y los balances de carbono obtenidos para los diferentes catalizadores estudiados tal y como se muestra en la

Figura 4.10. Aparentemente, los catalizadores soportados sobre AC dan lugar a balances de carbono pobres, comparando STA-AC y TPA-AC con las correspondientes contrapartes donde se emplea HSAG como soporte, STA-HSAG y TPA-HSAG, respectivamente. Este efecto del soporte puede deberse a la diferente morfología que presentan ambos soportes, por un lado el carbón activado posee una contribución bastante alta de microporos en su estructura, y estos microporos pueden actuar como receptores (por adsorción irreversible) de los subproductos no deseados e incluso de la fructosa como hemos propuesto anteriormente en la discusión de las actividades iniciales, donde parece ser que la fructosa se adsorbe con más rapidez en los AC que en los HSAG (ver Figura 4.8). En el caso de los subproductos, llamados ácidos húmicos, estos microporos que están propiciando esta adsorción irreversible pueden actuar como recipientes y promover una polimerización o bloqueo de los sitios ácidos del POM. Sin embargo, este efecto debido a la porosidad del soporte carbonoso no parece funcionar en el caso del HSAG y por ello es que los ácidos húmicos pueden producirse con mayor facilidad en el AC explicando así los bajos balances de carbono que proporciona este material. Además, también existe un efecto a destacar en el balance de carbono dependiendo de la fase activa o tipo de POM empleado en el material. Los catalizadores basados en TPA producen balances de carbono más pobres en comparación con el STA. Por tanto, como conclusiones relevantes, se han encontrado diferencias significativas entre los dos POM estudiados, por un lado comparando el STA con el TPA se ha demostrado que, independientemente del soporte usado, el primero produce menos cantidad de subproductos (ácidos húmicos) y además este presenta mejores resultados como catalizador para la conversión de fructosa con respecto al rendimiento y selectividades de los productos finales (Figura 4.10). Por otro lado, la comparación de los

soportes carbonosos usados, evidencia que los balances de carbono son más bajos en el caso del carbón activado, además de que este material mesoporoso parece presentar una peor dispersión del POM soportado, formando cristalitas de mayor tamaño, los cuales parecen no beneficiar la actividad catalítica de este proceso. Así que de los catalizadores desarrollados, el STA-HSAG es el más eficiente en la deshidratación de fructosa en medio etanol en términos de rendimiento para los productos deseados. Además, este nuevo material catalítico sintetizado exhibe un rendimiento catalítico superior al de la Amb-15 comercial en las condiciones de reacción estudiadas. Otro aspecto importante a considerar para la aplicación de este material catalítico (STA-HSAG), es su reutilización y por ello es que se realizó un nuevo set de experimentos con el fin de poder usar reiterativamente estos materiales sintetizados. En la Figura 4.11 se muestran las actividades catalíticas, conversión de fructosa y balances de carbono, del catalizador fresco y después de la regeneración bajo diferentes tratamientos. Se puede ver que cuando el material catalítico filtrado del medio de reacción se reutilizó directamente, la actividad disminuye considerablemente haciendo al material casi inactivo (experimento denominado D.Reuse). Por lo tanto, es evidente la necesidad de tratamientos de regeneración del catalizador, ya sean químicos o físicos, para poder desorber o descomponer las especies poliméricas (ácidos húmicos) que desactivan el material. En este caso se han tratado alícuotas del catalizador usado con tres protocolos de activación diferentes. Primero, el sólido se lavó secuencialmente con ciclohexano y dietiléter (muestra W.Activ) para eliminar los ácidos húmicos depositados en la superficie del catalizador^{82,231}. El segundo y el tercer proceso de regeneración consisten en un tratamiento térmico con flujo de aire a 300°C (T3.Activ) y 400°C (T4.Activ) respectivamente, durante dos horas²³⁰. Como se observa en la Fig. 4.11 el único

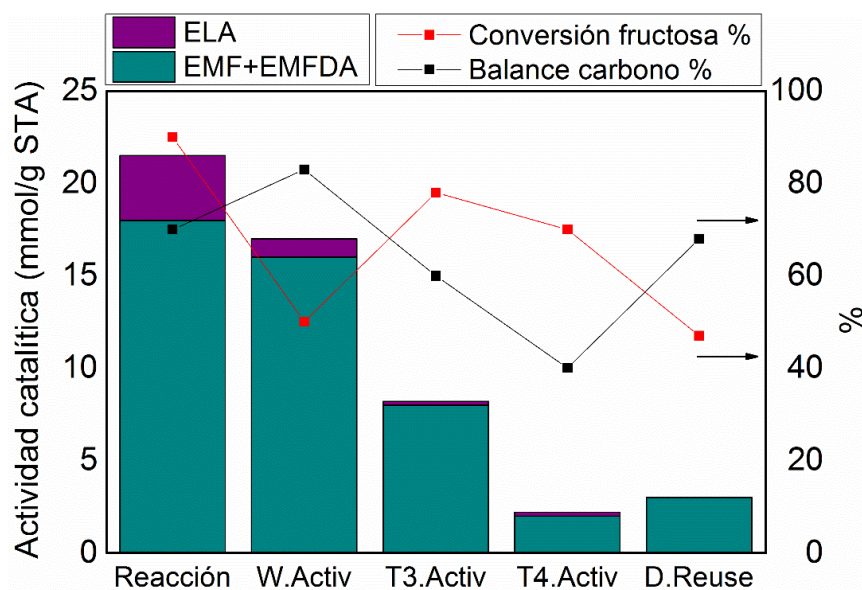


Figura 4. 11 Actividades catalíticas del catalizador (STA-HSAG) reutilizado antes y después de diversos tratamientos regenerativos.

tratamiento de regeneración eficiente es el que implica lavados con disolventes de diferente naturaleza (apolar y polar). Estos hechos confirman nuestra suposición de que la desactivación de nuestro catalizador se debe a los ácidos húmicos. Es evidente que estos ácidos húmicos no pueden eliminarse por descomposición térmica, pero sí pueden disolverse con disolventes orgánicos. Además, la regeneración del catalizador STA-HSAG usado significa que el STA no se lixivia ni en condiciones de reacción, ni durante el tratamiento de lavado. Por otro lado, se debe tener en cuenta que la Amb-15 también sufre una desactivación por deposición de ácidos húmicos sobre los centros ácidos, lo que se evidencia de forma visual debido al cambio de color que esta experimenta tornándose de color marrón oscuro. En este caso el catalizador no puede regenerarse aplicándose el tratamiento de lavado, porque se disuelve la Amb-15 con los disolventes empleados y se descompone en el caso de llevar a cabo los tratamientos térmicos expuestos anteriormente (T3.Activ y T4.Activ).

La muestra STA-AC también se estudió por SEM después de su uso en reacción, algunas de las imágenes más representativas se muestran en la Figura 4.12. Es interesante poder observar como la mayoría de los cristalitas de STA con tamaños más grandes, los cuales se aprecian claramente en las imágenes SEM del catalizador fresco (Figura 4.2-d), han desaparecido. Probablemente este hecho se justifica considerando la disolución de estos cristales de mayor tamaño del POM en el medio de reacción, en este caso etanol. Siguiendo esta misma línea de estudio se realizaron los análisis ICP-OES de las aguas de reacción después de filtrar el

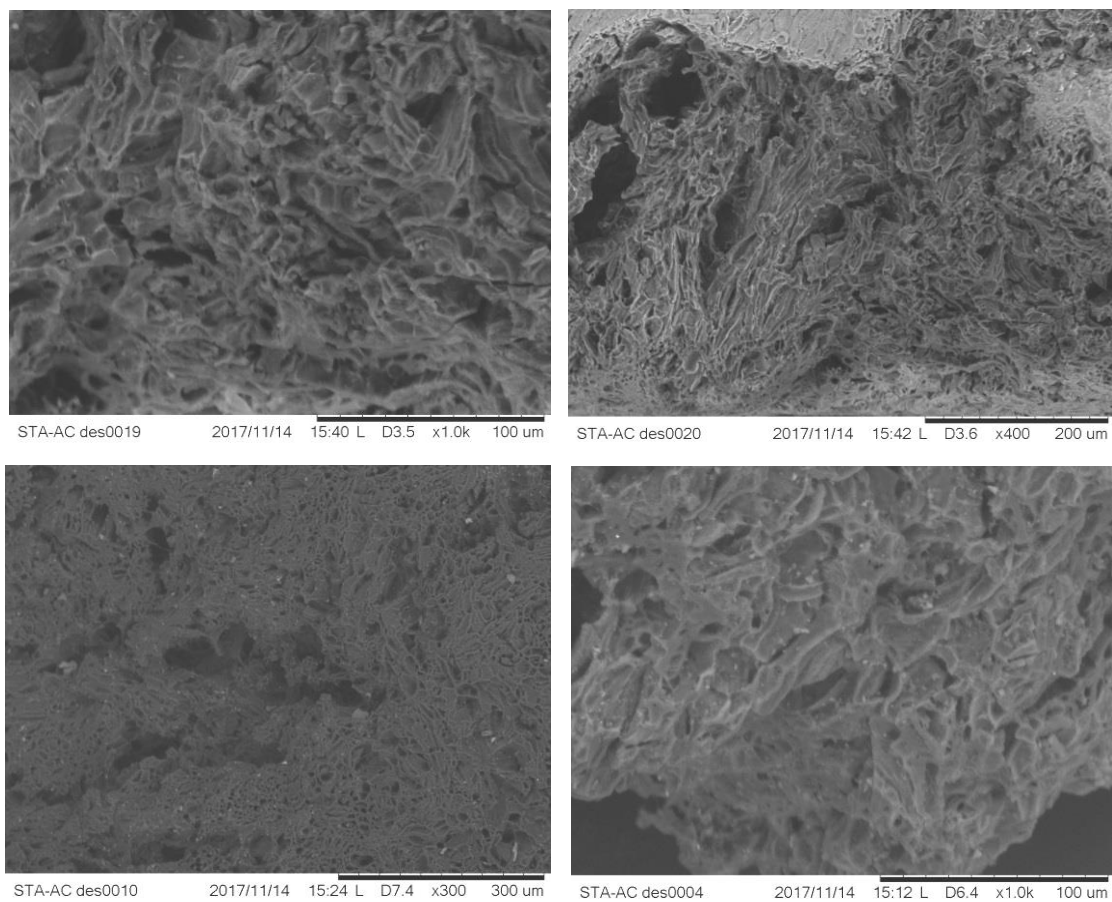


Figura 4.12 Imágenes SEM del catalizador STA-AC después de reacción

catalizador. La Tabla 4.2 muestra el porcentaje de POM disuelto en el medio de reacción para las muestras estudiadas en agua y en etanol, observándose una clara diferencia entre el uso de ambos disolventes. Era evidente pensar que el uso de agua como medio de reacción iba a disolver una gran cantidad de la fase soportada, en este caso alrededor de un 50% del POM se lixivia. En el caso del etanol el porcentaje de POM disuelto disminuye casi 10 veces en comparación con el agua, hecho que se preveía y por lo que se propuso el uso de otros disolventes (EtOH) para el estudio de esta transformación catalítica. Hay que mencionar además, que existen diferencias entre la lixiviación obtenida para cada material carbonoso empleado como soporte. Así se observa, en el caso de los catalizadores basados en AC, que la cantidad de POM disuelto sube al doble con respecto a los catalizadores soportados en HSAG.

Tabla 4.2 Cantidad de polioxometalato disuelto en el medio de reacción (EtOH y H₂O*) analizado mediante ICP-OES

<i>Catalizador</i>	<i>POM disuelto (%)</i>
<i>STA-HSAG</i>	6
<i>STA-AC</i>	15
<i>TPA-HSAG</i>	7
<i>TPA-AC</i>	14
<i>STA-HSAG*</i>	50

Por tanto recopilando la información que aportan las dos técnicas, el SEM y el análisis del lixiviado mediante el ICP-OES, es posible postular que los cristalitas de POM más pequeños permanecen estabilizados sobre el soporte sin disolverse en el medio de reacción, probablemente debido a las interacciones específicas que existen entre los electrones deslocalizados de los planos basales del soporte carbonoso y la fase activa POM, discutidas en la sección de caracterización de estos materiales. Estas interacciones están favorecidas cuando los soportes son grafitos de alta superficie ya que estos materiales grafiticos presentan una mayor deslocalización de los electrones π de los planos basales debido al mayor ordenamiento de su estructura laminar.

4.2. Hidrogenación/hidrogenólisis de azúcares

La reacción de hidrogenación/hidrogenólisis de los azúcares se ha llevado a cabo sobre diversos materiales sólidos, incluyendo tanto catalizadores mono- como bi-funcionales, para conseguir la obtención del producto de interés, el 1,2 propanodiol (PDO). También se ha realizado un análisis acerca de las posibles rutas sintéticas para este compuesto, ya que dependiendo de las condiciones de reacción y la naturaleza de los catalizadores éstas pueden ser diferentes. Así, en este capítulo de resultados se estudian diversos catalizadores en los que entran en juego no solo los POM, sino que también el rutenio metálico soportado, pero en este caso el único soporte utilizado en la preparación de los catalizadores ha sido el carbón activado. Por tanto, la serie de catalizadores que se va a estudiar en este apartado van a ser los siguientes: Ru-AC, Ru-STA-AC, Ru-TPA-AC, STA-AC y TPA-AC.

4.2.1. Caracterización de los catalizadores mono y bifuncionales

Primeramente, debido a la componente metálica que presentan los catalizadores, la primera técnica de caracterización que se aplicó fue la reducción a temperatura programada (TPR). Se trata de detectar la temperatura más adecuada de reducción del Ru soportado, así como constatar si esta sufre alguna variación debido a la presencia en el sólido de una fase ácida (POM). Por consiguiente, se llevaron a cabo los estudios de TPR de las tres muestras que contienen Ru. La Figura 4.13 muestra los perfiles de reducción del catalizador monofuncional (Ru-AC) y de los dos bifuncionales (Ru-TPA-AC y Ru-STA-AC). Se puede observar que la temperatura de reducción del rutenio aumenta en el caso de los catalizadores bifuncionales.

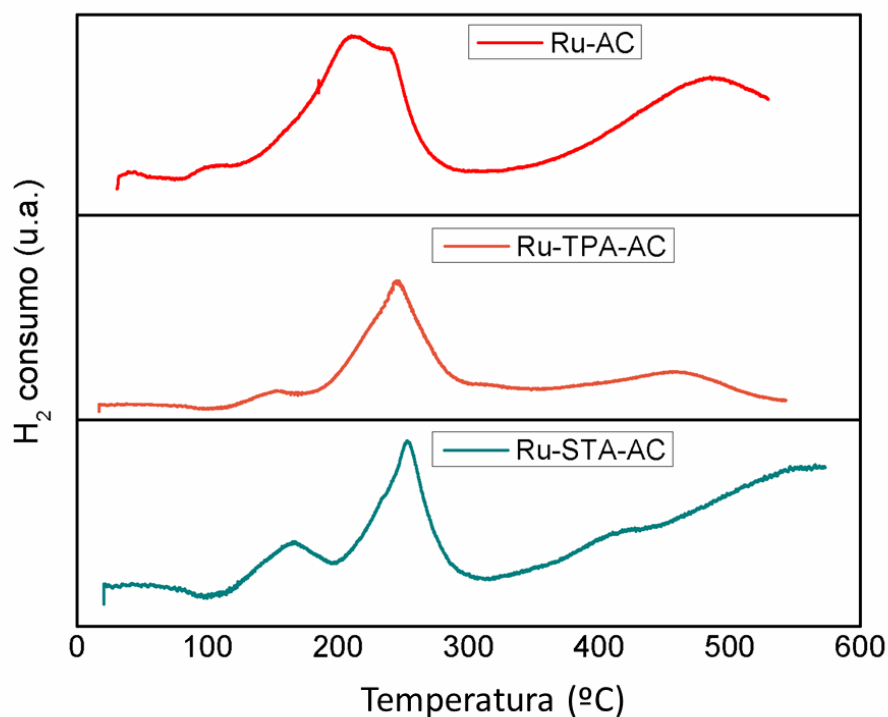


Figura 4. 13 Perfiles del TPR estudiados en las muestras: Ru-AC, Ru-STA-AC, Ru-TPA-AC, STA-AC y TPA-AC

Es sencillo apreciar ciertas diferencias en el pico de consumo de H_2 debido a la reducción del precursor metálico $RuCl_3 \cdot H_2O$. Así, en la muestra de Ru-AC la señal principal se centra alrededor de los $225^\circ C$, mientras que se desplaza casi hasta los $300^\circ C$ en el caso de los dos catalizadores bifuncionales. También, la forma del pico obtenido con la muestra monofuncional es diferente a los perfiles TPR de los Ru-POM-AC. A partir de los perfiles de reducción obtenidos para estos tres catalizadores, se puede proponer como temperatura mínima de reducción del Ru $300^\circ C$, pero hay que tener en cuenta también la posible necesidad de eliminar los cloruros provenientes de la sal precursora, los cuales podrían actuar como venenos catalíticos de las nanopartículas de Ru generadas. Con el fin de asegurar la eliminación de los posibles cloruros sobre nuestros catalizadores y de acuerdo a estudios previos en nuestro grupo de investigación²³⁹, la temperatura fijada para reducir el rutenio de las muestras estudiadas ha sido $350^\circ C$.

En la Figura 4.14 se muestran los patrones de difracción de rayos X (XRD), donde se comparan el soporte (AC) y los catalizadores reducidos en flujo de hidrógeno a $350^\circ C$. Todos los difractogramas exhiben los mismos dos picos alrededor de 26 y 45° , correspondientes a la difracción de los planos 002 y 100/101 del carbón amorfo, respectivamente, observándose únicamente las señales del soporte carbonoso. Las señales características tanto del rutenio metálico como de los POMs no son detectados en ninguno de los casos, lo que viene a indicar que la mayoría de las partículas metálicas y de POM son nanométricas, con dimensiones inferiores a 5 nm y/o con escaso orden en su red cristalina^{117,240}.

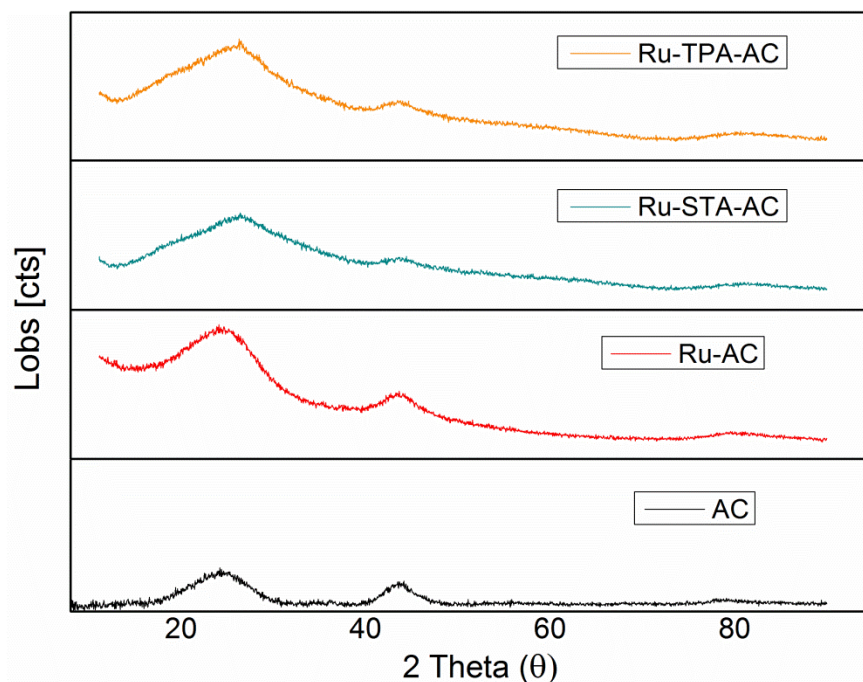


Figura 4. 14 Difracción de Rayos-X del soporte bulk AC, del catalizador monofuncional (Ru-AC) y de los bifuncionales (Ru-STA-AC y Ru-TPA-AC).

Con el fin de complementar los resultados obtenidos mediante difracción de rayos-X, se ha llevado a cabo un estudio por SEM y TEM. Mediante estas dos técnicas de microscopía se puede extraer información directa o indirecta sobre los tamaños de las nanopartículas metálicas y de los POMs. Además de dicha información se puede deducir la presencia de ambas fases activas soportadas en conjunción o de forma segregada. Para ello hemos realizado los análisis de EDX de ambas microscopías. La Figura 4.15 muestra una imagen TEM representativa de los catalizadores bifuncionales (usando el Ru-STA-AC como ejemplo) y el histograma de distribución de tamaños de partículas metálicas. Asimismo, se muestran el análisis EDX de la muestra. Para ambos catalizadores bifuncionales (Ru-STA-AC y Ru-TPA-AC), se observa una distribución cuasi-simétrica de tamaños de partícula, con un tamaño promedio de nanopartículas metálicas de 1.3 nm. Además, también ha sido caracterizada por TEM la muestra

monofuncional de Ru-AC observándose un mayor tamaño medio de las partículas de Ru, 3.9 nm. Esta diferencia puede ser debida a la existencia de interacciones específicas entre las dos fases activas, en el caso de los catalizadores bifuncionales, dando lugar a nanopartículas metálicas de menor tamaño. A pesar de ello, en los dos tipos de muestras estudiadas (mono y bifuncionales), las partículas de Ru tienen tamaños nanométricos en todos los casos. Desafortunadamente, este método no puede aplicarse al análisis de los tamaños de partículas que forman los polioxometalatos, ya que la baja densidad electrónica del óxido impide un buen

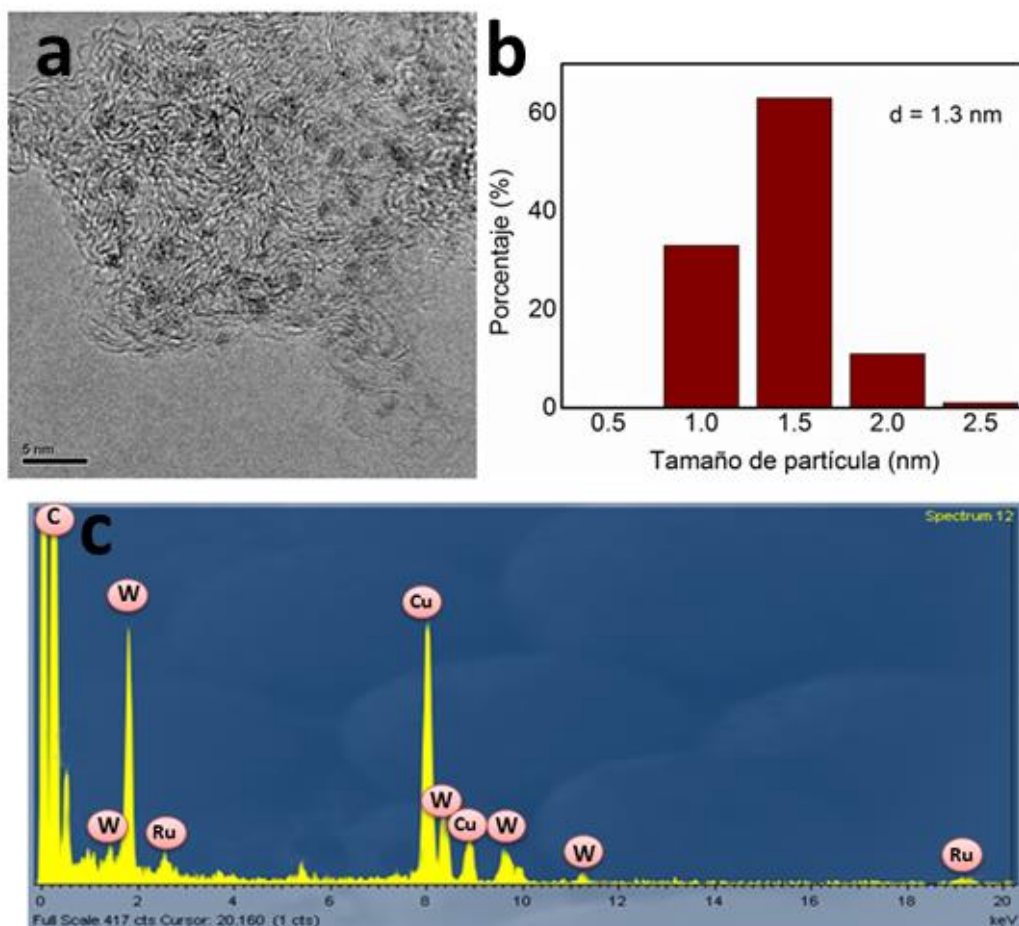


Figura 4. 15 Imagen TEM (a), histograma del tamaño de las nanopartículas de Ru en la muestra fresca y reducida de Ru-STA-AC (b) y el análisis de EDX obtenido para esta muestra (c).

contraste (como ocurre con los metales reducidos) del POM frente al soporte. Sin embargo, la presencia de esta fase activa (POM) sobre el soporte, puede confirmarse mediante análisis de EDX, donde las señales características del wolframio son perfectamente detectadas (Figura 4.15). Finalmente, si se combinan los resultados dados por ambas técnicas de caracterización, XRD y TEM, se puede concluir que el soporte amorfo de carbón (AC) está decorado con cristalitas de POM y con partículas de rutenio de tamaño nanométrico. En el caso de la muestra bifuncional, ésta ha sido también analizada en el modo STEM, con el objetivo de estudiar la distribución de las dos fases (POM y nanopartículas de Ru) en el soporte mediante la realización de mapas composicionales o “mappings”. La Figura 4.16 muestra una imagen representativa del Ru-STA-AC en campo oscuro en modo STEM, así como los mapas composicionales del rutenio (rojo) y del wolframio (blanco), que es el elemento de alta densidad electrónica mayoritario del POM, en este caso el STA. Este análisis composicional de la muestra permite observar que ambas fases están uniformemente dispersadas coincidiendo en el espacio. Por lo que se puede concluir que los cristalitas de STA y las nanopartículas metálicas de Ru están a distancias nanométricas.

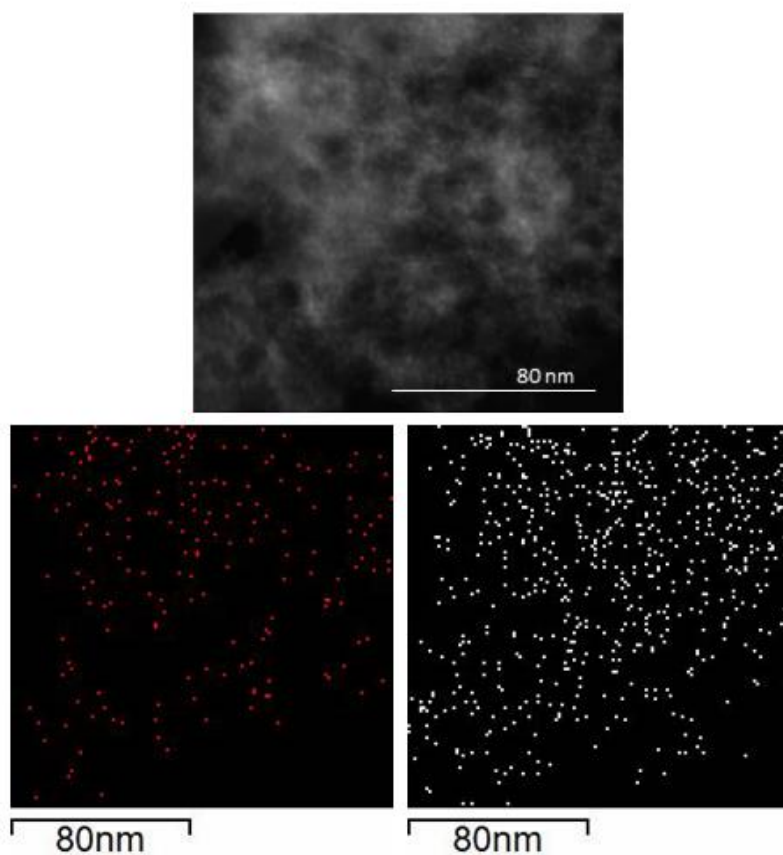


Figura 4. 16 Imagen STEM (a), mapa composicional de Ru (b) y de W(c) de la muestra bifuncional Ru-STA-AC.

En la Figura 4.17 se presentan dos imágenes SEM representativas de las muestras bifuncionales estudiadas en esta reacción catalítica (Ru-STA-AC y Ru-TPA-AC). De este modo, se observan diferencias en las características morfológicas entre las muestras sintetizadas y el soporte desnudo (AC), observándose clústeres de POM lo suficientemente grandes, como para ser detectados por SEM. Por tanto queda evidenciada la existencia de la fase activa de carácter ácido sobre el soporte de carbón amorfo. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos

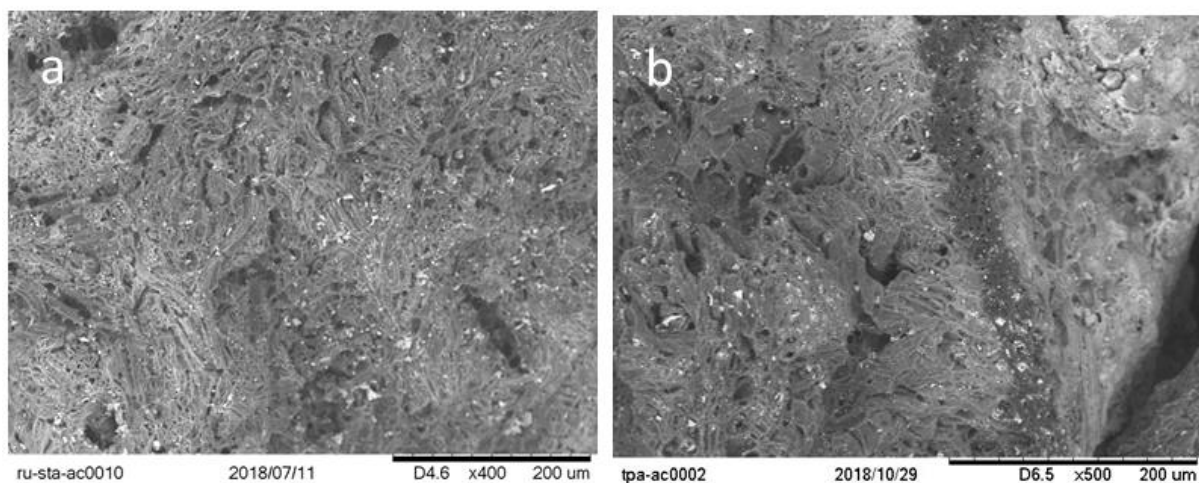


Figura 4. 17 Imágenes SEM de las muestras bifuncionales: Ru-STA-AC (a) y Ru-TPA-AC (b).

anteriormente en EDX y TEM, podría pensarse que los POM mayoritariamente forman estos clústeres grandes y visibles por SEM. Pero si se combinan las dos técnicas de microscopía electrónica y la de XRD, se puede concluir que la proporción de polioxometalato dispuesto sobre el soporte formando estas partículas de mayor tamaño es minoritario, ya que si fuera una proporción elevada deberían detectarse las señales características de estos compuestos (POM) mediante difracción de rayos-X.

Las propiedades ácida y metálica de los catalizadores se han determinado empleando dos reacciones modelo, la isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno y la deshidrogenación del ciclohexano, respectivamente. Los resultados catalíticos obtenidos en ambas reacciones modelo están recogidos en la Tabla 4.3. Se sabe que la deshidrogenación del ciclohexano está catalizada solo por la fase metálica siendo insensible a la estructura de las partículas²⁴¹. La deshidrogenación catalítica del ciclohexano solo produce benceno, mientras que la isomerización del 3,3-dimetil-1-buteno involucra solo los sitios ácidos de Brønsted, dando lugar

a la formación de dos productos de reacción, el 2,3-dimetil-2-buteno y el 2,3-dimetil-1-buteno²⁴². Para ambos casos se determinan las actividades iniciales de igual forma como se ha relatado en el apartado de técnicas de caracterización.

Tabla 4.3 Resultados de las actividades catalíticas iniciales para ambas reacciones modelo.

<i>Catalizador</i>	<i>Actividad deshidratación^a (mol/h·g_{metal})</i>	<i>Actividad isomerización^b (mmol/h·g_{catalizador})</i>
Ru-STA-AC	0.15	70
Ru-TPA-AC	0.20	45

a: Actividad inicial en la deshidrogenación modelo

b: Actividad inicial en la isomerización modelo

Para ambos catalizadores bifuncionales, Ru-STA-AC y Ru-TPA-AC, las actividades catalíticas iniciales debidas a la contribución metálica están en el mismo rango de magnitud (≈ 0.2 mol/h·g_{metal}). Esta similitud es lógica, ya que el porcentaje de rutenio impregnado es el mismo (2% en peso), y el tamaño promedio de partículas, determinado por TEM, se encuentra dentro de un mismo rango (1.3 nm). Sin embargo, considerando la contribución ácida de las muestras, las actividades iniciales para la reacción modelo de isomerización, evidencian diferencias significativas entre ambos catalizadores. Efectivamente, el catalizador preparado con STA expone un mayor número de centros ácidos o sitios ácidos de mayor fortaleza (70 mmol/h·g_{catalizador}) en comparación con el derivado de TPA (45 mmol/h·g_{catalizador}). Este hecho puede deberse a dos razones: el mayor número de protones en la estructura de STA (4 H⁺ en el

STA frente a 3 H⁺ en el TPA) o a la mayor acidez del STA. Esta última propiedad del STA, puede justificarse mediante la menor densidad de electrones en la superficie que este polioxometalato presenta frente a la del TPA. En esta línea de investigación, el profesor Izumi²⁴³ estudió las propiedades de estos POM y las mejores actividades de STA, obtenidas en catálisis ácida, se atribuyeron al mayor carácter de base blanda del polioxoanión derivado del STA (base conjugada de STA) y, por lo tanto, a la menor densidad electrónica sobre su superficie que permite una mayor movilidad de los protones²⁴⁴.

4.2.2. Resultados catalíticos

Antes de realizar los ensayos catalíticos, debe llevarse a cabo la elección del disolvente de forma razonada. El agua es una de las opciones más sostenible y deseada, pero desafortunadamente, como se mencionó anteriormente, los POM se disuelven fácilmente en medios acuosos. En el capítulo anterior donde se aplican estos polioxometalatos, alrededor del 50-60% del POM es detectado mediante ICP-OES en las aguas de reacción, en el caso de emplearse agua como disolvente. El etanol es considerado otro de los disolventes verdes que podría ser un sustituto del agua en algunos casos, por lo que en este estudio se eligió una mezcla de etanol: agua (9: 1) como disolvente. Algunos polioles, como el sorbitol, no son solubles en etanol y es por ello es que el agua debe estar en el medio de reacción. Además, conociendo la fácil descomposición térmica que pueden sufrir estos carbohidratos, en esta reacción catalítica deben usarse bajas temperaturas. Se presupone que la misma temperatura empleada en el estudio de la deshidratación de la fructosa, 140°C, va a ser adecuada, ya que los blancos que se llevaron a cabo en este estudio, realizados a 140°C y usando o no los soportes de carbono, resultaron dar actividades catalíticas despreciables. La única diferencia entre las condiciones seleccionadas en

el capítulo anterior y este va a ser la atmosfera de reacción, ya que en este caso la necesidad del reactivo H_2 es crucial para llevar a cabo las etapas de hidrogenación, que están involucradas en las reacciones presentadas en este capítulo. Primeramente, han sido realizados un conjunto de experimentos sin catalizador, bajo estas condiciones de reacción suaves seleccionadas ($140^\circ C$ y $30 \text{ bar } H_2$) y utilizando tres reactivos diferentes (sacarosa, glucosa y fructosa), en una mezcla de etanol/agua (9: 1) como disolvente. Estas tres reacciones blanco, producen menos del 10% de conversión y menos de un 3% de rendimiento a productos de interés después de 6 h de reacción. Además, el reactor se cargó con reactivo (sacarosa, glucosa y fructosa) y el soporte carbonoso desnudo (AC), lográndose resultados similares, por lo que no se produce la descomposición térmica de los azúcares ni con ni sin el soporte AC. Teniendo en cuenta estos resultados, las condiciones finales de reacción seleccionadas para evaluar los catalizadores han sido $140^\circ C$ y $30 \text{ Bar de } H_2$. En el primer grupo de experimentos, se han analizado catalizadores monofuncionales (STA-AC y Ru-AC) y bifuncionales (Ru-STA-AC) utilizando sacarosa como reactivo. La Figura 4.18 muestra los rendimientos a los productos obtenidos. Debe mencionarse que el material monofuncional ácido (STA-AC) no cataliza la reacción de interés y no se detecta el 1,2-propanodiol, que se produce por hidrogenación/hidrogenólisis del azúcar usado. Sin embargo, la conversión catalítica de la sacarosa es significativa ya que el reactivo se deshidrata a 5-HMF como se muestra en el paso 3 de la Figura 4.19. Este resultado sugiere que, como cabía esperar, la contribución metálica es necesaria para lograr la hidrogenación/hidrogenólisis de este disacárido. Esta evidencia preliminar es razonable ya que la síntesis de sorbitol/manitol

a partir de glucosa o fructosa, respectivamente (ver Figura 4.19, paso 4 o 5), se da mediante una reacción de hidrogenación catalizada por un metal, como puede ser el rutenio^{245,246}.

Por lo tanto, los catalizadores con contribución metálica de Ru, monofuncional (Ru-AC) y bifuncional (Ru-STA-AC), deberían ser más eficientes para esta transformación. Usando las mismas condiciones de reacción suaves, se alcanza una alta producción de una mezcla de sorbitol y manitol usando el catalizador monofuncional (Ru-AC), ya que tienen lugar

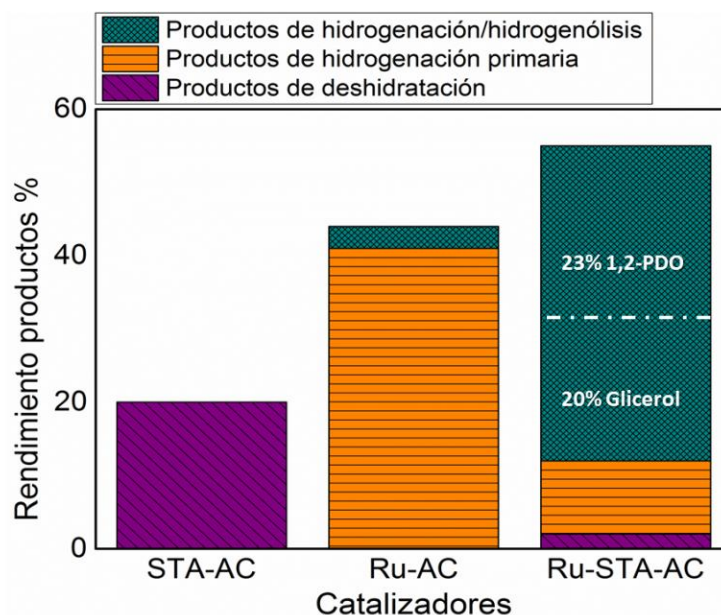


Figura 4. 18 Actividad catalítica de catalizadores monofuncionales (ácidos o metálicos) y bifuncionales a las 5 h de reacción y usando sacarosa como reactivo.

principalmente reacciones de hidrogenación (pasos 4 y 5 de la Figura 4.19). Curiosamente, cuando el catalizador contiene también POM (Ru-STA-AC), la reacción avanza hacia la síntesis de glicerol y PDO (vías 6, 7, 8 o 9 de la Figura 4.19). Sin embargo, la ruta exacta seguida durante la reacción sigue sin estar clara, lo que será estudiado más adelante en este mismo capítulo de resultados. En definitiva, se concluye la necesidad de un catalizador bifuncional, en

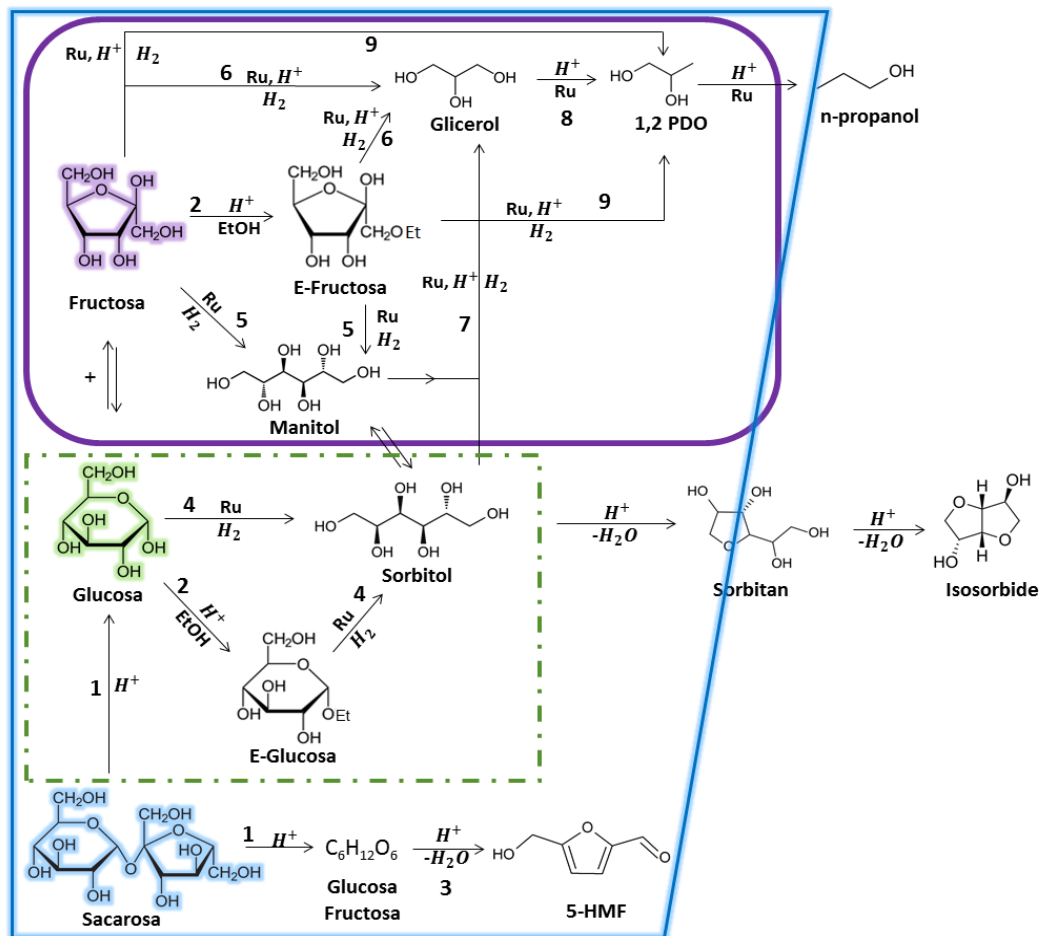


Figura 4. 19 Esquema de reacción de la hidrogenación/hidrogenólisis de azúcares.

el caso de emplear estas condiciones de reacción, para transformar la sacarosa en PDO. Además, se puede extraer otro hecho relevante de estos experimentos al constatar que los productos principales de reacción son los compuestos de hidrogenación/hidrogenólisis, lo que significa que la contribución metálica (nanopartículas de Ru) domina sobre la contribución ácida (POM), ya que la reacción sigue las rutas 4/5 o 6/7 frente al paso 3 del esquema de reacción presentado en la Figura 4.19. Teniendo en cuenta estos resultados preliminares, el siguiente conjunto de experimentos (Tabla 4.4) se llevó a cabo utilizando un catalizador

bifuncional de Ru-STA-AC, y tuvo como objetivo determinar si la síntesis del PDO proviene de la fructosa o de la glucosa. El producto de interés (PDO) puede obtenerse siguiendo dos vías diferentes: una a través de compuestos intermedios, es decir, sorbitol/manitol y luego el glicerol siguiendo los pasos 6, 7 y 8 de la Figura 4.18, y la segunda puede darse directamente desde la fructosa siguiendo el paso 9 del esquema mostrado en la Figura 4.19. Los resultados mostrados en la Tabla 4.4 revelan que cuando la reacción comienza a partir de la glucosa (fila 1) se detectan principalmente sorbitol y E-glucosa (glucosa etilada), mientras que mayoritariamente se identifica glicerol y PDO cuando se emplea fructosa como reactivo (fila 2). En el primer caso, parece que la glucosa se hidrogena a sorbitol y se detienen las reacciones posteriores. Con el fin de encontrar una explicación para esta situación, se probó el sorbitol y el mismo catalizador bifuncional (Ru-STA-AC), mostrándose los resultados en la fila 3 de la Tabla 4.4. Es en este punto donde se observa un comportamiento muy similar, ya que no se detectaron los compuestos de interés (glicerol y PDO), pero sí una cierta conversión de sorbitol cercana al 30%. Por lo tanto, se evidencia que el sorbitol deja de detectarse sin producir nuevos productos, esto puede deberse a que, o bien el sorbitol o el producto sintetizado queden fuertemente adsorbidos sobre el catalizador y no puedan ser detectados mediante el HPLC. Para estudiar la posible adsorción de este polirol o producto sobre o dentro del carbón activado, el catalizador (Ru-STA-AC) recuperado después de la reacción se lavó con agua caliente (80°C) y los líquidos de lavado se analizaron por HPLC. Los resultados confirman que las moléculas de sorbitol se adsorben sobre el AC, probablemente debido a la estructura porosa típica de este tipo de carbón.

Tabla 4.4 Conversión, rendimiento a productos y balances de carbono de las diferentes reacciones llevadas a cabo con el catalizador bifuncional Ru-STA-AC.

<i>Reactivo</i>	<i>Conv.</i> (%)	<i>Rendimiento %</i>				<i>Balance de carbono</i> (%)
		<i>E-glucosa/E-fructosa</i>	<i>Sorbitol/Manitol</i>	<i>Glicerol</i>	<i>PDO</i>	
<i>Glucosa</i>	82	39	31	2	3	97
<i>Fructosa</i>	93	3	0.6	41	48	98
<i>Sorbitol</i>	28	-	-	-	-	72
<i>Manitol</i>	40	-	-	-	-	60
<i>Glicerol</i>	5	-	-	-	-	95

Viendo que en la literatura hay diversos estudios sobre la síntesis de PDO a partir del sorbitol usando catalizadores monofuncionales de rutenio^{247,248,249}, se realizó otro experimento utilizando sorbitol y catalizadores monofuncionales de rutenio (Ru-AC) en nuestras condiciones de reacción. La conversión de sorbitol obtenida después de 5 horas de reacción fue inferior al 10% y no se detectaron los productos de interés. Por tanto, debemos asumir que empleando este tipo de catalizador Ru-AC no es posible llegar a la obtención de glicerol y PDO bajo nuestras condiciones de reacción. La única diferencia significativa que se observa entre nuestros estudios y los reportados en bibliografía es la temperatura empleada para llevar a cabo la reacción de transformación del sorbitol. De hecho, parece que con una mayor temperatura, 220°C, es posible llegar a obtener los compuestos de hidrogenación/hidrogenólisis con solamente la contribución metálica sobre el catalizador, pero en el caso de realizar dicha

reacción catalítica en condiciones más suaves, 140°C, la presencia de sitios ácidos sobre la superficie del catalizador es obligatoria para poder sintetizar el PDO.

Finalmente, al usar el catalizador Ru-STA-AC, los rendimientos hacia los productos buscados son más altos cuando la fructosa se usa como reactivo, particularmente el rendimiento de PDO está cerca del 50% (Tabla 4.4, fila 2). Este aumento del rendimiento a PDO, incluso supera al rendimiento producido cuando se emplea la sacarosa como reactivo (Figura 4.18). Este hecho es coherente con los resultados presentados en la fila 1 de la Tabla 4.4 (usando glucosa como reactivo), porque se demuestra que la glucosa no se transforma en PDO, y por tanto la mitad de este disacárido (las moléculas de glucosa) no lleva a la producción de 1,2-propanodiol. Siguiendo las evidencias extraídas de estos resultados, es posible suponer que el mejor compuesto de partida para producir PDO, es la fructosa y, en consecuencia, el siguiente conjunto de experimentos catalíticos se basarán en una comparación de la hidrogenación/hidrogenólisis de fructosa usando catalizadores monofuncionales y bifuncionales. Pero antes que todo, debe ser abordado el estudio y la comprensión de las vías de reacción que sigue la fructosa hasta nuestro producto de interés, el PDO. Así, utilizando sorbitol o manitol como reactivos (fila 3 y fila 4 de la Tabla 4.4), se observa que en ambos casos los resultados catalíticos son muy similares. Como se mencionó previamente, el consumo de sorbitol durante la reacción puede explicarse a través de la adsorción de dicho reactivo sobre el carbón activado, por lo que la misma explicación puede justificar la desaparición del manitol observada durante reacción. Estos comportamientos parecen estar de acuerdo con los balances de carbono obtenidos, ya que los porcentajes de conversión coinciden con el porcentaje que falta para completar los balances de carbono. Sin embargo, los resultados obtenidos con glicerol

como reactivo (fila 5 de la Tabla 4.4) no fueron los pronosticados, ya que en la mayoría de los artículos publicados, el glicerol aparece como un compuesto intermedio y evoluciona a través de la reacción de hidrogenólisis hacia el PDO^{250,251}. Por lo tanto, el comportamiento predecible en este caso, sería una aparición del glicerol durante las primeras horas de reacción y posteriormente su consumo, al mismo tiempo que la síntesis del PDO. De acuerdo con la fila 5 de la Tabla 4.4, la situación que ocurre es diferente, observándose que el glicerol parece no reaccionar para producir PDO, sino que este compuesto una vez producido no es readsorbido sobre la superficie del catalizador para continuar la reacción catalítica produciendo PDO. Siguiendo esta misma línea de estudio, si prestamos atención a la Figura 4.20, donde se presenta la evolución del consumo de fructosa y los productos durante 5 h de reacción, es posible observar que la aparición del glicerol y del PDO tiene lugar de forma independiente. Entonces, queda evidenciado que el glicerol no es, en este caso, un compuesto intermedio en la transformación de la fructosa a PDO. Así, a partir de los resultados presentados en la fila 5 de la Tabla 4.4 y en la Figura 4.20 se ha corroborado el hecho anterior, ya que se ha demostrado experimentalmente que cuando el glicerol se sintetiza y se desorbe del catalizador, este no es

adsorbido de nuevo sobre el catalizador con el fin de producir el PDO, no dando lugar así al paso 8 del esquema de reacción de la Figura 4.19. En consecuencia, la producción del

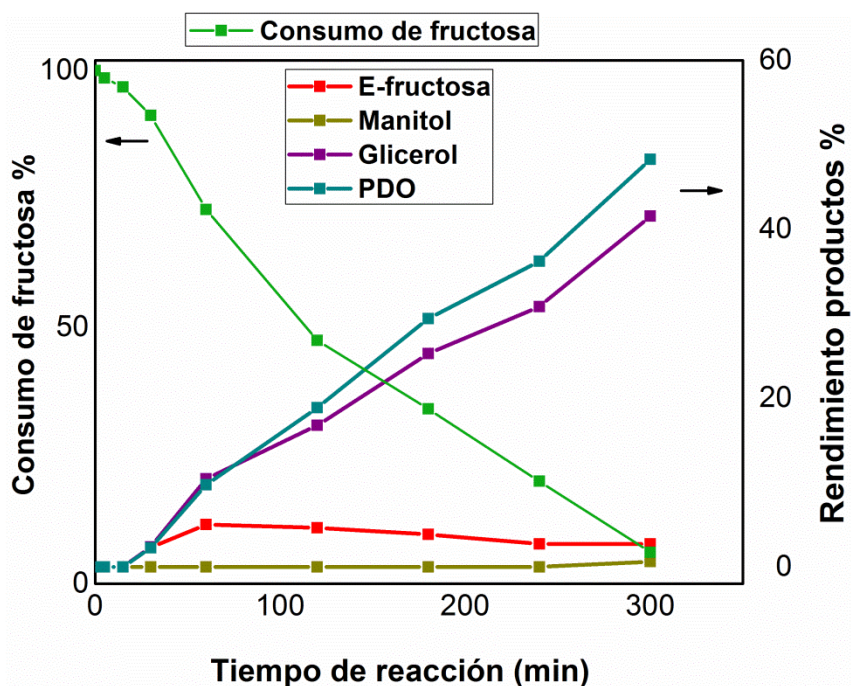


Figura 4. 20 Evolución de consumo de fructosa y rendimiento a productos durante 5h de reacción usando Ru-STA-AC, 140°C y EtOH/H₂O como disolvente.

PDO viene limitada por la síntesis del glicerol, ya que esta compite con la del 1,2-propanodiol. Además, podemos confirmar que el glicerol presenta un carácter no reactivo bajo nuestras condiciones de reacción y con nuestros catalizadores. Otro aspecto relevante observado en la Figura 4.20 es que el manitol no aparece a lo largo de la transformación catalítica de la fructosa, lo que significa que las síntesis del glicerol y del PDO parecen ocurrir a través de la ruta directa desde la fructosa o E-fructosa (pasos 6 y 9 de la Figura 4.19). Además, este comportamiento está de acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 4.4, fila 3, ya que si el manitol pudiera formarse durante la reacción de transformación de la fructosa, no se obtendrían glicerol y/o

PDO, como hemos visto anteriormente. Se concluye entonces que, sobre nuestros catalizadores bifuncionales las rutas directas desde la fructosa a glicerol y PDO, siguiendo solo los pasos 6 y 9 del esquema presentado en la Figura 4.19, son las que se ajustan mejor a la reacción de hidrogenación/hidrogenólisis de la fructosa. Esto está de acuerdo con otros resultados publicados¹²⁶.

Debido a las claras ventajas presentadas por la fructosa como reactivo produciendo una ruta directa y un alto rendimiento de PDO, se intensificó el estudio catalítico de la transformación de fructosa, evaluando primero las actividades catalíticas de los diferentes materiales (monofuncionales o bifuncionales), y luego analizando qué sucede cuando estas dos funcionalidades catalíticas (ácido y metal) son proporcionadas por una mezcla física de diferentes sólidos monofuncionales, cada uno aportando una de las fases activas (ácido o metal). La Figura 4.21 muestra como el mejor rendimiento obtenido para los compuestos buscados se logra utilizando el catalizador bifuncional Ru-STA-AC. En particular, el catalizador de metal monofuncional produce una conversión de fructosa y un rendimiento de PDO pobres; mientras que el material bifuncional conduce a un alto rendimiento y selectividad de PDO (48% y 50% respectivamente), además de altas conversiones del reactivo. Estos resultados son comparables a los encontrados en la literatura científica. El profesor Liu¹²⁶ relató que es posible obtener una selectividad a PDO del 55% empleando 180°C, glucosa como reactivo y catalizadores basados en óxido de tungsteno y cobre soportados en alúmina. Para esta misma reacción de transformación de la glucosa, Hirano²⁵² publica que se pueden obtener rendimientos hacia propilenglicol (PDO) y etilenglicol del 13% y 21% respectivamente, usando catalizadores de Ru/C combinados con ZnO. En ambos estudios se trata la transformación de la glucosa, pero la

temperatura de reacción empleada es más alta que en nuestro caso (180°C vs 140°C), probablemente porque la glucosa en comparación con la fructosa necesita altas temperaturas para transformarse catalíticamente en PDO. De hecho, este comportamiento de la glucosa es coherente con lo que se ha mostrado anteriormente en la Tabla 4.4 fila 1, donde la glucosa solo es capaz de producir sorbitol con el catalizador de Ru-STA-AC y a 140°C.

Por otra parte, la Figura 4.21 revela que cuando las dos funcionalidades catalíticas (metálica y ácida) se separan físicamente (mezcla física de muestras de Ru-AC y STA-AC), la actividad catalítica disminuye significativamente en comparación con el catalizador de Ru-STA-AC, disminuyendo también el rendimiento a PDO. Esto significa que la disposición de ambas funcionalidades catalíticas, soportadas sobre carbón activado, juega un papel crucial en esta reacción de hidrogenación/hidrogenólisis de la fructosa. Por lo tanto, la presencia de nanopartículas de Ru y cristalitas de POM, dentro de una proximidad a escala nanométrica, como se ha confirmado mediante EDX-STEM (Figura 4.16), es determinante en el rendimiento catalítico que producen los materiales bifuncionales. Probablemente esta disposición nanométrica en superficie actúa favoreciendo las interacciones de las especies intermedias generadas sobre los sitios metálicos, mejorando la acción de los centros ácidos de POM. Gracias

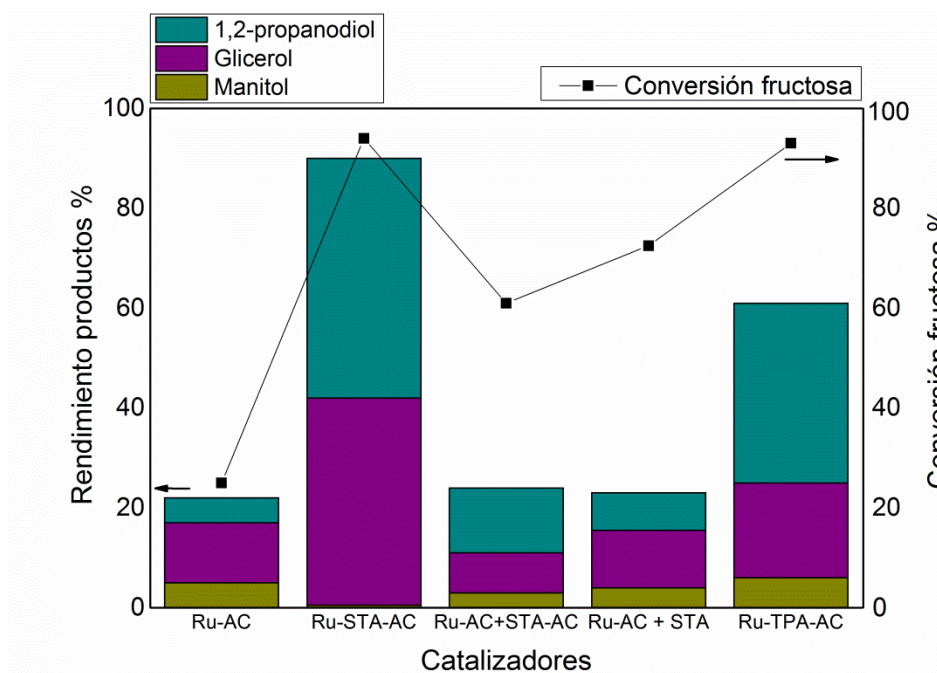


Figura 4. 21 Comparación de la actividad catalítica de los catalizadores monofuncionales, bifuncionales (con los dos POM: STA y TPA) y la mezcla física.

a la propiedad inerte que presenta el AC, se logra esta disposición espacial entre las dos fases activas, y eso es justificable porque este soporte no produce interacciones fuertes, ni con las partículas de Ru ni con los cristallitos de POM. De esta manera, se favorecen las interacciones entre las nanopartículas de Ru y POM, logrando estas disposiciones nanométricas, donde se maximiza la acción catalítica del material. Con el fin de corroborar que esta conclusión es cierta, se lleva a cabo otro experimento donde se emplea otra mezcla física, pero en este caso empleando Ru-AC y la fase ácida disuelta en el medio (fase homogénea). Los resultados revelan la clara necesidad de una proximidad nanométrica entre ambas fases activas del catalizador, lo que implica la justificación de los resultados optimizados observados con el catalizador Ru-STA-AC. Cabe destacar también que los balances de carbono obtenidos en estos dos casos del uso de mezclas físicas de las funcionalidades son pobres, lo que significa que estos catalizadores

producen una mayor cantidad de subproductos no deseados, como pueden ser los ácidos húmicos, los cuales son frecuentemente producidos en las transformaciones catalíticas de los azúcares o carbohidratos. Sin embargo, tampoco se puede descartar la presencia de otros compuestos no polares no detectables mediante la columna empleada en el sistema de análisis HPLC.

Finalmente, se evaluó un segundo catalizador bifuncional preparado a partir de TPA (Ru-TPA-AC) para poder comparar las fases ácidas empleadas sobre el catalizador aplicado a la hidrogenación/hidrogenólisis de la fructosa. Esta muestra también fue un catalizador adecuado para la transformación de fructosa en términos de conversión catalítica y de rendimiento a PDO (Figura 4.21). Sin embargo, los rendimientos catalíticos del catalizador de Ru-TPA-AC son menores en comparación con los del Ru-STA-AC, ya que se observan dos claras diferencias con respecto al material catalítico más óptimo (Ru-STA-AC). Por un lado hay que destacar que la ruta sintética que sigue la fructosa no parece ser la misma ya que se analiza manitol durante la transformación y por tanto no toda la fructosa sigue un camino directo hacia glicerol y PDO (paso 6 y 9 del Figura 4.19). Como se muestra en la Tabla 4.3, el catalizador con STA presenta una mayor acidez que los sólidos basados en TPA, por lo tanto, la proporción de funcionalidad metálica/ácida no es la misma en ambos materiales bifuncionales. Probablemente, la menor acidez en Ru-TPA-AC provoca que la contribución metálica adquiera importancia frente a la contribución ácida lo que lleva a dos posibles vías sintéticas diferentes a seguir por la fructosa: la transformación directa a glicerol y PDO (paso 6 y 9 de la Figura 4.19) y la hidrogenación de fructosa a manitol (paso 5 de la Figura 4.19). La segunda diferencia relevante que se observa entre el catalizador de STA y el de TPA, es que los balances de carbono en este último caso son

más pobres, lo que significa que este catalizador también produce una mayor cantidad de productos indeseados, ya sean ácidos húmicos o compuestos apolares.

La posible lixiviación de metales (principalmente W y Ru) se estudió mediante el análisis ICP-OES del medio de reacción después de 5 h de reacción a 140°C, y los resultados se presentan en la Tabla 4.5, donde se evidencia una importante lixiviación de POM ($\approx 40\%$) en ambos casos. Desafortunadamente, la alta solubilidad de los POM en el agua hace que la poca cantidad de agua utilizada como disolvente (solo una décima parte) sea suficiente para disolver casi la mitad del POM soportado. Quizás los cristallitos más grandes de POM, observados por SEM (Figura 4.17-a), sufren una fácil lixiviación en el medio de reacción. Por el contrario, solo alrededor del 0.2-0.3% de la cantidad total de Ru soportada sobre de material carbonoso lixivía, por lo tanto, podemos suponer que la disolución de las nanopartículas de Ru en el medio es insignificante. Cabe destacar también que, tanto el POM como el Ru, sufre ligeramente una mayor disolución en el caso de no encontrarse sobre el mismo catalizador, lo que hace pensar que la proximidad nanométrica y la interacción entre el POM y el Ru favorecen también una menor lixiviación de ambas fases activas.

Tabla 4.5 Resultados de la lixiviación de metales (W y Ru) en el catalizador bifuncional y en la mezcla física, obtenidos mediante análisis de ICP-OES

<i>Catalizador</i>	<i>Lixiviado POM (%)</i>	<i>Lixiviado Ru (%)</i>
Ru-STA-AC	37	0.15
Ru-AC + STA-AC	41	0.37

Con el fin de comprobar la suposición anterior a cerca de la disolución de los cristales más grandes de POM soportado en el medio, se llevó a cabo la caracterización del catalizador de mayor eficiencia (Ru-STA-AC) después de haber sido usado en reacción. Una imagen de SEM representativa del Ru-STA-AC usado, se muestra en la Figura 4.22 y se observa claramente que la mayoría de las partículas más grandes de polioxometalato desaparecen, pero los cristalitas POM más pequeños y menos observables en las imágenes SEM, fueron sin embargo detectables por el análisis de EDX. Evidentemente, durante la reacción hay una cierta cantidad de POM

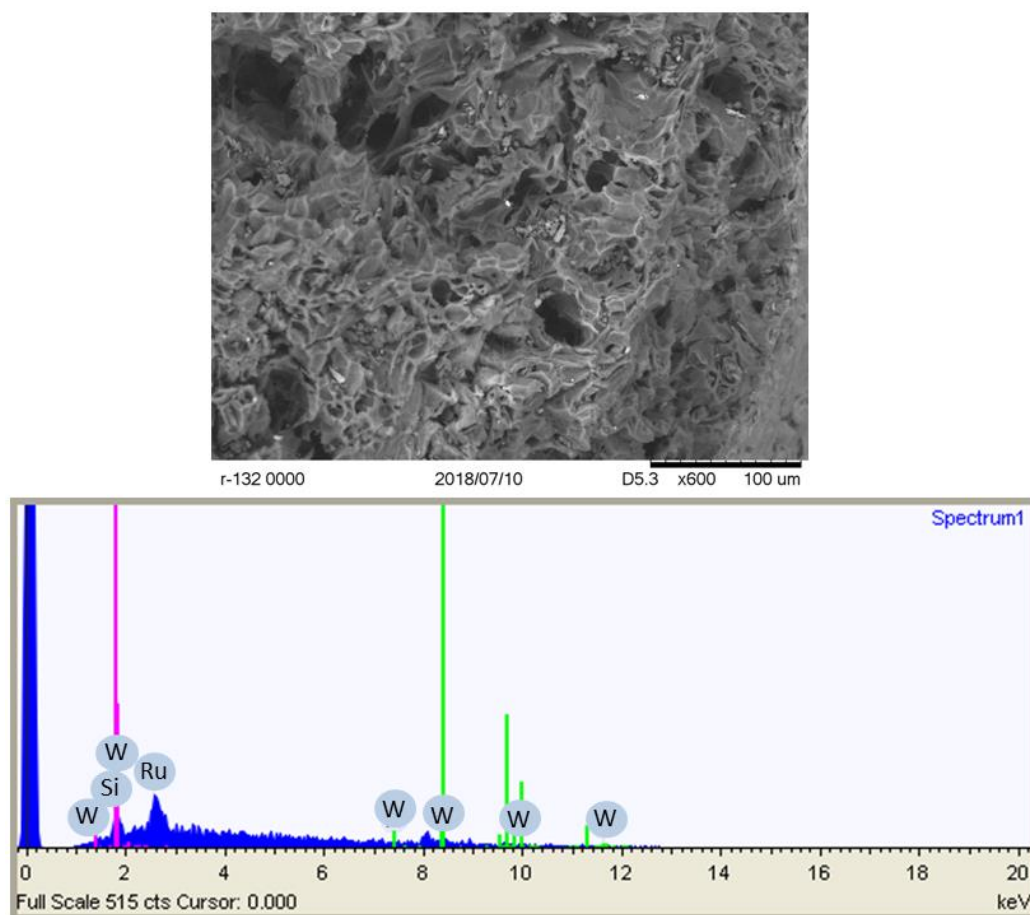


Figura 4. 22 Imagen SEM del Ru-STA-AC después de reacción y el análisis de EDX de la misma muestra.

disuelto que actúa como catalizador homogéneo. Sin embargo, la cantidad de polioxometalato lixiviado es similar a la del experimento catalítico realizado con mezcla física (Tabla 4.5); y por consiguiente, si la actividad resultante del Ru-STA-AC proviene de la reacción dada por el POM disuelto en fase homogénea, sería esperable que los resultados de actividad fueran similares a los obtenidos con la mezcla física, ya que lixivia un porcentaje similar. Otra de las pruebas que confirman que la actividad dada por el catalizador bifuncional estudiado es debido a las fases soportadas y no a las que trabajan en fase homogénea, es la que se presentó en la Figura 4.21. En esta figura se muestra como los resultados obtenidos por una mezcla física de Ru-AC y STA disuelto no logran asemejarse a los resultados obtenidos por el catalizador de Ru-STA-AC, ya que solo se detecta alrededor de un 20% de rendimiento a productos de interés (glicerol + PDO). Los resultados obtenidos son similares a los obtenidos en la mezcla física de Ru-AC + STA-AC, por tanto este experimento revela nuevamente que la selectividad a PDO requiere la presencia cercana entre las nanopartículas de Ru y los cristales de POM. Este hecho corrobora la gran importancia de la proximidad nanométrica entre ambas fases activas, la cual es responsable de los mayores rendimientos logrados con el catalizador bifuncional de Ru-STA-AC para la transformación de fructosa en PDO.

4.3. Deshidratación del 1-butanol

La deshidratación del 1-butanol ha sido estudiada sobre diversos materiales catalíticos, por un lado los catalizadores basados únicamente en polioxometalatos empleando el TPA y el STA como en el resto de reacciones catalíticas estudiadas en la presente tesis. Estos sólidos ácidos han sido soportados además de sobre AC y HSAG, también sobre nanotubos de carbono comerciales (CNTc) y nanotubos sintetizados y dopados con nitrógeno (CNT-n). Debido a los resultados previos donde el STA produce mejores resultados catalíticos en las reacciones de deshidratación, estos nuevos soportes solo han sido dopados con el STA. Por tanto la secuencia de catalizadores testeados en este capítulo han sido: TPA-AC, TPA-HSAG, STA-AC, STA-HSAG, STA-CNTc, STA-CNT-n, además de las dos zeolitas comerciales ZSM-5 y beta comerciales con áreas superficiales de 443 m²/g y 589 m²/g, respectivamente.

4.3.1. Caracterización de los materiales catalíticos basados en POMs.

Debido al uso de soportes con diferentes propiedades, se ha llevado a cabo un estudio de las propiedades superficiales de los diferentes soportes carbonosos empleados para la síntesis de los catalizadores testeados en esta reacción. En primer lugar se estudió la estabilidad térmica en aire que presentan los soportes empleados, ya que en numerosas ocasiones la regeneración de los catalizadores empleados en este tipo de reacciones se lleva a cabo mediante tratamientos térmicos en aire. La Figura 4.23 muestra los TGA en aire de cada soporte empleado (AC, HSAG, CNTc y CNT-n) realizados con un flujo constante de 60 cm³/min de aire, llegando hasta los 800-850°C mediante una rampa de 5°C/min. Como es posible comprobar en el gráfico, en general todos los soportes presentan curvas similares de gasificación exceptuando el HSAG que presenta una mayor estabilidad térmica en aire. Si centramos la atención en la primera parte del gráfico, por debajo de los 500°C, es posible observar diversos fenómenos. Primeramente, el AC presenta una clara pérdida de peso a los 100°C debido al alto porcentaje de agua adsorbida, y seguidamente este soporte, al igual que los CNT-n, empiezan a perder grupos superficiales y por lo tanto, masa entre los 200°C y 250°C. Cabe destacar que esta similitud entre dos soportes tan diferentes a priori (AC y CNT-n), posiblemente se puede justificar con la formación de carbón amorfo producido durante el proceso de síntesis de los nanotubos, dando así heterogeneidad al soporte CNT-n.

Por lo que se refiere al HSAG y los CNTc, estos muestran una estabilidad térmica superior ya que estas pérdidas de masa son iniciadas alrededor de 350°C en el caso del HSAG y cerca de 400°C para la muestra de CNTc. Por tanto, los soportes HSAG y CNTc pueden ser expuestos a mayores temperaturas bajo una atmosfera de aire ($\approx 350^{\circ}\text{C}$) que el carbón activado (AC) y los nanotubos dopados con nitrógeno (CNT-n), sin experimentar cambios significativos.

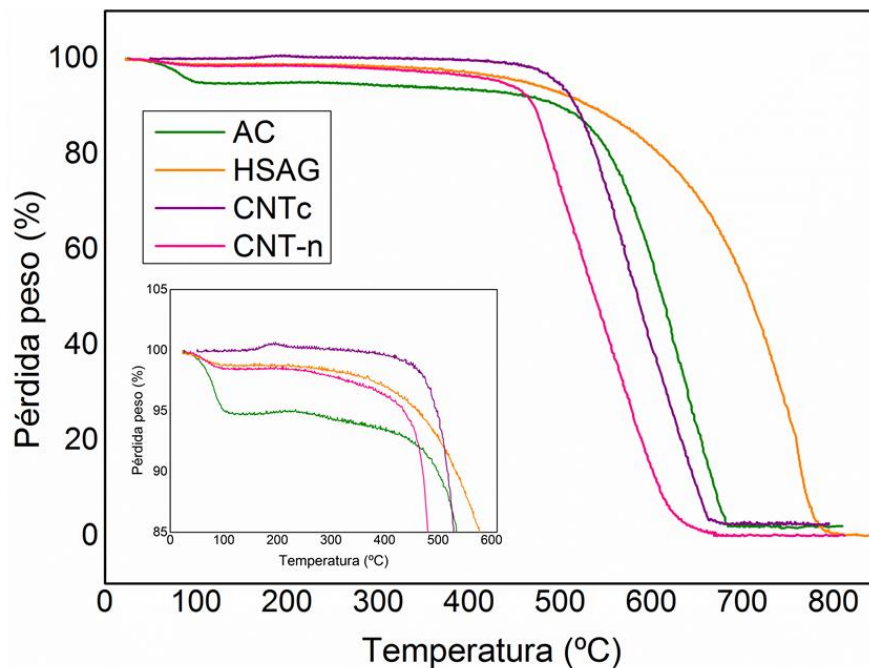


Figura 4. 23 Análisis termogravimétricos (TGA) de los soportes carbonosos estudiados: AC (verde), HSAG (naranja), CNTc (lila) y CNT-n (rosa).

Con el fin de estudiar los posibles efectos que produce el uso de diferentes soportes, se han realizado las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. La Figura 4.24 muestra los resultados obtenidos mediante esta técnica de caracterización, donde se puede observar que no existen claras diferencias entre los materiales gráficos (HSAG y ambos CNT), pero sí en el caso de comparar estos con el carbón activado (AC).

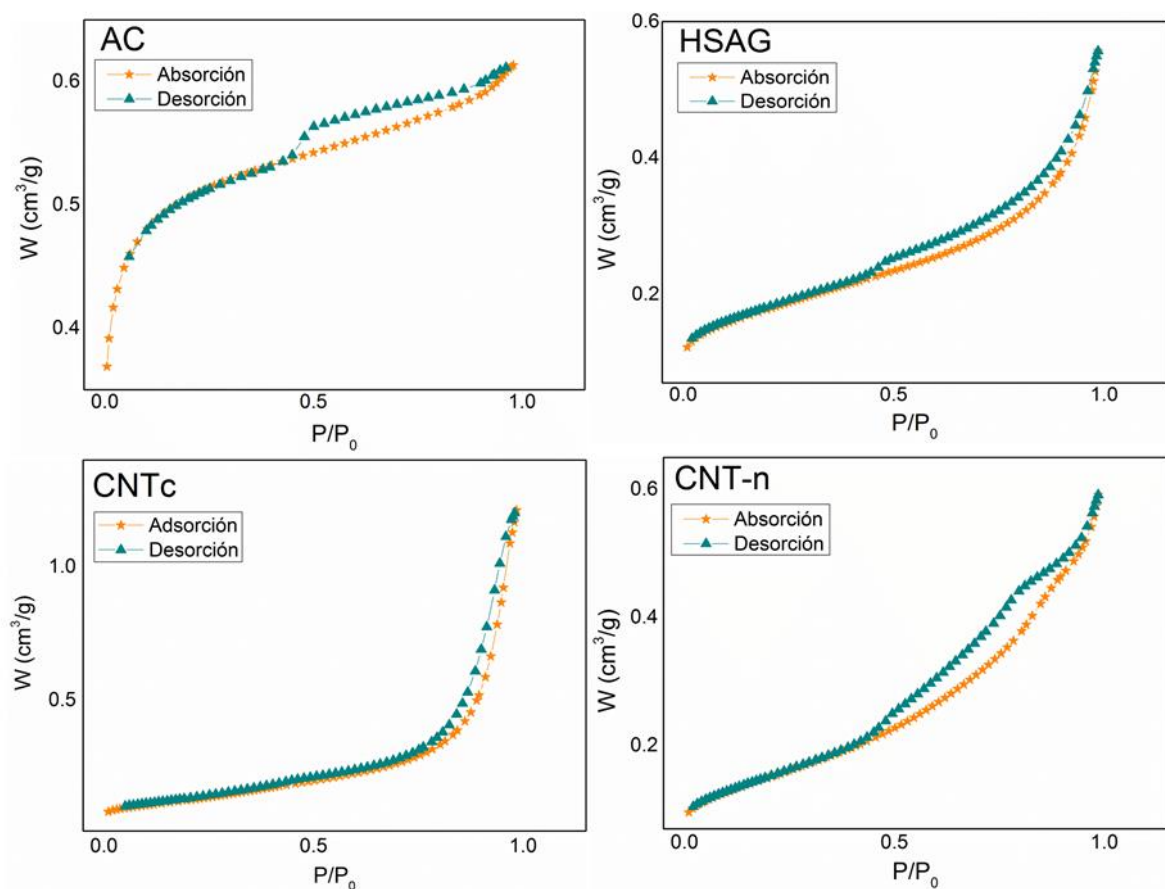


Figura 4. 24 Isotermas adsorción-desorción de todos los soportes empleados para la síntesis de los catalizadores empleados en esta sección.

Primeramente, es posible observar que la isoterma del AC expone un codo inicial debido a los microporos. A pesar de ello, la isoterma no se puede clasificar como tipo I ya que presenta un lazo de histéresis a más altas presiones que se le atribuye al llenado de mesoporos; por tanto el carbón activado, como bien se conoce, presenta una estructura micro y mesoporosa²⁵³. A diferencia del AC, el HSAG y el CNT-n presentan isotermas del Tipo IV ya que son sólidos no porosos, pero presentan un lazo de histéresis a altas presiones que es debido al llenado de espacios intergranulares causados por el empaquetamiento de los granos de garfito, en el caso del HSAG, o a los espacios formados entre los nanotubos a causa de su aglomeramiento en forma de manojo, en el caso de los CNT-n. En el segundo caso, los CNT-n, hay que mencionar también los posibles microporos debidos al porcentaje de carbón amorfo que este soporte puede presentar, pero que como se puede observar esta proporción no es elevada ya que no se evidencia el codo inicial atribuido a los microporos. Finalmente, los nanotubos comerciales (CNTc), presentan una isoterma ligeramente diferente al HSAG y CNT-n, ya que el lazo de histéresis viene dado a mayores presiones, lo que indica que el material no presenta tantos espacios o mesoporos como el grafito de alta superficie y los nanotubos sintetizados y dopados con nitrógeno. Por otro lado, el tipo de isoterma que presenta parece ser de Tipo V a causa de la parte inicial a bajas presiones, asemejándose a la forma plana que presenta este tipo de isoterma a bajas presiones.

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ también permite analizar el tamaño de poro y el área superficial que presenta cada uno de estos materiales carbonosos estudiados. La Tabla 4.6 expone el tamaño promedio de poro y el área superficial, obtenidos para cada uno de los soportes empleados en este capítulo, observándose diferencias significativas únicamente si se compara el AC con el resto de sólidos. El área superficial del carbón activado (AC) es más del doble del área de los materiales grafiticos (HSAG, CNTc y CNT-n), sin embargo, hay que mencionar que este área engloba toda la superficie del material incluyendo los microporos y mesoporos. En nuestro caso particular, debido al tamaño esperado de los cristales de POM, se espera que únicamente la superficie útil sea la externa y la de los mesoporos por lo que el área disminuiría de 1025 m²/g a 313 m²/g. Por lo que respecta al tamaño de poro en el rango de los meso-macroporos, no se observan diferencias relevantes entre el AC, el HSAG y el CNT-n los que presentan un tamaño medio de poro entre 25-60 Å. Esto significa que todos estos materiales se clasifican como mesoporosos. Únicamente cabe destacar que debido al modelo de cálculo empleado, el BJH, el tamaño promedio de poro en el caso del AC no se ajusta con total precisión ya que este modelo se emplea para los materiales mesoporosos y el AC es meso y microporoso. Por tanto, el tamaño de poro que se expone en la Tabla 4.6 corresponde con los mesoporos pero en el AC existe también una contribución de los microporos que este modelo de cálculo no tiene en cuenta. Finalmente, también ha de mencionarse que los CNTc presentan un tamaño de poro diferente con respecto a los tres soportes mencionados anteriormente (AC, HSAG y CNT-n).

Tabla 4. 6 Áreas superficiales obtenidas mediante isothermas de adsorción-desorción física de nitrógeno.

<i>MATERIAL CARBONOSO</i>	<i>ÁREA SUPERFICIAL</i> (S_{BET}) m ² /g	<i>TAMAÑO DE PORO</i> <i>MEDIO BJH</i> (Å)
<i>Carbón activado o amorfo (AC)</i>	1025 (313* -712**)	25
<i>Grafito de alta superficie (HSAG)</i>	400	57
<i>Nanotubos de carbón (CNTc)</i>	300	140
<i>Nanotubos de carbón dopados con N</i> <i>(CNT-n)</i>	372	60

*superficie externa y mesoporos, ** Superficie de los microporos

Estos nanotubos comerciales presentan un lazo de histéresis a mayores presiones ($P/P_0 \approx 0.8$) lo que se traduce en un mayor tamaño de poro que el resto de materiales. Probablemente el entramado que forman estos nanotubos comerciales no forma mesoporos tan pequeños como el HSAG y el CNT-n. De igual forma que se correlaciona la isoterma y el tamaño de poro en el caso de los CNTc, se puede correlacionar en los demás soportes. Viendo que los promedios de tamaño de poro obtenido para el AC, el HSAG y los CNT-n son similares, es lógico pensar que también lo serán las isothermas dando lugar al inicio del lazo de histéresis en valores cercanos a 0.5 de presión relativa (Figura 4.24).

Además de los soportes se han estudiado también los catalizadores, donde se encuentran soportados los polioxometalatos. La Figura 4.25 muestra las isotermas obtenidas para cada uno de los sólidos catalíticos estudiados en este capítulo, observándose pocos cambios con respecto a los soportes desnudos mostrados en la Figura 4.24. Este hecho indica que al soportar la fase activa (POM) sobre los materiales de carbono, estos experimentan pocos cambios de porosidad probablemente porque los polioxometalatos pueden disponerse dentro de los mesoporos sin

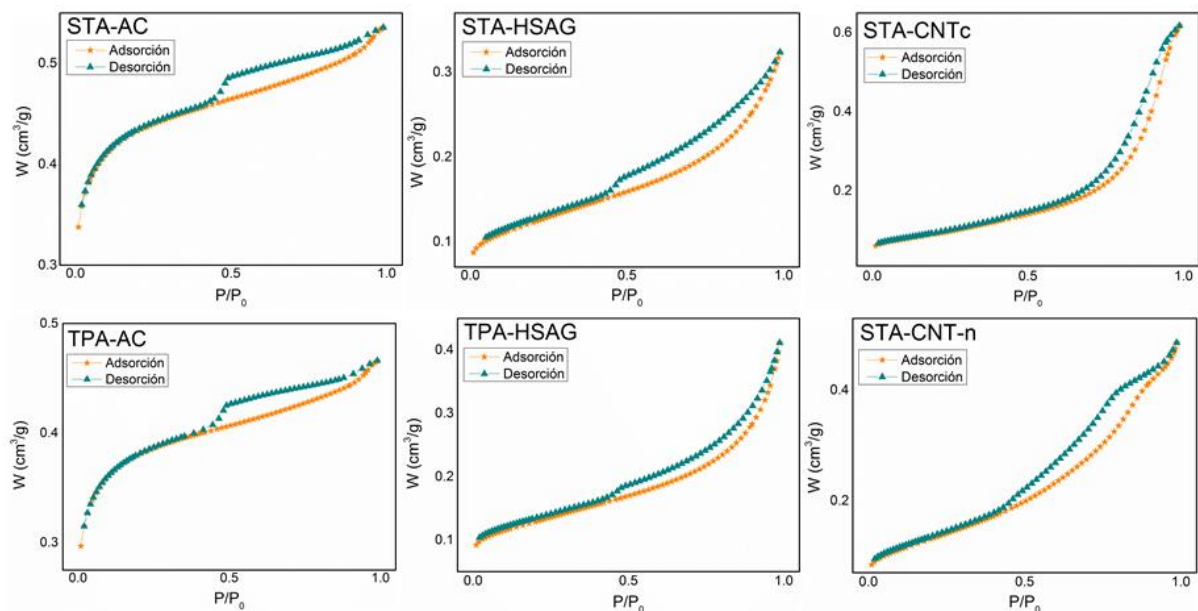


Figura 4. 25 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de los catalizadores empleados: STA-AC, TPA-AC, STA-HSAG, TPA-HSAG, STA-CNTc Y CNT-n.

obstruirlos. Seguidamente se estudia el tamaño medio de los poros y el área superficial de cada catalizador, que vienen dadas en la Tabla 4.7. Centrando la atención en primer lugar en las áreas superficiales obtenidas, es posible detectar cambios ligeros al comparar los catalizadores y los soportes frescos, lo que presenta una clara coherencia teniendo en cuenta que los clústers de POM se han depositado sobre los soportes, lo que provocará una leve disminución del área expuesta únicamente por el soporte. Debido a la similitud de las áreas superficiales (microporos

y externa + mesoporos) que presentan los catalizadores con respecto a las del soporte involucrado, sería lógico pensar que los POM forman en mayor proporción partículas lo suficientemente pequeñas para poder disponerse sin taponar los micro y mesoporos del AC. En segundo lugar, el tamaño de poro promedio calculado tanto para los soportes como para los sólidos catalíticos no presenta diferencias significativas cuando se compara cada catalizador con el soporte correspondiente (Tabla 4.6 y 4.7). Este hecho concuerda con los pocos cambios observados entre las isothermas mostradas en la Figura 4.25 (catalizadores) y las que se exponen en la Figura 4.24 (soportes), lo que puede justificarse también con los tamaños pequeños que forman los POM soportados.

Tabla 4. 7 Áreas superficiales y tamaño de poro promedio de los catalizadores, obtenidos mediante las isothermas de nitrógeno.

<i>CATALIZADOR</i>	<i>ÁREA SUPERFICIAL (S_{BET})</i> <i>m²/g</i>	<i>TAMAÑO DE</i> <i>POROMEDIO (Å)</i>
<i>STA-AC</i>	887 (284* -603**)	20
<i>TPA-AC</i>	778 (247* -531**)	20
<i>STA-HSAG</i>	272	47
<i>TPA-HSAG</i>	286	60
<i>STA-CNTc</i>	213	100
<i>STA-CNT-n</i>	306	57

*superficie externa y mesoporos, ** Superficie de los microporos

Con el fin de estudiar la morfología de los POM soportados sobre estos diferentes materiales carbonosos, se llevan a cabo estudios de caracterización mediante difracción de rayos-X. La Figura 4.26 muestra los difractogramas de rayos-X de toda la serie de soportes, fases activas (POM), así como también la de los catalizadores sintetizados para el estudio de deshidratación de 1-BuOH. En todos los casos se puede afirmar que en los difractogramas de los catalizadores no se observan las señales características de los POMs, únicamente los picos debidos al soporte empleado en cada caso. Solo existe una excepción, el TPA-AC, donde se insinúan débilmente las reflexiones características del TPA, aun así no se podría afirmar que los POM forman partículas de grandes tamaños. Por tanto, se puede afirmar que los cristales de fase activa soportada presentan baja cristalinidad o tamaños en el rango de los nanómetros, siendo esta última afirmación coherente con los resultados obtenidos mediante las isotermas de nitrógeno anteriores donde se comparan las propiedades del catalizador y el soporte empleado en cada caso.

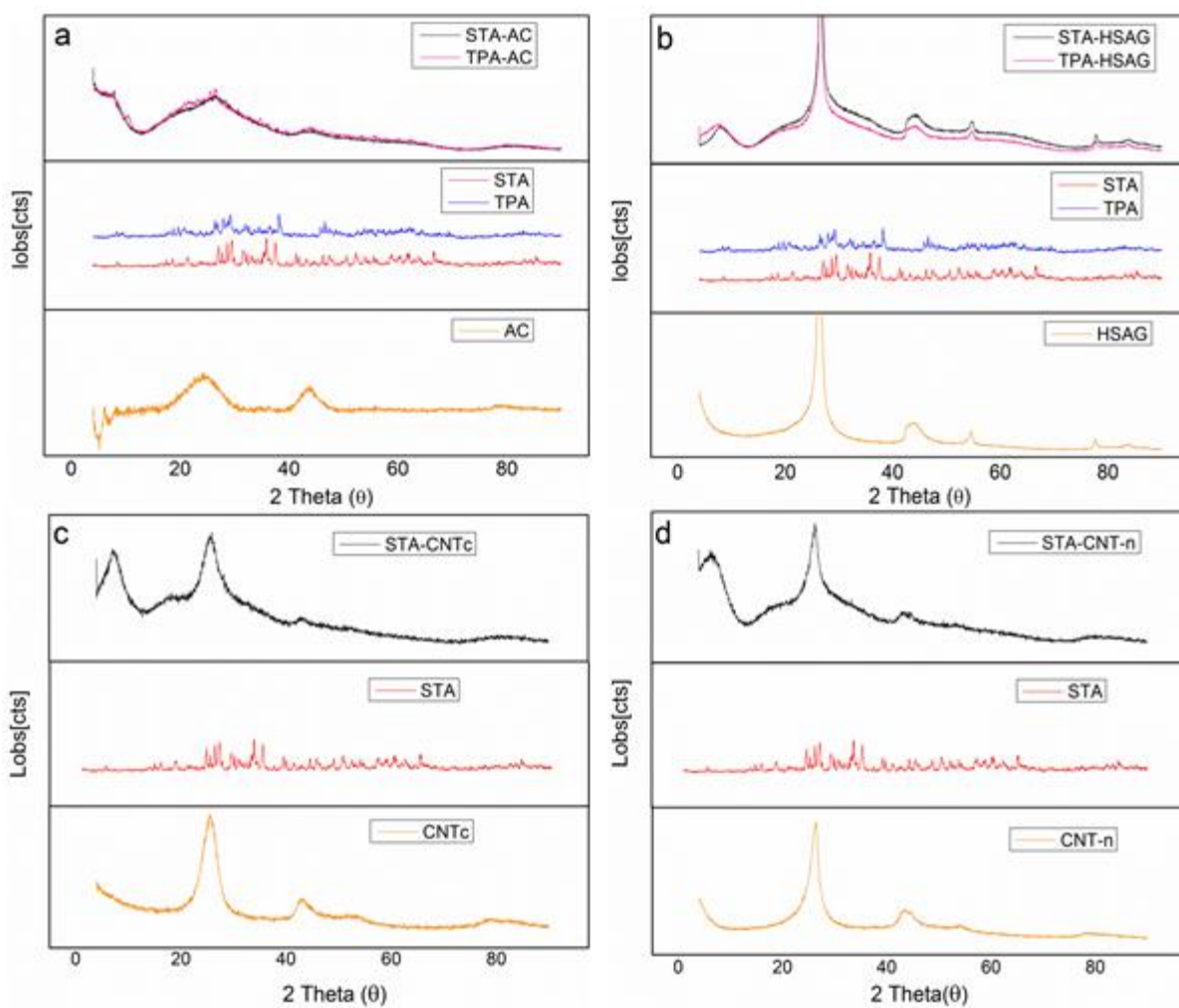


Figura 4. 26 Difracción de rayos-X de toda la secuencia de catalizadores, así como de los soportes y fases activas empleadas.

Es evidente pensar que mediante los rayos-X no se puede confirmar la existencia de la fase activa sobre los materiales de carbón, por tanto estos catalizadores se han estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) complementada con EDX. La Figura 4.27 muestra imágenes representativas de todas las muestras sintetizadas además de los EDX obtenidos en

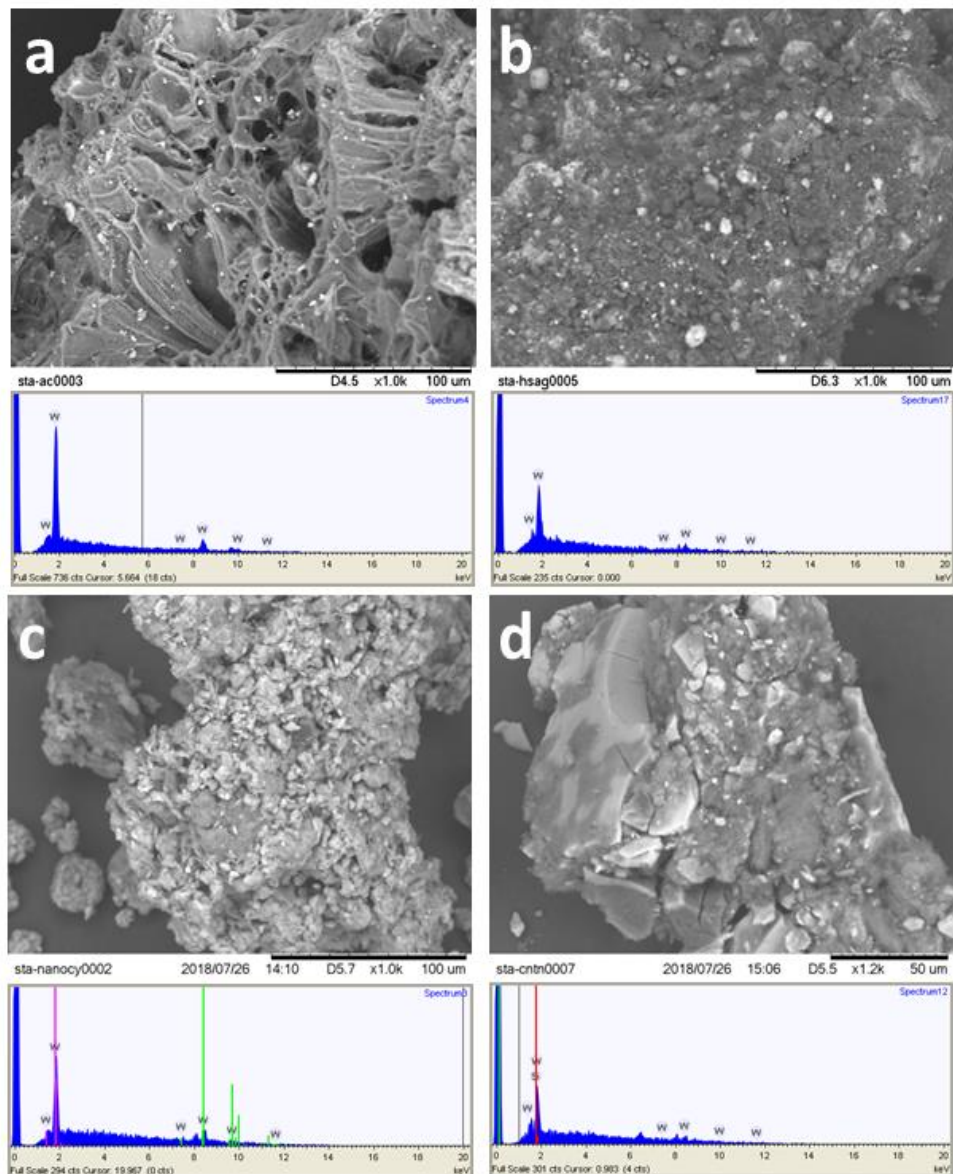


Figura 4. 27 Imágenes SEM y los respectivos EDX de las muestras con STA, a) STA-AC, b) STA-HSAG, c) STA-CNTc y d) STA-CNT-n.

cada una de las imágenes, mostrando en todos ellos un claro pico asociado a la señal principal del wolframio (W), componente metálico principal de los POMs. Sin embargo, en las imágenes no se observan diferencias visuales entre los soportes y los catalizadores a excepción de la muestra STA-AC representada frente al soporte fresco, en la Figura 4.28. Parece que en el caso de los catalizadores basados en AC existe una baja proporción del POM impregnado que se aglomera formando cristales de mayor tamaño observables por SEM. La Figura 4.28 muestra imágenes representativas de los catalizadores soportados en el carbón activado y de este carbón fresco, donde se ven con claridad diferencias entre el soporte (AC) y el catalizador (POM-AC). Es posible afirmar para ambos catalizadores (STA-AC y TPA-AC) que existe una cierta proporción de polioxometalato que se está aglomerando formando clústers de mayor tamaño y por lo tanto visibles por SEM. Sin embargo, únicamente en la muestra del TPA-AC es posible ver insinuaciones de las señales características de estos compuestos ácidos (Figura 4.26-a), lo que nos hace pensar que en el caso del TPA este tipo de aglomeraciones son más abundantes que en el caso del STA. Aun así, como muestra la Figura 4.26-a, las señales debidas al TPA son casi indetectables lo que significa que la proporción de TPA que forma partículas de mayor tamaño es bajo. Es por ello que podemos afirmar que solo una minoría de la proporción de

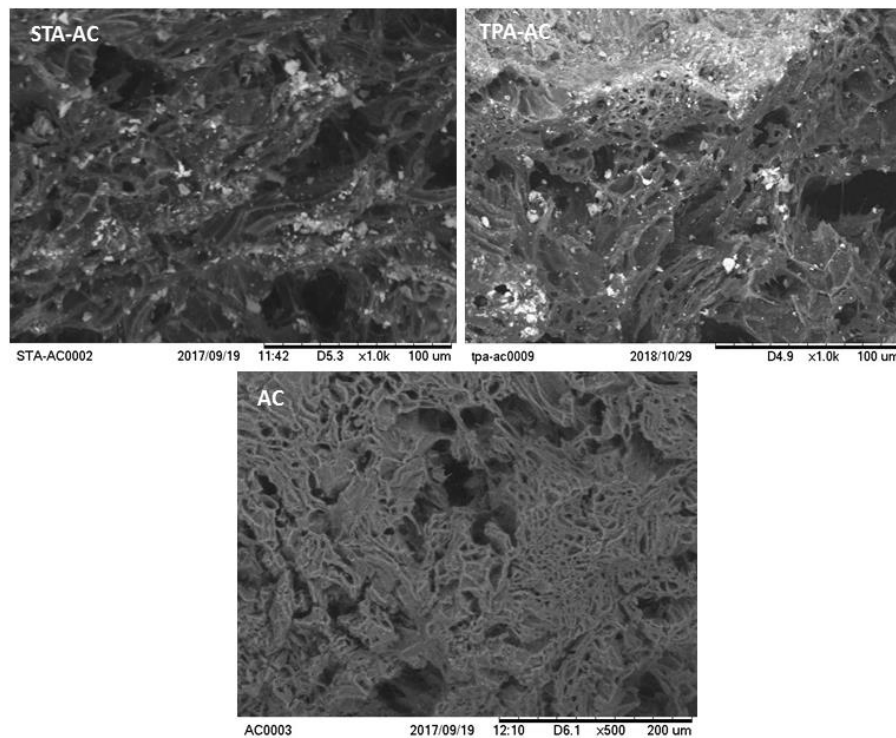


Figura 4. 28 Imágenes SEM de los catalizadores basados en AC (TPA-AC y STA-AC) y del soporte fresco.

POM soportado sobre AC se aglomera formando cristales de mayor tamaño observables solo mediante SEM en ambos casos (TPA-AC y STA-AC). Por tanto, mediante los resultados obtenidos con estas dos técnicas de caracterización, se puede afirmar que los POMs están soportados sobre las superficies carbonosas mayoritariamente formando cristales nanométricos ($< 5\text{nm}$). Como se ha mencionado en el primer apartado de resultados, estos cristales de mayor tamaño se disuelven con facilidad en medios acuosos, sin embargo, en este caso la reacción se realiza en fase gas por lo que este fenómeno no debería de suceder.

Con el objetivo de poder medir el número de centros ácidos de tipo Brønsted que presenta cada uno de los catalizadores estudiados, incluyendo las zeolitas, se llevó a cabo un estudio de las actividades iniciales de los materiales mediante el uso de una reacción modelo de isomerización²²⁰. Concretamente el test empleado es la isomerización del 3,3-dimetil-1-buteno a 2,3-dimetil-2-buteno y 2,3-dimetil-1-buteno. La Figura 4.29 muestra las actividades iniciales de cada catalizador por gramo de fase activa (gramos de ácido), mostrando así las diferencias entre los dos polioxometalatos (TPA y STA), los soportes empleados (AC, HSAG, CNTc y CNT-n) y de nuestros catalizadores frente a los tomados como referencia (zeolita ZSM5 y Z.Beta).

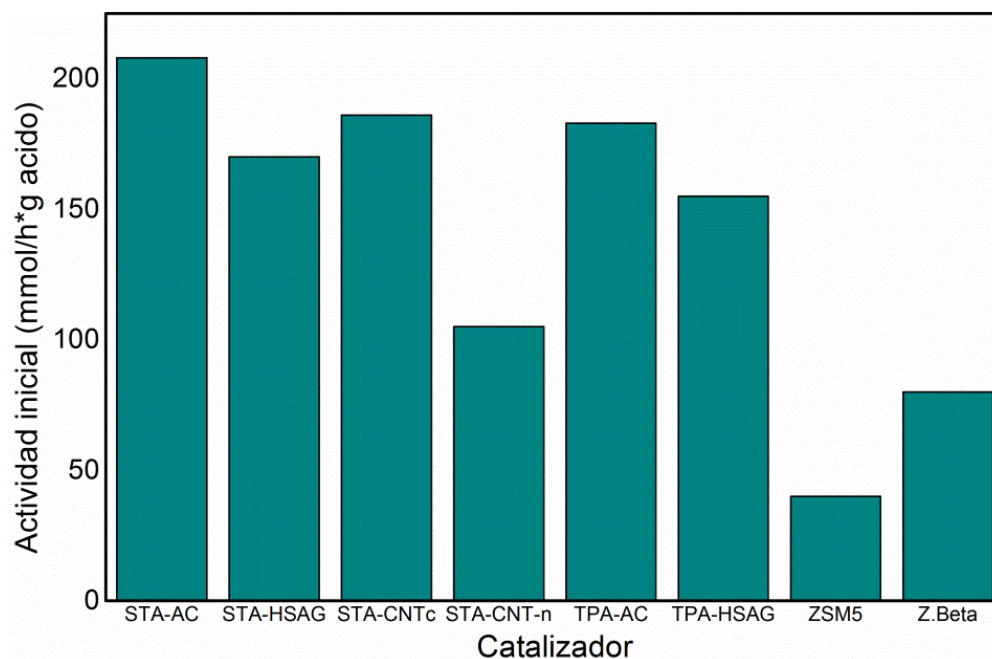


Figura 4. 29 Actividades catalíticas por gramos de fase activa de toda la secuencia de catalizadores estudiados en la isomerización del 3,3-dimetil-1-buteno.

En esta figura se observan diferencias evidentes entre la acidez de los catalizadores basados en polioxometalatos y las zeolitas empleadas en bibliografía y tomadas como referencia en este estudio (ZSM5 y Z.beta). Los catalizadores sintetizados en esta tesis para la deshidratación del butanol (POM-C) presentan mayores actividades iniciales catalíticas que las zeolitas ZSM5 y beta (Z.beta), lo cual es indicativo de que los polioxometalatos presentan una mayor acidez de Brønsted que las zeolitas. Si se comparan las actividades de los materiales que emplean AC y HSAG como soporte y diferente fase activa (POM), es posible destacar que el STA produce ligeramente mayores actividades que el TPA, lo cual puede deberse al mayor número de protones involucrados en la fórmula química del STA ($H_4[W_{12}SiO_{40}]$) frente al TPA ($H_3PW_{12}O_{40}$). A pesar de ello, las diferencias entre las actividades debidas al uso de diferente fase activa o POM son mínimas y poco notables. En cuanto al efecto que provoca el empleo de diferentes soportes, es conveniente destacar que los catalizadores muestran mayores actividades cuando se emplea el AC frente al HSAG como soporte, sin embargo, la muestra que presenta el STA soportado sobre nanotubos comerciales (STA-CNTc) muestra actividades cercanas a las obtenidas con el STA-AC. Finalmente, el catalizador basado en nanotubos de carbono dopados con nitrógeno muestra la actividad inicial más baja en comparación con el resto de catalizadores sintetizados con el mismo POM, el STA. Por tanto, la presencia de nitrógeno en superficie perjudica la acidez del POM soportado, lo que puede deberse a la interacción ácido base dada entre el POM ácido y el nitrógeno en superficie el cual proporciona propiedades básicas. El análisis por XPS de este soporte revela que este nitrógeno es piridínico (399.5-398.5 eV), pirrólico (400.8-399.8 eV) y cuaternario (403.0-401.0 eV), y le dotan de propiedades básicas²⁰².

De esta forma existiría una interacción irreversible entre estos grupos superficiales y los polioxometalatos, lo que provoca una bajada de la acidez del POM debido a la poca movilidad que ahora presentan los protones enlazados a los nitrógenos en la superficie.

4.3.2. Resultados catalíticos

Previo al estudio de la actividad que presentan los catalizadores en la deshidratación del 1-BuOH, se realizó un blanco, donde se estudió el reactor vacío, únicamente con SiC, y el soporte con mayores propiedades ácidas, el AC²⁵⁴⁻²⁵⁶, dando conversiones menores al 2% en ambos casos. Además, se realizaron experimentos a diversas temperaturas con el fin de encontrar las condiciones de trabajo óptimas para realizar un estudio comparativo de las actividades catalíticas de los catalizadores sintetizados y comerciales. Por otra parte, habiendo observado que a temperaturas inferiores a 200°C se favorece la formación del dibutil éter¹⁵⁶, consideramos la necesidad de trabajar a temperaturas cercanas o por encima de los 200°C para poder maximizar las selectividades a los compuestos de interés, en este caso los butenos. Por tanto, se realizaron diversos ensayos a 150, 170, 200, 225, 250 y 300°C, evaluando un mayor número de puntos en el rango cercano a los 200°C (170 y 225°C), ya que esta reacción parece mostrar una alta sensibilidad a la temperatura por lo que cambian bruscamente las selectividades a los productos de interés, como es posible observar en la Figura 4.30. Este gráfico muestra las diferentes selectividades obtenidas a las distintas temperaturas estudiadas, usando 150 mg de STA-AC como catalizador, 0.04 cm³/min de BuOH, 100 cm³/min de helio como gas de arrastre y presión atmosférica. Los resultados obtenidos muestran que a 225°C la selectividad al dibutil éter es cercana a cero, sin embargo por debajo de esta temperatura va aumentando la

selectividad hacia el producto de deshidratación intermolecular llegando a selectividades cercanas al 85% cuando se realiza la reacción a la temperatura de 150°C.

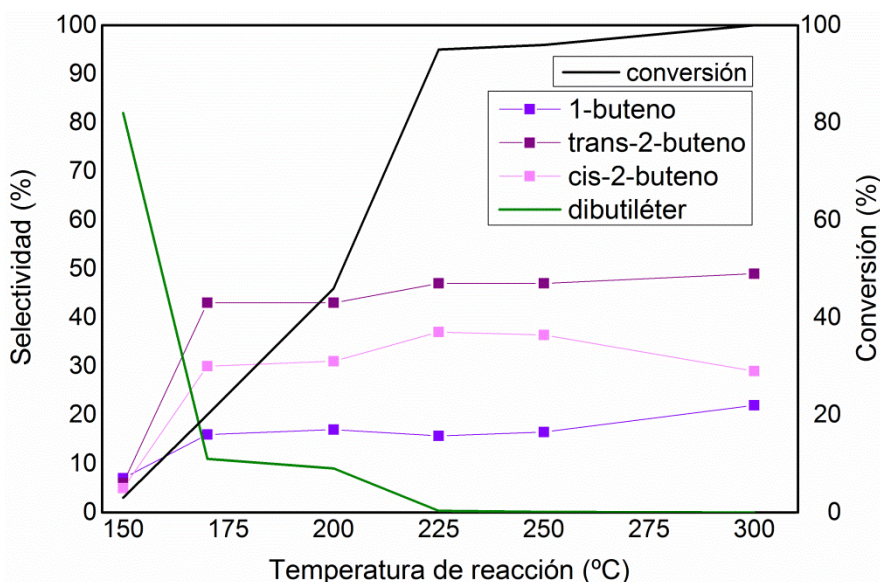


Figura 4. 30 Evolución de las selectividades de los productos de la deshidratación del 1-butanol con la temperatura de reacción usando 100mg de STA-AC como catalizador, un flujo de butanol de 0.04 cm³/min y a presión atmosférica.

Tras el análisis de las selectividades a diversas temperaturas, se eligen como condiciones de reacción: 225°C, 0.04 cm³/min de 1-BuOH diluido con un flujo de helio de 100 cm³/min, a presión atmosférica, durante 24h y 25 mg de catalizador. Este último parámetro (masa de catalizador) ha sido ajustado a un menor peso debido a que a esta temperatura la conversión del butanol es demasiado elevada, cercana al 100% (Figura 4.30). Así pues, para poder comparar la actividad y la desactivación de los materiales catalíticos es necesario trabajar en condiciones cuasidiferenciales situándose en conversiones lejanas al 100%. Además, también hay que considerar que las zeolitas tomadas como referencia son sólidos másicos, por lo que con igual masa de catalizador se obtendrán conversiones mayores y con el fin de emplear la misma masa

de catalizador y que las conversiones no sean muy dispares, se fijó dicha cantidad de catalizador en 25 mg para este estudio catalítico sistemático. Por otra parte, se evaluaron dos masas diferentes de catalizador, 25 mg y 200 mg, con el fin de comprobar si la actividad catalítica dada por gramo de fase activa no se ve afectada por fenómenos físicos. Las actividades catalíticas obtenidas fueron muy similares, por lo que podemos concluir que no existen problemas de difusión, ni tampoco diferencias de actividades debido al tiempo de contacto.

Una vez optimizadas las condiciones de reacción, se llevó a cabo el estudio de las conversiones y actividades de toda la serie de sólidos catalíticos en la deshidratación del 1-BuOH, mostrándose los resultados obtenidos en la Figura 4.31. En primer lugar, se muestran los gráficos de las conversiones frente al tiempo de reacción de todos los catalizadores estudiados, incluyendo los dos catalizadores referencia, en la Figura 4.31-a. En este primer gráfico se puede observar que los catalizadores basados en POM sobre AC y las zeolitas son los que muestran mayores conversiones bajo nuestras condiciones de reacción. Es evidente constatar que existe un efecto del soporte en nuestros catalizadores, ya que estos presentan diferentes actividades dependiendo del soporte empleado, siendo los más activos los soportados sobre AC. Si prestamos atención a la Figura 4.31-b, donde se expresan los resultados como actividad por gramo de fase activa, se puede observar una clara diferencia con respecto al anterior gráfico, ya que las zeolitas pasan a ser los catalizadores menos activos. Estas diferencias se deben a que las zeolitas son sólidos másicos y que, al dividir su actividad por gramo de fase activa, estos sufren una clara bajada en su actividad con respecto a los catalizadores soportados en carbón que están impregnados únicamente en un 15% en peso de POM. Esta menor actividad de las zeolitas frente a los catalizadores basados en POM, ya fue descrita en la Figura 4.29, donde se

resumieron los resultados del test de isomerización del 3,3-dimetil-1-buteno, que se realizaron para determinar la cantidad de centros ácidos de Brønsted.

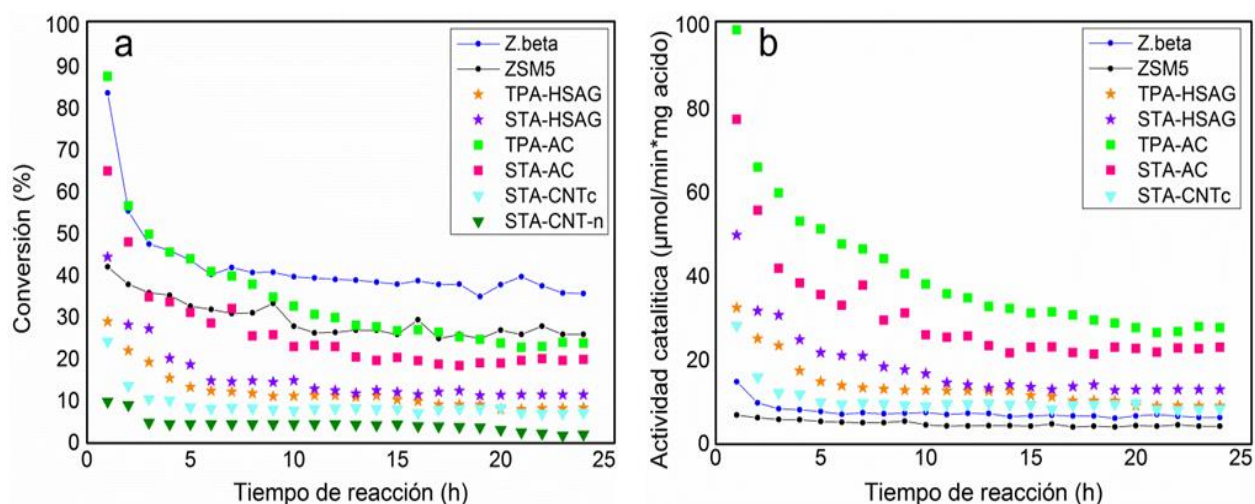


Figura 4.31 Reacción de deshidratación de 1-butanol a 225°C sobre los diferentes catalizadores estudiados. a) conversión frente al tiempo de reacción y b) actividad expresada por mg de ácido en el catalizador frente al tiempo de reacción, empleando 25mg de catalizador, una velocidad constante de 0.04 cm³/min de reactivo y a presión atmosférica.

Por lo que respecta a los catalizadores que emplean AC como soporte, como ya se ha mencionado, presentan las mayores actividades catalíticas en comparación con los soportados sobre HSAG, CNTc y CNT-n. Por tanto, la primera conclusión relevante que se puede extraer de este estudio es que los catalizadores que presentan una mayor cantidad de sitios ácidos son los que producen una mayor actividad catalítica en la deshidratación del 1-butanol a butenos, siendo estos los catalizadores basados en POM soportados sobre carbón activado. En una primera aproximación podemos interpretar que las diferencias estructurales y posiblemente superficiales del AC frente a las del HSAG, CNTc y CNT-n, están causando también diferencias en las interacciones soporte-fase activa, lo que se traduce en actividades catalíticas diferentes. En general el orden de actividad de nuestros catalizadores es: TPA-AC > STA-AC > STA-

HSAG > TPA-HSAG > STA-CNTc > STA-CNT-n. Este último catalizador presenta las conversiones más bajas, lo que podría justificarse por la presencia de grupos de nitrógeno de naturaleza básica en la superficie del soporte CNT-n, ya que estos grupos pueden interactuar fuertemente con los POM mediante una interacción del tipo ácido-base. Es por ello que el catalizador STA-CNT-n fue descartado para los posteriores estudios.

Al igual que en los resultados del test de isomerización presentados en la Figura 4.29, en la Figura 4.31-b no se observan diferencias relevantes en las actividades cuando se comparan los dos polioxometalatos, TPA y el STA, soportados. Por el contrario, las actividades que presentan los catalizadores basados en HSAG y el STA-CNTc en la deshidratación del butanol no están de acuerdo con los resultados de caracterización de centros ácidos de Brønsted. En primer lugar, si centramos la atención en la Figura 4.31-b y se comparan los dos catalizadores sobre HSAG y las zeolitas, podemos observar que las actividades no son tan diferentes como en la Figura 4.29. Además, para la muestra STA-CNTc se constata una clara diferencia entre la mayor actividad determinada con el test del 3,3-dimetil-1-buteno y la más baja relativamente obtenida en la reacción de deshidratación del butanol. Este hecho puede justificarse si pensamos en los grupos superficiales (grupos polares) que exponen las superficies de unos materiales carbonosos (AC y HSAG) que favorecerían la adsorción del butanol, ya que se trata de una molécula polar, frente a la ausencia de dichos grupos en el caso de los CNTc. Esta hipótesis parece ser cierta, ya que si se compara el STA-HSAG y el STA-CNTc en la deshidratación del 1-BuOH, se observa primeramente una actividad catalítica en el caso del STA-HSAG, que es comparable con los resultados del test de isomerización del 3,3-dimetil-1-buteno. Mientras que en caso de los CNTc, que carecen de grupos donde se adsorba el reactivo n-butanol, podemos

observar grandes diferencias entre la actividad de la reacción de deshidratación del 1-BuOH y la de la isomerización de la olefina. En resumen, los resultados obtenidos en el test modelo de isomerización con el catalizador de STA-CNTc no parecen correlacionarse con los resultados de la reacción de deshidratación, y esto puede indicar, que en la reacción de isomerización las propiedades superficiales del soporte no juegan ningún papel relevante. Por otra parte, en la deshidratación del butanol los grupos superficiales que exponen ciertos soportes puede estar interviniendo en las etapas iniciales de adsorción del reactivo, lo que se traduciría en actividades catalíticas más altas.

Otra de las conclusiones relevantes que se pueden extraer de la Figura 4.31, es la fuerte desactivación que sufren todos los catalizadores, en especial los catalizadores basados en polioxometalatos, llegando a valores del orden del 70-80% en alguno de los casos. Como es bien conocido la desactivación de los catalizadores en este tipo de reacciones, donde se forman compuestos insaturados, viene dada generalmente por la deposición de compuestos carbonosos o coque sobre la superficie activa del catalizador^{151,257,258}. Concretamente, parece ser que los butenos pueden estar quimisorbidos sobre los POM desactivando el catalizador. Con el fin de lograr una menor desactivación, se llevó a cabo la transformación del 1-butanol a una menor temperatura, ya que con una bajada de la temperatura de reacción sería lógico pensar que la oligomerización de los productos que forma el coque se vería disminuida. En este caso, teniendo en cuenta que a 170°C la selectividad hacia el dibutiléter sigue sin ser muy alta (<10%) y teniendo en cuenta que el salto de temperatura entre 225°C y 170°C parece lo suficientemente amplio como para poder encontrar diferencias en la desactivación, se fijó 170°C como temperatura de reacción para estudiar la posible disminución en la desactivación de los

catalizadores. Es evidente pensar qué al bajar la temperatura, si se pretenden obtener conversiones cercanas a las obtenidas en los estudios previos a 225°C, se ha de aumentar la masa de catalizador empleada en esta secuencia de experimentos. En este caso las condiciones que se han establecido han sido 200 mg de catalizador, 170°C, 0.04 cm³/min de 1-butanol y un flujo de helio de 100 cm³/min a presión atmosférica. Las diferencias más destacables han sido observadas con el uso de catalizadores basados en STA como fase activa, dando lugar a los resultados mostrados en la Figura 4.32-a. En esta figura se representan las desactivaciones de nuestros catalizadores sintetizados a partir del STA a las dos temperaturas estudiadas, 170°C (rosa) y 225°C (verde). Esta figura muestra que a una menor temperatura de reacción únicamente se produce un ligero cambio en la desactivación del material empleado, mientras que con el uso de los catalizadores de TPA estas leves diferencias no son apreciables (Figura 4.32-b). Con la disminución de la temperatura de reacción se pretendía conseguir un cambio

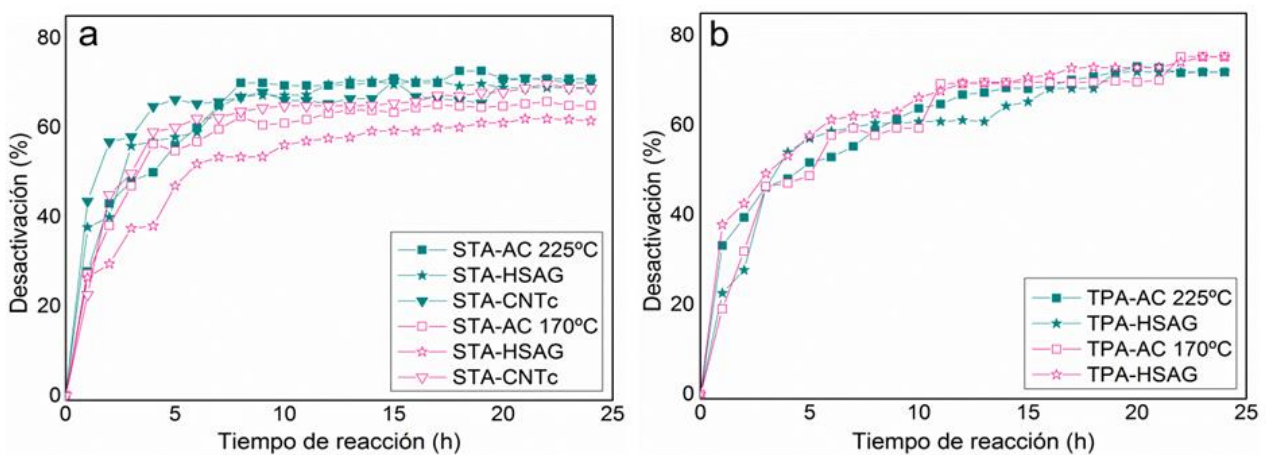


Figura 4. 32 Desactivación en la reacción de deshidratación de 1-butanol de los catalizadores basados en (a) STA y (b)TPA a dos temperaturas: verde 225°C y rosa 170°C, empleando 200 mg de catalizador, 0.04 cm³/min de 1-butanol y presión atmosférica.

relevante en la desactivación, sin embargo como se muestra en la Figura 4.32, los resultados no han sido los esperados. Por tanto, tenemos que asumir que mediante una menor temperatura de reacción no se consigue que la desactivación de los catalizadores basados en POM sea menor.

Este hecho podría atribuirse a que la causa de la pérdida de actividad durante la reacción catalítica sea por una quimisorción de las olefinas insaturadas, productos de la deshidratación del butanol, sobre las especies activas del catalizador y no por cadenas largas de butenos formadas mediante oligomerización, formando coque. Esta conclusión preliminar es coherente además, con los balances de carbono obtenidos, ya que estos son muy cercanos al 100% durante toda la reacción catalítica, lo que demuestra que las especies causantes de la desactivación del catalizador son compuestos de cadena corta. Por lo tanto, la suposición anterior donde se postulaban las cadenas largas o coque como especies desactivantes para esta reacción no parece sostenerse. Teniendo en cuenta este tipo de depósitos de carbón que se adsorben sobre los centros activos, se puede pensar en diversas rutas de regeneración de nuestros catalizadores, ya que nuestras preparativas basadas en POM son unos catalizadores prometedores en la deshidratación monomolecular del butanol, presentando valores de actividades catalíticas superiores a los catalizadores que se estudian en bibliografía o los empleados como referencia (zeolitas)¹⁴⁵⁻¹⁴⁷.

Como primera opción para evitar la desactivación nos propusimos el uso de catalizadores que incorporen una fase metálica hidrogenante, como puede ser el rutenio, bajo una atmósfera de hidrógeno, con el fin de hidrogenar los dobles enlaces de los productos quimisorbidos, teniendo en cuenta que los dobles enlaces generalmente son los responsables de la quimisorción sobre los centros activos (POM)²⁵⁷. Como se ha mostrado en la Figura 4.31, los mejores resultados

catalíticos son obtenidos con los polioxometalatos soportados sobre AC, por tanto, los nuevos catalizadores bifuncionales se sintetizarán impregnando rutenio sobre el POM-AC. El TPA-AC fue el catalizador escogido y con el que se realizaron diversas preparativas incorporando diferentes porcentajes en peso del metal. Inicialmente se usó el TPA-AC con el 15% en peso de POM sobre el carbón activado para depositar un 1% y 0.25% en peso de Ru, dando lugar a dos catalizadores denominados: Ru1-TPA-AC y Ru0.25-TPA-AC. A pesar de no obtener grandes diferencias en los ensayos realizadas a 170°C, se eligió de nuevo esta temperatura de reacción con las mismas condiciones indicadas anteriormente con el fin de partir de un punto de menor desactivación. Este nuevo set de ensayos experimentales dio lugar a conversiones muy bajas, cercanas al 2% y por eso se plantea un aumento de POM soportado. Por tanto, en la siguiente serie de catalizadores sintetizados se incorporó un 50% en peso del TPA y 0.25% o 0.1 % en peso del metal, dando lugar a los siguientes sólidos bifuncionales: Ru0.25-TPA50-AC y Ru0.1-TPA50-AC. Con estos dos nuevos catalizadores se consiguen conversiones más elevadas, cercanas al 30%, por lo que los estudios de reactivación de los catalizadores ya pudieron llevarse a cabo. Debe destacarse que, debido a la incorporación al catalizador de una fase metálica hay que considerar el posible cambio en las selectividades a los productos de interés. Es por tanto importante fijar una relación Ru/POM que produzca selectividades hacia los butenos similares a las obtenidas con los catalizadores monofuncionales. De esta forma se podrá confirmar que la fase metálica únicamente afectaría en la reactivación del catalizador. El catalizador que produce las selectividades deseadas ($\approx 90\%$ de selectividad a butenos) es el que presenta una relación Ru/POM de 2×10^{-3} y por lo tanto el Ru0.1-TPA50-AC. La Figura 4.33 muestra las conversiones y actividades del catalizador bifuncional y monofuncional durante

24h de reacción, donde se observa una clara pérdida de actividad cuando el catalizador posee también una fase metálica (catalizador bifuncional), lo que inicialmente se justificó con el hecho de que las nanopartículas de rutenio se estuviesen depositando sobre los cristales de POM soportado bloqueando o modificando así ciertos centros ácidos. Con el fin de comprobar esta hipótesis, se llevó a cabo la síntesis de un catalizador con las mismas proporciones de POM y Ru, pero invirtiendo el orden de impregnación de las fases activas, es decir primero se deposita el rutenio y seguidamente el TPA dando lugar al catalizador llamado TPA50-Ru0.1-AC. Con el fin de comparar primeramente las actividades catalíticas, la Figura 4.33 muestra las conversiones y actividades frente al tiempo de reacción del catalizador bifuncional impregnado con orden inverso (lila-TPA50-Ru0.1-AC). Desafortunadamente las conversiones y por tanto las actividades catalíticas que presenta el catalizador bifuncional, sintetizado con un orden de

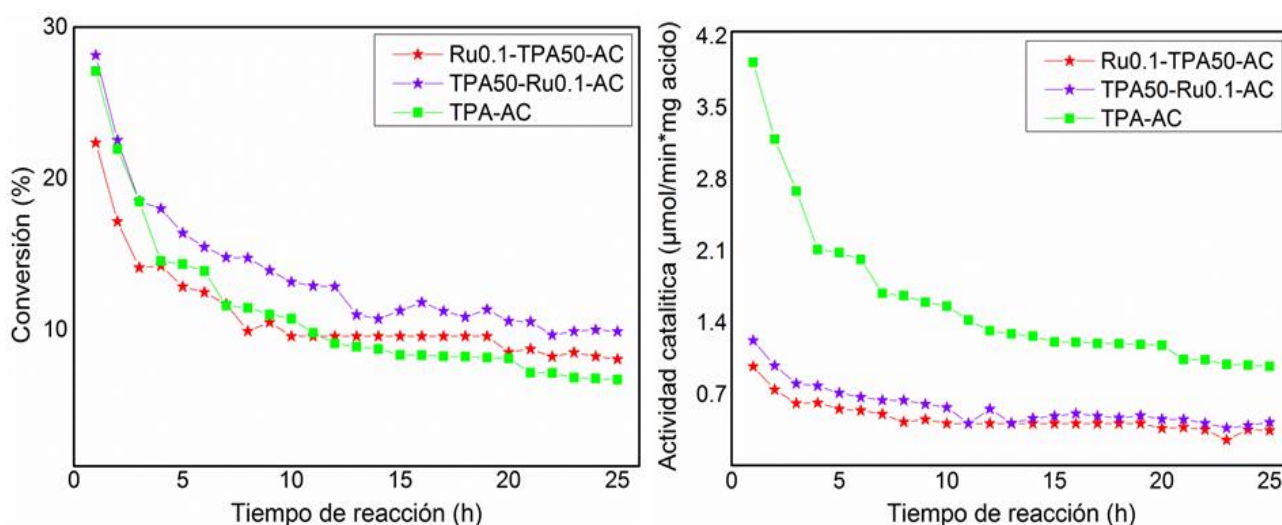


Figura 4. 33 Conversiones y actividades catalíticas frente a tiempo de reacción de los catalizadores bifuncionales (Ru0.1-TPA50-AC y TPA50-Ru0.1-AC) y el monofuncional (TPA-AC), empleando 200 mg de catalizador, 0.04 cm³/min de 1-butanol y presión atmosférica.

impregnación diferente (TPA50-Ru0.1-AC), son muy similares a las obtenidas por el Ru0.1-TPA50-AC (Figura 4.33).

Conviene recordar que la muestra monofuncional de TPA-AC está sintetizada con un 15% en peso del polioxometalato, a diferencia de los catalizadores bifuncionales que contienen un 50% en peso del TPA. Por tanto, la principal conclusión que se puede extraer de esta serie de experimentos es que la fase metálica de Ru (a pesar de la baja proporción en la que se encuentra con respecto al POM) está perjudicando fuertemente la actividad que presenta el POM soportado, y este fenómeno no está relacionado con el orden de la impregnación de las fases activas. Es por ello que otra posible causa de la menor actividad de los materiales bifuncionales es la incorporación del rutenio a la estructura del polioxometalato, ya que la síntesis de polioxometalatos modificados con Ru es llevada a cabo mediante un tratamiento del polioxometalato con cloruro de rutenio (III) hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)²⁵⁹. Por tanto es posible especular con una incorporación del Ru a la estructura del POM en sustitución de un átomo de wolframio, de forma que el rutenio genera el óxido de rutenio (III) y no nanopartículas metálicas, lo que provocaría dos efectos: primero un cambio en la estructura del polioxometalato, y por tanto de sus propiedades ácidas, lo que produciría una disminución en su actividad catalítica y segundo que no se haya generado fase metálica, con lo que no tendríamos propiedades hidrogenantes, con lo que no habría efecto en la posible reactivación del catalizador. La Figura 4.34 muestra la actividad catalítica que produce el catalizador bifuncional (Ru0.1-TPA50-AC) durante la reacción y después de realizarle un tratamiento de regeneración/reducción mediante un flujo constante de 10 cm³/min de H₂ durante 1 hora a 350°C. Se demuestra que esta estrategia de regeneración del catalizador no es adecuada porque

la actividad sigue siendo baja. Por tanto, el tratamiento de regeneración con hidrógeno en presencia de Ru no presenta ninguna ventaja.

En resumen, los resultados mostrados en la Figura 4.34 están en la línea de lo propuesto acerca del estado de oxidación que presenta el rutenio en los catalizadores sintetizados para esta secuencia de experimentos. Como ya se ha indicado, el rutenio no estará en estado de oxidación cero o formando nanopartículas metálicas, sino que presenta enlaces covalentes con los oxígenos del POM dando lugar a óxido de rutenio III²⁵⁹, por lo que esta estrategia de regeneración del catalizador no es adecuada. Con el fin de poder asegurar esta conclusión se realizó otro ensayo usando este mismo catalizador bifuncional. En este caso no se realiza una regeneración posterior a la reacción, sino que se pretende regenerar in-situ el catalizador mediante una coalimentación de H₂ (1 cm³/min) durante la reacción. Desafortunadamente los resultados son similares a los mostrados en la Figura 4.33, por lo que finalmente se reafirma que este método de regeneración no es válido para nuestros catalizadores, ya que el rutenio no es capaz de hidrogenar los dobles enlaces de las especies quimisorbidas sobre la fase activa del catalizador.

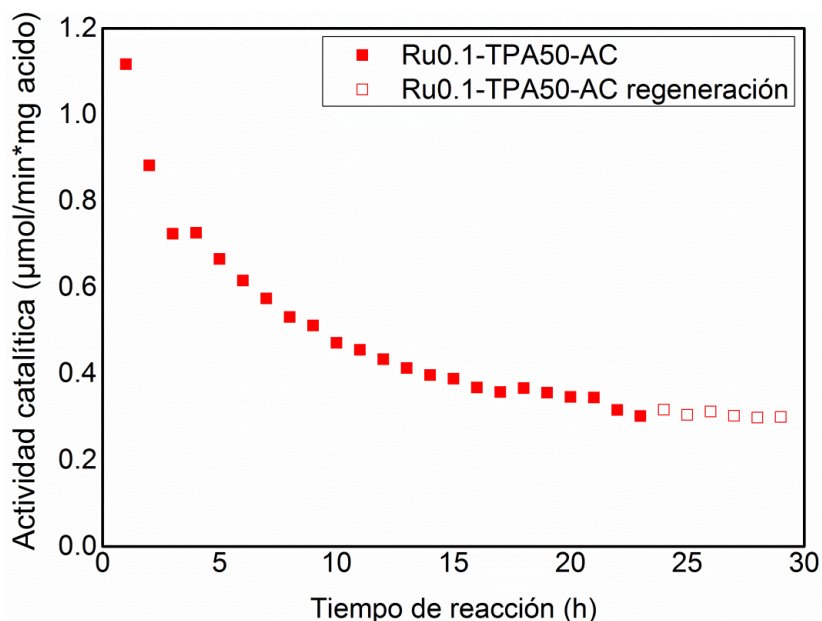


Figura 4. 34 Actividad catalítica del catalizador Ru0.1-TPA50-AC durante 24h de reacción y después del tratamiento de regeneración bajo atmosfera de H₂. Llevándose a cabo las reacciones a 170°C, un flujo de BuOH de 0.04 cm³/min, a presión atmosférica y usando 200 mg de catalizador.

Finalmente se propone un tratamiento a alta temperatura en aire con el fin de regenerar el catalizador mediante la oxidación de las especies quimisorbidas sobre los centros activos. La temperatura mínima que generalmente se emplea para eliminar el coque depositado sobre óxidos metálicos es 350°C²⁶⁰, y teniendo en cuenta que los depósitos formados en esta reacción no parecen ser cadenas poliméricas, esta temperatura debería ser suficiente para poder desorber las moléculas insaturadas quimisorbidas. Por otro lado, hay que tener en cuenta que nuestros soportes son materiales carbonosos, lo cual hace que puedan experimentar procesos de gasificación. Sin embargo, los POM son estables hasta los 500°C, por lo que los tratamientos térmicos de regeneración pueden llegar hasta los 450-500°C (véase sección 4.1.1. del capítulo de resultados y discusión). Entonces la temperatura de tratamiento en aire debería estar determinada por la estabilidad que presenten los soportes bajo esta atmosfera oxidante. Si

prestamos atención a la Figura 4.23, mostrada en la sección de caracterización de estos materiales, tanto el HSAG como el CNTc pueden soportar hasta 350°C en aire sin mostrar pérdidas de peso. Por tanto, teniendo en cuenta que como mínimo se emplean temperaturas de 350°C para desorber el coque y que la mayoría de los materiales²⁶¹ empleados en esta sección pueden tratarse a estas temperaturas sin experimentar pérdidas de peso, las primeras pruebas de regeneración se llevan a cabo empleando un tratamiento térmico en aire a 350°C durante una hora y media.

En concreto se han realizado ensayos de regeneración de los catalizadores POM-HSAG, sobre los sólidos empleados en los test realizados a 225°C, y regenerados a 350°C mediante un suministro constante de 20 cm³/min de aire. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.35. Este gráfico muestra las actividades catalíticas frente al tiempo de reacción para dos catalizadores frescos TPA-HSAG y STA-HSAG y después del tratamiento regenerativo a 350°C. Dicha Figura, permite observar que ambos catalizadores se regeneran eficientemente, aunque sin llegar a recuperar las actividades iniciales totalmente. Por tanto, consideramos demostrado que el tratamiento térmico en aire puede desorber las especies quimisorbidas, posibilitando la realización de ciclos de reacción-regeneración.

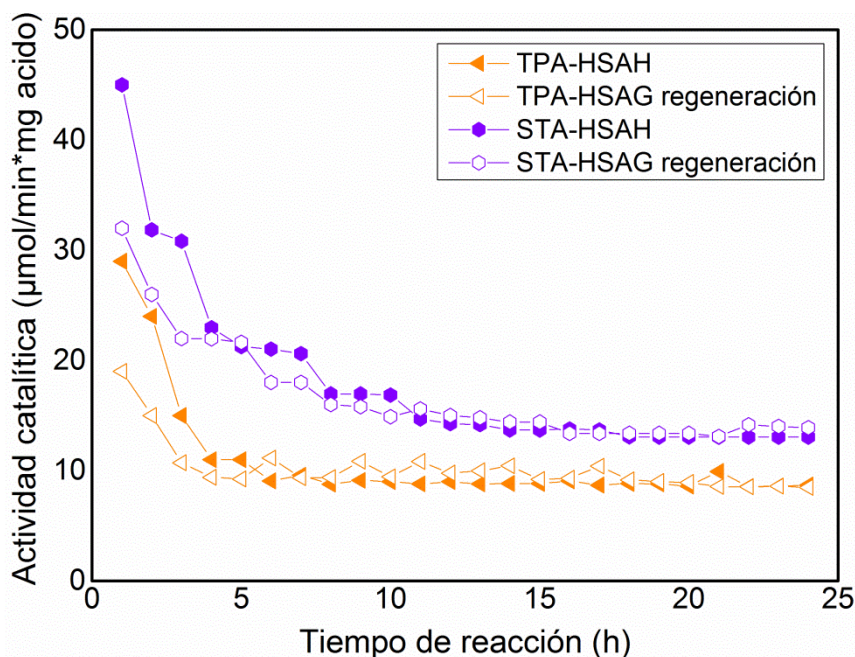


Figura 4.35 Actividades catalíticas del TPA-HSAG (naranja) y del STA-HSAG (lila), con sus respectivas actividades obtenidas después de realizarles el tratamiento regenerativo a 350°C y en aire (símbolos en blanco). Las dos reacciones se han llevado a cabo a 225°C, presión atmosférica

En segundo lugar, se estudió la regeneración del catalizador STA-CNTc, con esta misma metodología, a pesar de su baja actividad en comparación con los soportados en HSAG. En este caso, Figura 4.36, se consigue una recuperación casi total del catalizador STA-CNTc.

Finalmente, los catalizadores más activos en la reacción estudiada, los POM-AC, poseen una dificultad añadida en relación con su regeneración debido a la menor temperatura de gasificación del carbón activo AC (Figura 4.23). Como se ha mencionado en la sección anterior de caracterización, el AC empieza a perder grupos superficiales entre 200 y 250°C, lo que claramente limita la temperatura a aplicar en el proceso de regeneración de este tipo de catalizadores (STA-AC y TPA-AC). Para estos materiales se ha realizado un estudio de regeneración usando diferentes temperaturas para el tratamiento regenerativo, 200°C, 250°C y

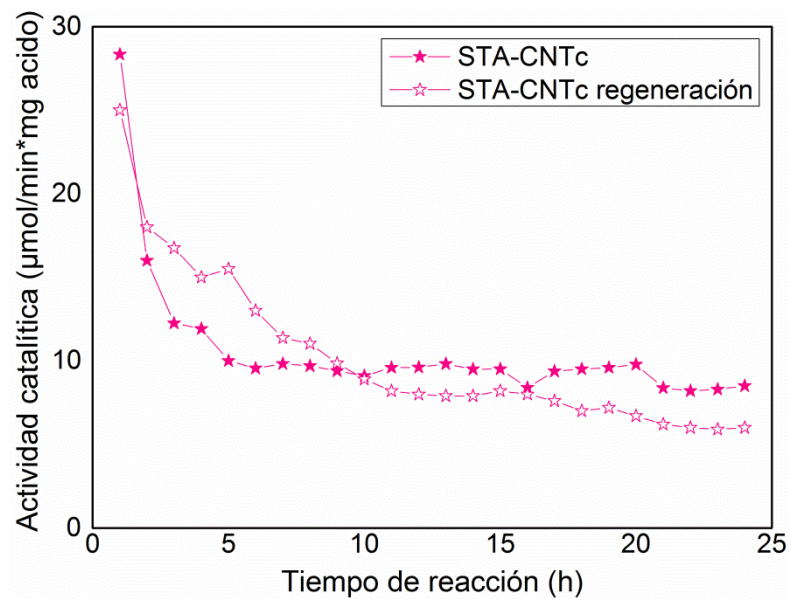


Figura 4. 36 Actividades catalíticas del STA-CNTc (25mg) durante reacción y después del tratamiento de regeneración a 350°C en aire y durante 1 hora y media. Las dos reacciones se han llevado a cabo a 225°C, presión atmosférica, y una velocidad constante de 0.04 cm³/min de BuOH.

350°C. La Figura 4.37 muestra los resultados obtenidos en la reacción de deshidratación del butanol usando el STA-AC fresco y después de los tres tratamientos intermedios. Es evidente de esta figura, que para la muestra STA-AC no es posible conseguir la regeneración siguiendo estos procedimientos. Solamente se podría señalar una leve recuperación de actividad catalítica en el caso del tratamiento en aire a 250°C. Por tanto, desafortunadamente el carbón activado (AC) impide, cuando se usa como soporte, la reactivación de los catalizadores ácidos basados en POMs.

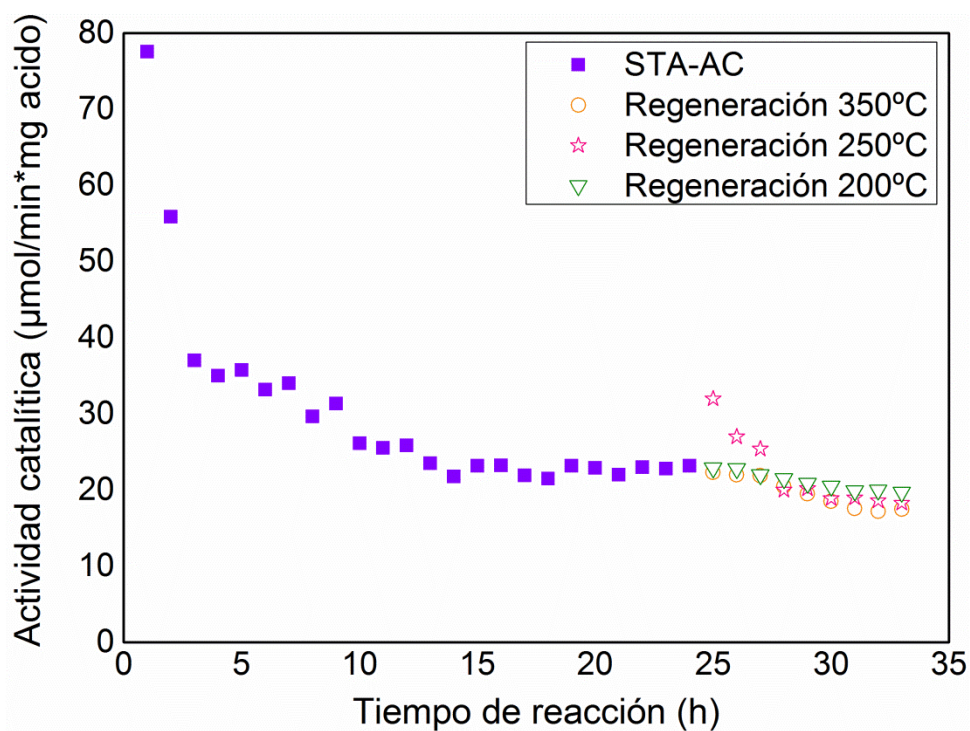


Figura 4. 37 Actividad catalítica frente tiempo de reacción del STA-AC y de la actividad que presenta este mismo catalizador después de tratarlo a tres temperaturas (200, 250 y 300°C), en aire y durante una hora y media. Estas reacciones se han llevado a cabo empleando 25 mg de STA-AC, presión atmosférica y un flujo constante de 0.04 cm^3/min .

CONCLUSIONS

5. CONCLUSIONS

Las conclusiones más relevantes que se han extraído de la presente tesis doctoral se presentan en tres bloques.

5.1 En primer lugar, se detallan las principales conclusiones a cerca de la reacción de deshidratación de la fructosa:

- Hemos establecido, en relación con la actividad catalítica producida por nuestros nuevos catalizadores sintetizados utilizando polioxometalatos (POM), que a temperaturas de reacción moderadas (140°C) y utilizando etanol como disolvente en lugar de agua, se pueden obtener altos valores de rendimiento hacia los productos deseados (EMF) en la deshidratación de la fructosa.
- Considerando los resultados de caracterización hemos postulado que tiene lugar un anclaje de los cristalitas de POM a los planos basales del grafito, lo que hace que estos sólidos sean bastante estables en disolución y no lixivien. Además, como consecuencia de estas interacciones, los cristalitas de POM resultantes tienen dimensiones nanométricas.

- El estudio sistemático de los catalizadores en la reacción de deshidratación de la fructosa demuestra que los rendimientos a productos de interés dependen tanto del soporte de carbón seleccionado como del componente activo (POM). Así se demostró que de entre los dos POM estudiados, STA y TPA, el STA es más adecuado para la transformación de la fructosa. Además, en cuanto a los dos soportes carbonosos (AC y HSAG) estudiados, se evidenció que el balance de carbono es peor en el caso del carbón activado, probablemente debido a una mayor acumulación de depósitos de carbono durante la reacción sobre este soporte.

- El mejor catalizador en términos de rendimiento hacia los productos deseados en esta reacción, etoximetilfurfural (EMF) y etil levulinato (ELA), utilizando etanol como disolvente resulta ser el STA-HSAG. Además, comparando las propiedades catalíticas de STA-HSAG con las de una resina ácida comercial tomada como referencia, Amberlita 15, se observa que nuestro mejor catalizador STA-HSAG tiene una actividad y selectividad superiores hacia a los productos deseados.

- La generación de subproductos no deseados, tipo ácidos húmicos, es detectada en los balances de carbono obtenidos en reacción, y provoca una desactivación de los materiales catalíticos en el sentido de que no pueden ser reutilizados. De hecho, la regeneración del catalizador más selectivo y activo, el STA-HSAG, se ha podido lograr mediante un tratamiento de lavado con disolventes orgánicos, con el cual se eliminan estos subproductos fuertemente adsorbidos. Sin embargo, la resina ácida (Amb-15) no se puede regenerar, ni por tratamiento térmico ni por lavado con disolventes orgánicos.

5.2 El segundo bloque de conclusiones está relacionado con la reacción catalizada de hidrogenación/hidrogenólisis de diferentes azúcares. En esta parte se extraen conclusiones relevantes sobre dos aspectos diferentes, por una parte, acerca de la actividad obtenida con los catalizadores estudiados. Y por otra sobre las posibles vías de reacción que siguen los polisacáridos (sacarosa, glucosa y fructosa) para dar lugar a la obtención del producto de interés (PDO). Este segundo grupo de resultados de reacción ha generado las siguientes conclusiones:

- Con el uso de catalizadores monofuncionales, STA-AC o Ru-AC, no se alcanza ninguno de los compuestos de interés en la transformación catalítica de la sacarosa. Por el contrario, con un nuevo catalizador bifuncional sintetizado, que contiene un 15% en peso de STA y 2% en peso de Ru soportados en carbón activado (Ru-STA-AC), se consigue un alto rendimiento hacia el compuesto de interés (1,2-PDO). Por lo tanto, la combinación de ambas funcionalidades (ácida y metálica) es obligatoria para la transformación de la sacarosa en 1,2-PDO a relativamente bajas temperaturas de reacción.
- Debido a la baja reactividad de la glucosa en las condiciones estudiadas, los mejores resultados, en términos de actividad catalítica, se logran cuando la fructosa es el reactivo y con el catalizador bifuncional Ru-STA-AC, lo que conduce a un 48% de rendimiento y un 50% de selectividad a 1,2-PDO, evidentemente superando los resultados de la transformación de sacarosa (mezcla de fructosa y glucosa).

- Usando fructosa como reactivo, se puede extraer otra conclusión relevante, ya que cuando la reacción catalítica se realiza con una mezcla física de los dos catalizadores monofuncionales (Ru-AC + STA-AC), y se compara con los resultados de Ru-STA-AC, se observa una disminución evidente del rendimiento hacia PDO. De ello se deduce que la presencia conjunta a escala nanométrica de las dos especies activas es necesaria, y que probablemente estas interacciones se alcanzan gracias a la acción del soporte carbón activado empleado. El carácter inerte de este material carbonoso favorece las interacciones débiles con los cristales de polioxometalato y con las partículas de Ru, dando lugar a interacciones más fuertes entre las dos fases activas (POM y Ru).
- Con el catalizador bifuncional, Ru-STA-AC, la transformación de fructosa sigue una ruta directa para producir PDO, ya que no se observa la presencia de manitol como producto intermediario. El glicerol tampoco es un compuesto intermedio en la síntesis del PDO ya que tanto glicerol como PDO aparecen de forma simultánea. Bajo nuestras condiciones de reacción, el glicerol generado no se reabsorbe sobre la superficie del catalizador para llevarse a cabo la posterior deshidratación a PDO. Por tanto, la síntesis del glicerol compite con la del compuesto de interés, PDO.

5.3 Finalmente, como tercer bloque de conclusiones exponemos las derivadas de la deshidratación catalizada del 1-butanol. Estas son:

- La deshidratación del butanol es una reacción química muy sensible a la temperatura, observándose claros cambios hacia las selectividades a los distintos productos, al cambiar la temperatura de reacción. A temperaturas bajas se favorece la deshidratación intermolecular dando lugar a la síntesis del dibutil éter, mientras que a partir de 170°C, la selectividad cambia drásticamente hacia la producción de los compuestos insaturados obtenidos mediante la deshidratación intramolecular. Finalmente se concluye que la temperatura óptima para nuestro estudio sistemático es 225°C.
- La mayoría de los nuevos catalizadores sintetizados, basados en polioxometalatos (POM) soportados en diferentes materiales carbonosos, producen actividades catalíticas para la transformación del butanol superiores a las que presentan las zeolitas comerciales.
- La comparación de los rendimientos catalíticos obtenidos con nuestros catalizadores nos permite concluir que existe un claro efecto del soporte empleado. Así el orden de actividad de los POM depende del soporte y sigue el orden: AC>HSAG>>CNTc>CNT-n.

- El estudio de los dos diferentes polioxometalatos (STA Vs TPA) soportados no indica diferencias relevantes en cuanto a sus actividades catalíticas, a pesar de que el STA presenta una mayor cantidad de sitios ácidos si consideramos las medidas realizadas con la reacción test de isomerización de isomerización del 3,3-dimetil-1-buteno.
- Los catalizadores basados en POM sobre materiales de carbono presentan fuertes desactivaciones durante la reacción catalítica debido a la quimisorción de moléculas de cadena corta sobre los centros activos del material. Ni la estrategia de realizar la reacción a temperaturas inferiores (en el rango de 170°C a 230°C), ni el introducir funciones metálicas en los catalizadores, que pudiesen hidrogenar los dobles enlaces de las moléculas quimisorbidas, producen cambios significativos en la desactivación de los catalizadores estudiados.
- Por otra parte, los catalizadores basados en HSAG y CNTc se pueden regenerar para ser reutilizados mediante un tratamiento térmico sencillo a 350°C en corriente de aire. Con ello se consiguen desorber los compuestos de cadena corta quimisorbidos sobre los POM. Por el contrario, los catalizadores soportados en AC no pueden regenerarse debido a la más baja estabilidad en aire de este material.

5.1. Conclusions

The relevant conclusions extracted from this doctoral thesis has been organized in three sections.

5.1.1 Firstly, the main conclusions about the catalytic fructose dehydration are presented:

- We have established, in relation to the catalytic activity obtained with the catalysts synthesized using POM over carbonaceous materials, that at moderate reaction temperature (140°C) and using ethanol as solvent, instead of water, increased values of yield to desirable products (EMF) can be obtained in the dehydration of fructose.

- Through results obtained by characterization techniques, we can postulate that the anchoring of POM to basal planes of graphite crystallites takes place, as a result these solids are quite stable against lixiviation. Also, as consequence of these interactions the resulting POM crystallites are rather low in dimensions (nanometric scale).

- The systematic study of these catalytic materials in fructose transformation reaction reveals that product yields depend on the selected carbon support and on the POM active component. So it has been concluded that between the two studied POMs, STA and TPA, STA is more suitable for the fructose conversion to desirable final products. Furthermore, the comparison of two carbonaceous supports (AC and HSAG) evidenced that carbon balances in reaction are worse in the case of activated carbon due to higher accumulation of carbon deposits during reaction on this support.
- The STA-HSAG has been the best catalyst in terms of yield to valuable products, ethoxymethylfurfural (EMF) and ethyl levulinate (ELA), using ethanol as solvent. Comparison of STA-HSAG catalytic properties with those of an acidic resin, Amberlyst 15, reveals that our improved STA-HSAG catalyst is superior in terms of activity and yields to desired products.
- The generation of undesirable sub-products, humic acids, is unequivocal since it can be detected firstly by the loss of reaction carbon balances, and causes severe deactivation of the catalytic materials. In fact, regeneration of this more selective and active catalyst, STA-HSAG sample, can be achieved by washing treatments with organic solvents to remove strongly adsorbed sub-products. In addition, acid resin cannot be regenerated, either by thermal treatment or by washing with organic solvents.

5.1.2. The second section of conclusions is in relation to the catalytic hydrogenation/hydrogenolysis reaction of sugars. Here we report some relevant conclusions about two different aspects, for one hand the evaluation of catalytic activity of our catalysts. And for the other hand, the possible path ways followed by polysaccharides (sucrose, glucose and fructose) to produce target product (PDO) have also been examined. This second part has generated the conclusions exposed below:

- Using monofunctional catalysts, STA-AC or Ru-AC, none of interest compounds are reached in the catalytic transformation of sucrose. On the contrary, the use of a new bifunctional material synthesized with 15 wt % of POM and 2 wt % of Ru supported on activated carbon (Ru-STA-AC) leads to high yield and selectivity of interest compound (1,2-PDO). Thus, combination of both functionalities (acidic and metallic) is compulsory for the sucrose transformation to 1,2-PDO at low reaction temperature.
- Due to the low reactivity of glucose under the studied conditions, the best results in terms of catalytic activity, are achieved starting from fructose as reactant and with Ru-STA-AC catalyst, leading to 48% of yield and 50% of selectivity to 1,2-PDO, evidently overcoming the sucrose transformation results.

- Using fructose as reactant, other relevant conclusion can be extracted, since when the catalytic reaction is carried out with a physical mixture of two monofunctional catalysts (Ru-AC + STA-AC), an evident decrease of conversion and PDO yield is observed in comparison to the results achieved with bifunctional material. Therefore, a nanometric arrangement between active species is necessary, and these interactions are probably reached thanks to the activated carbon properties. The inert character of this carbonaceous material favors weak interactions with polyoxometalates and Ru nanoparticles, thus favoring stronger interactions between the two active phases.
- Using the best bifunctional catalyst, Ru-STA-AC, fructose transformation follows a direct route to produce PDO due to the absence of mannitol as intermediary product in the course of reaction. Glycerol is not an intermediate compound of the PDO synthesis since glycerol and PDO appear simultaneously. Under our reaction conditions, the generated glycerol is not readsorbed over catalyst surface to follow the subsequent dehydration reaction towards PDO. Therefore, synthesis of glycerol competes with that of the PDO.

5.1.3. Finally, in the third section of conclusions, the principal conclusions extracted from the 1-butanol dehydration results are exposed:

- Butanol dehydration reaction is thermosensitive, since clear changes of products selectivity can be observed when the reaction temperature is modified. At low temperatures the intermolecular dehydration is favored toward dibutyl ether synthesis, while above 170°C the selectivity changes to butenes production by intramolecular dehydration. So, finally we conclude that the optimum temperature to the systematic study is 225°C.
- All of our new synthesized catalysts, where polyoxometalates are supported over different carbonaceous materials, produce higher activities in butanol transformation than the reference materials, the commercial zeolites.
- Comparison of the catalytic yields of tested POM materials, permit conclude that exists a clear support effect. Thus, the order of POM activities depends of the support employed and follows the next order: AC>HSAG>>CNTc>CNT-n.
- The study of different supported polioxometalates (STA vs TPA) does not indicate relevant changes in the catalytic activity, in spite of the higher number of acid sites of STA considering the measurements obtained by isomerization of 3,3-dimethyl-1-butene.

- The supported POM based catalysts experience heavy deactivations during the dehydration reaction due to chemisorption of short molecules over the active centers. Both strategies, the diminution of reaction temperature from 225°C to 170°C and the introduction of a metallic phase over the catalyst surface to hydrogenate the double bonds of chemisorbed molecules, are inefficient to reactivate the studied catalytic materials after reaction.
- Finally, the catalysts synthesized using HSAG or CNTc as support can be regenerated by a thermal treatment at 350°C under continue air flow. Using this reactivation strategy, the desorption of chemisorbed molecules over POM is attained. Contrarily, the AC supported catalysts can not be reactivated using this thermal treatment due to its low thermal stability under air.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- ¹ CEPSA, Cepsa Energy Outlook 2030, (2017).
- ² R.A. Spanevello, A.G. Suárez, Fuentes alternativas de materia prima, *Educ. Química*. 24 (2013) 124-131.
- ³ D.J. Roddy, Biomass in a petrochemical world, (2012).
- ⁴ N. Montes-Valencia, La Industria Química: Importancia y Retos, *Lámpsakos*. 0 (2015) 72-85.
- ⁵ F.H. Isikgor, C.R. Becer, Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers, *Polym. Chem.* 6 (2015) 4497-4559.
- ⁶ X. Wen, Industrial pollution, 1 147-170.
- ⁷ D.C. Elliot, Biomass, chemicals from. *Encyclopedia of energy*. 1 (2014) 163-174.
- ⁸ A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
- ⁹ A. Yamaguchi, O. Sato, N. Mimura, M. Shirai, Catalytic production of sugar alcohols from lignocellulosic biomass, *Catal. Today*. 265 (2016) 199-202.
- ¹⁰ P. Gallezot, Conversion of biomass to selected chemical products, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1538-1558.
- ¹¹ J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 7164-7183.
- ¹² L.T. Mika, E. Cséfalvay, Á. Németh, Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability, *Chem. Rev.* 118 (2018) 505-613.

- ¹³ L. Filiciotto, R. Luque, Biomass Promises: A Bumpy Road to a Renewable Economy, *Curr. Green Chem.* 5 (2018) 47-59.
- ¹⁴ M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels, *Green Chem.* 16 (2014) 516-547.
- ¹⁵ W. Smith, Mapping the development of UK biorefinery complexes, Tamutech Consultancy, (2007) 1-80.
- ¹⁶ R.J. van Putten, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. de Vries, Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources, *Chem. Rev.* 113 (2013) 1499-1597.
- ¹⁷ BP, BP Energy Outlook, (2018) 1-125.
- ¹⁸ F. Cherubini, A.H. Strømman, Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 5 (2011) 548-561.
- ¹⁹ M. Venkateshwar, M. Srijana, G. Reddy, An economic approach for L - (+) lactic acid fermentation by *Lactobacillus amylophilus* GV6 using inexpensive carbon and nitrogen sources, *103* (2007) 372-380.
- ²⁰ J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 83-99.
- ²¹ C. Len, F. Delbecq, Y. Wang, A. Muralidhara, K. El Ouardi, G. Marlair, Hydrolysis of hemicellulose and derivatives – A review of recent advances in the production of furfural, *Front. Chem.* 6 (2018) 1-29.
- ²² D.J. Drury, Formic acid, *Phys. Propert.*, 27 (1856) 1-7.

- ²³ G.P. Ródenas y Magaña, Tratado de Química Orgánica General y Aplicada, Moya y Plaza editores, Segunda edición Tomo I (1879) 279.
- ²⁴ J.A. Barnett, A history of research on yeasts 2: Louis Pasteur and his contemporaries 1850-1880, *16* (2000) 755-771.
- ²⁵ P. Berche, Louis Pasteur, from crystals of life to vaccination, *Clin. Microbiol. Infect.* **18** (2012) 1-6.
- ²⁶ N. García, (3-10-18), Las levaduras y el etanol: bebidas, combustibles y un poco de historia, *Argenbio*, <http://www.argenbio.org/index.php?action=novedades¬e=181>.
- ²⁷ C. Diana, Vinagre de frutas, (1998) 1-38.
- ²⁸ Florida State College at Jacksonville, Saponification: The preparation of Soap Few, (2009) 3-6.
- ²⁹ J.J. Berzelius, segunda edición francesa traducida por Rafael Saez y Palacios y Carlos Ferrari y Scardini, Tratado de Química Mineral, Vegetal y Animal, Tomos 11-12 (1850) 94.
- ³⁰ J. A. Babor, J. Ibarz, Química General Moderna, Manuel Marín y Cia, **8** (1935) 911.
- ³¹ B. Agarwal, K. Kailasam, R.S. Sangwan, S. Elumalai, Traversing the history of solid catalysts for heterogeneous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrate sugars: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **82** (2018) 2408-2425.
- ³² M. Almohalla, I. Rodríguez-Ramos, L.S. Ribeiro, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, A. Guerrero-Ruiz, Cooperative action of heteropolyacids and carbon supported Ru catalysts for the conversion of cellulose, *Catal. Today.* **301** (2018) 65-71.

- ³³ W.T. Ralston, W.C. Liu, S. Alayoglu, G. Melaet, Bimetallic Cobalt Nanoparticles (Co–M): Synthesis, Characterization, and Application in the Fischer–Tropsch Process, *Top. Catal.* 61 (2018) 1002-1015.
- ³⁴ E. Nowicka, M. Sankar, Designing Pd-based supported bimetallic catalysts for environmental applications, *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* 19 (2018) 5-20.
- ³⁵ W. Zhao, W. Wu, H. Li, C. Fang, T. Yang, Z. Wang, C. He, S. Yang, Quantitative synthesis of 2,5-bis(hydroxymethyl)furan from biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural and sugars over reusable solid catalysts at low temperatures, *Fuel.* 217 (2018) 365-369.
- ³⁶ H. Hattori, Heterogeneous Basic Catalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 537-558.
- ³⁷ K. Tanabe, W.F. Hölderich, Industrial application of solid acid-base catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 181 (1999) 399-434.
- ³⁸ M. Ahmed, G. Xinxin, A review of metal oxynitrides for photocatalysis, *Inorg. Chem. Front.* 3 (2016) 578-590.
- ³⁹ J. H. Clark, J.H. Clark, Green chemistry: challenges and opportunities, *Green Chem.* 1 (1999) 1-8.
- ⁴⁰ E.S. Beach, Z. Cui, P.T. Anastas, Green Chemistry: A design framework for sustainability, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1038-1049.
- ⁴¹ J.H. Clark, Solid Acids for Green Chemistry, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 791-797.
- ⁴² J. Jae, G.A. Tompsett, A.J. Foster, K.D. Hammond, S.M. Auerbach, R.F. Lobo, G.W. Huber, Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion, *J. Catal.* 279 (2011) 257-268.

- ⁴³ M. John, K. Alexopoulos, M.-F. Reyniers, G.B. Marin, Effect of zeolite confinement on the conversion of 1-butanol to butene isomers: mechanistic insights from DFT based microkinetic modelling, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 2978-2997.
- ⁴⁴ J. Cui, J. Tan, T. Deng, X. Cui, Y. Zhu, Y. Li, Conversion of carbohydrates to furfural via selective cleavage of the carbon–carbon bond: the cooperative effects of zeolite and solvent, *Green Chem.* 18 (2016) 1619-1624.
- ⁴⁵ B.C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley (1992).
- ⁴⁶ B.C. Gates, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH (2008) 278-285.
- ⁴⁷ B.M. Antunes, A.E. Rodrigues, Z. Lin, I. Portugal, C.M. Silva, Alkenes oligomerization with resin catalysts, *Fuel Process. Technol.* 138 (2015) 86-99.
- ⁴⁸ I. V. Kozhevnikov, Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171-198.
- ⁴⁹ W. Deng, Q. Zhang, Y. Wang, Polyoxometalates as efficient catalysts for transformations of cellulose into platform chemicals, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 9817-9831.
- ⁵⁰ J.L. Cheong, Y. Shao, S.J.R. Tan, X. Li, Y. Zhang, S.S. Lee, Highly Active and Selective Zr/MCF Catalyst for Production of 1,3-Butadiene from Ethanol in a Dual Fixed Bed Reactor System, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 4887-4894.
- ⁵¹ I. Murillo Leo, M. López Granados, J.L.G. Fierro, R. Mariscal, Selective conversion of sorbitol to glycols and stability of nickel-ruthenium supported on calcium hydroxide catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 185 (2016) 141-149.

- ⁵² F. Zaccheria, N. Ravasio, R. Psaro, A. Fusi, Synthetic scope of alcohol transfer dehydrogenation catalyzed by Cu/Al₂O₃: A new metallic catalyst with unusual selectivity, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 6426-6431.
- ⁵³ J. Wu, G. Gao, P. Sun, X. Long, F. Li, Synergetic Catalysis of Bimetallic CuCo Nanocomposites for Selective Hydrogenation of Bioderived Esters, *ACS Catal.* 7 (2017) 7890-7901.
- ⁵⁴ F. Kallmeier, B. Dudzic, T. Irrgang, R. Kempe, Manganese-Catalyzed Sustainable Synthesis of Pyrroles from Alcohols and Amino Alcohols, *Angew.Chem. Int.Ed.* 56 (2017) 7261-7265.
- ⁵⁵ F. Kallmeier, R. Kempe, Manganese Complexes for (De)Hydrogenation Catalysis: A Comparison to Cobalt and Iron Catalysts, *Angew.Chem. Int.Ed.* 57 (2018) 46-60.
- ⁵⁶ G.A. Filonenko, R. van Putten, E.J.M. Hensen, E.A. Pidko, Catalytic (de)hydrogenation promoted by non-precious metals – Co, Fe and Mn: recent advances in an emerging field, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 1459-1483.
- ⁵⁷ J. Liu, Z. Wang, X. Yan, P. Jian, Metallic cobalt nanoparticles imbedded into ordered mesoporous carbon: A non-precious metal catalyst with excellent hydrogenation performance, *J. Colloid Interface Sci.* 505 (2017) 789-795.
- ⁵⁸ H. Valdés, M.A. García-Eleno, D. Canseco-Gonzalez, D. Morales-Morales, Recent Advances in Catalysis with Transition-Metal Pincer Compounds, *ChemCatChem.* 10 (2018) 3136-3172.
- ⁵⁹ R.A. Bourne, J.G. Stevens, J. Ke, M. Poliakoff, Maximising opportunities in supercritical chemistry: The continuous conversion of levulinic acid to γ -valerolactone in CO₂, *Chem. Commun.* 2 (2007) 4632-4634.

- ⁶⁰ I.T. Horváth, H. Mehdi, V. Fábos, L. Boda, L.T. Mika, γ -Valerolactone-a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals, *Green Chem.* 10 (2008) 238-242.
- ⁶¹ K. Yan, Y. Yang, J. Chai, Y. Lu, Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals, *Appl. Catal. B Environ.* 179 (2015) 292-304.
- ⁶² Z. Yan, L. Lin, S. Liu, Synthesis of gamma -Valerolactone by Hydrogenation of Biomass-derived Levulinic Acid over Ru/C Catalyst, *Energy & Fuels.* 23 (2009) 3853-3858.
- ⁶³ B.J. Liaw, S.J. Chiang, S.W. Chen, Y.Z. Chen, Preparation and catalysis of amorphous CoNiB and polymer-stabilized CoNiB catalysts for hydrogenation of unsaturated aldehydes, *Appl. Catal. A Gen.* 346 (2008) 179-188.
- ⁶⁴ Y. Wang, P. Prinsen, K.S. Triantafyllidis, S.A. Karakoulia, P.N. Trikalitis, A. Yepez, C. Len, R. Luque, Comparative Study of Supported Monometallic Catalysts in the Liquid-Phase Hydrogenation of Furfural: Batch Versus Continuous Flow, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 9831-9844.
- ⁶⁵ J. Kijeński, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikolajska, Platinum deposited on monolayer supports in selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Appl. Catal. A Gen.* 233 (2002) 171-182.
- ⁶⁶ H. Li, H. Luo, L. Zhuang, W. Dai, M. Qiao, Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over the Fe-promoted Ni-B amorphous alloy catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 203 (2003) 267-275.
- ⁶⁷ E. Lam, J.H.T. Luong, Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals, *ACS Catal.* 4 (2014) 3393-3410.

- ⁶⁸ S.C. Qi, X.Y. Wei, Z.M. Zong, Y.K. Wang, Application of supported metallic catalysts in catalytic hydrogenation of arenes, *RSC Adv.* 3 (2013) 14219-14232.
- ⁶⁹ G.M. Lari, R. García-Muelas, C. Mondelli, N. López, J. Pérez-Ramírez, Glycerol oxidehydration to pyruvaldehyde over silver-based catalysts for improved lactic acid production, *Green Chem.* 18 (2016) 4682-4692.
- ⁷⁰ M. Kåldström, N. Kumar, D.Y. Murzin, Valorization of cellulose over metal supported mesoporous materials, *Catal. Today.* 167 (2011) 91-95.
- ⁷¹ P.A. Lazaridis, S.A. Karakoulia, C. Teodorescu, N. Apostol, D. Macovei, A. Panteli, A. Delimitis, S.M. Coman, V.I. Parvulescu, K.S. Triantafyllidis, High hexitols selectivity in cellulose hydrolytic hydrogenation over platinum (Pt) vs. ruthenium (Ru) catalysts supported on micro/mesoporous carbon, *Appl. Catal. B Environ.* 214 (2017) 1-14.
- ⁷² Z. Wang, H. Zhang, L. Chen, S. Miao, S. Wu, X. Hao, W. Zhang, M. Jia, Interfacial Synergy of PtPd Nanoparticles Dispersed on Amine-Modified ZrSBA-15 in Catalytic Dehydrogenation of Ammonia Borane and Reduction of p -Nitrophenol, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 12975-12983.
- ⁷³ A. Murugadoss, K. Okumura, H. Sakurai, Bimetallic AuPd nanocluster catalysts with controlled atomic gold distribution for oxidative dehydrogenation of tetralin, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 26776-26783.
- ⁷⁴ A. Deneyer, T. Ennaert, B.F. Sels, Straightforward sustainability assessment of sugar-derived molecules from first-generation biomass, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 10 (2018) 11-20.
- ⁷⁵ R. Rinaldi, F. Schüth, Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes, *ChemSusChem.* 2 (2009) 1096-1107.

- ⁷⁶ J.C. Serrano-Ruiz, R. Luque, A. Sepúlveda-Escribano, Transformations of biomass-derived platform molecules: From high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 5266-5281.
- ⁷⁷ S. Li, W. Deng, S. Wang, P. Wang, D. An, Y. Li, Q. Zhang, Y. Wang, Catalytic Transformation of Cellulose and Its Derivatives into Functionalized Organic Acids, *Chemsuschem*, 11 (2018) 1995-2028.
- ⁷⁸ M.B. Fusaro, V. Chagnault, D. Postel, Reactivity of d-fructose and d-xylose in acidic media in homogeneous phases, *Carbohydr. Res.* 409 (2015) 9-19.
- ⁷⁹ W. Deng, P. Wang, B. Wang, Y. Wang, L. Yan, Y. Li, Q. Zhang, Z. Cao, Y. Wang, Transformation of cellulose and related carbohydrates into lactic acid with bifunctional Al(III)-Sn(II) catalysts, *Green Chem.* 20 (2018) 735-744.
- ⁸⁰ M. Wang, J. Ma, H. Liu, N. Luo, Z. Zhao, F. Wang, Sustainable Productions of Organic Acids and Their Derivatives from Biomass via Selective Oxidative Cleavage of C-C Bond, *ACS Catal.* 8 (2018) 2129-2165.
- ⁸¹ J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited, *Green Chem.* 12 (2010) 539-554.
- ⁸² S. Wang, H. Lin, J. Chen, Y. Zhao, B. Ru, K. Qiu, J. Zhou, Conversion of carbohydrates into 5- hydroxymethylfurfural in an advanced single-phase reaction system consisting of water and 1,2- dimethoxyethane, *RSC Adv.* 5 (2015) 84014-84021.
- ⁸³ X. Hu, C.Z. Li, Levulinic esters from the acid-catalysed reactions of sugars and alcohols as part of a bio-refiner, *Green Chem.*, 13 (2011) 1676-1679.

- ⁸⁴ D. Ding, J. Wang, J. Xi, X. Liu, G. Lu, Y. Wang, High-yield production of levulinic acid from cellulose and its upgrading to γ -valerolactone, *Green Chem.*, 16 (2014) 3846-3853.
- ⁸⁵ S.K.R. Patil, J. Heltzel, C.R.F. Lund, Comparison of Structural Features of Humins Formed Catalytically from Glucose, Fructose, and 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde, *Energy Fuels*, 26 (2012) 5281-5293.
- ⁸⁶ A. Herbst, C. Janiak, MOF catalysts in biomass upgrading towards value-added fine chemicals, *CrystEngComm*. 19 (2017) 4092-4117
- ⁸⁷ R.L. de Souza, H. Yu, F. Rataboul, N. Essayem, 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Production from Hexoses: Limits of Heterogeneous Catalysis in Hydrothermal Conditions and Potential of Concentrated Aqueous Organic Acids as Reactive Solvent System, *Challenges*. 3 (2012) 212-232.
- ⁸⁸ I.K.M. Yu, D.C.W. Tsang, Conversion of biomass to hydroxymethylfurfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms, *Bioresour. Technol.* 238 (2017) 716-732.
- ⁸⁹ J.N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J.A. Dumesic, Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides, *Green Chem.* 9 (2007) 342-350.
- ⁹⁰ M.A. Schwegler, P. Vinke, M. van der Eijk, H. van Bekkum, Activated carbon as a support for heteropolyanion catalysts, *Appl. Catal. A, Gen.* 80 (1992) 41-57.
- ⁹¹ D.E. Resasco, S. Sitthisa, J. Faria, T. Prasomsri, M.P. Ruiz, Furfurals as chemical platform for biofuels production, *Research signpost*, 661 (2011) 1-33.
- ⁹² B.F.M. Kuster, H.M.G. Temmink, The influence of pH and weak-acid anions on the dehydration of d-fructose, *Carbohydr. Res.* 54 (1977) 185-191.

- ⁹³ B.F.M. Kuster, H. S. van der Baan, The influence of the initial and catalyst concentrations on the dehydration of d-fructose, *Carbohydr. Res.* 54 (1977) 165-176.
- ⁹⁴ B.F.M. Kuster, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture, *Starch /Stärke*, 42 (1990) 314-321.
- ⁹⁵ M.L. Mednick, The Acid-Base-Catalyzed Conversion of Aldohexose into 5-(Hydroxymethyl)-2-furfural, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 398-403.
- ⁹⁶ G. Papers, Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethyl-furfural and its derivatives, *Arkivoc.* 2001 (2005) 17-54.
- ⁹⁷ X. Tong, M. Li, N. Yan, Y. Ma, P.J. Dyson, Y. Li, Defunctionalization of fructose and sucrose: Iron-catalyzed production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose and sucrose, *Catal. Today.* 175 (2011) 524-527.
- ⁹⁸ Y. Wang, G. Ding, X. Yang, H. Zheng, Y. Zhu, Y. Li, Selectively convert fructose to furfural or hydroxymethylfurfural on Beta zeolite: The manipulation of solvent effects, *Appl. Catal. B Environ.* 235 (2018) 150-157.
- ⁹⁹ X. Xiang, J. Cui, G. Ding, H. Zheng, Y. Zhu, Y. Li, One-Step Continuous Conversion of Fructose to 2,5-Dihydroxymethylfuran and 2,5-Dimethylfuran, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 4506-4510
- ¹⁰⁰ P. Bhanja, A. Bhaumik, Porous nanomaterials as green catalyst for the conversion of biomass to bioenergy, *Fuel.* 185 (2016) 432-441.
- ¹⁰¹ M. Wang, Y. Xia, L. Zhao, C. Song, L. Peng, X. Guo, N. Xue, W. Ding, Remarkable acceleration of the fructose dehydration over the adjacent brønsted acid sites contained in an MFI-type zeolite channel, *J. Catal.* 319 (2014) 150-154.

- ¹⁰² K. Shimizu, R. Uozumi, A. Satsuma, Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1849-1853.
- ¹⁰³ B.R. Caes, R.E. Teixeira, K.G. Knapp, R.T. Raines, Biomass to Furanics: Renewable Routes to Chemicals and Fuels, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 2591-2605.
- ¹⁰⁴ V. V. Ordonsky, J. Van Der Schaaf, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, Fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over solid acid catalysts in a biphasic system, *ChemSusChem.* 5 (2012) 1812-1819.
- ¹⁰⁵ C. Aellig, I. Hermans, Continuous D-fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural under mild conditions, *ChemSusChem.* 5 (2012) 1737-1742.
- ¹⁰⁶ G. Sampath, S. Kannan, Fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural: Remarkable solvent influence on recyclability of Amberlyst-15 catalyst and regeneration studies, *Catal. Commun.* 37 (2013) 41-44.
- ¹⁰⁷ C. Antonetti, A.M. Raspolli Galletti, S. Fulignati, D. Licursi, Amberlyst A-70: A surprisingly active catalyst for the MW-assisted dehydration of fructose and inulin to HMF in water, *Catal. Commun.* 97 (2017) 146-150.
- ¹⁰⁸ Q. Zhao, L. Wang, S. Zhao, X. Wang, S. Wang, High selective production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose by a solid heteropolyacid catalyst, *Fuel.* 90 (2011) 2289-2293.
- ¹⁰⁹ N.L. Mulik, P.S. Niphadkar, K. V. Pandhare, V. V. Bokade, HxZr3-xPW12O40 as an Insoluble and Reusable Heteropolyacid for Highly Selective Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethyl Furfural in DMSO System, *ChemistrySelect.* 3 (2018) 832-836.

- ¹¹⁰ T. Deng, X. Cui, Y. Qi, Y. Wang, X. Hou, Y. Zhu, Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by ZnCl₂ in water, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 5494-5496.
- ¹¹¹ P. Daorattanachai, P. Khemthong, N. Viriya-empikul, N. Laosiripojana, K. Faungnawakij, Conversion of fructose, glucose, and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural by alkaline earth phosphate catalysts in hot compressed water, *Carbohydrate Research* 363 (2012) 58-61.
- ¹¹² H. T. Kreissl, K. Nakagawa, Y.K. Peng, Y. Koito, J. Zheng, S. C. E. Tsang, Niobium oxides: Correlation of acidity with structure and catalytic performance in sucrose conversion to 5-hydroxymethylfurfural, *Journal of Catalysis* 338 (2016) 329-339.
- ¹¹³ W. Fan, P. Dornath, Dehydration of fructose into furans over zeolite catalyst using carbon black as adsorbent, *Microporous and Mesoporous Materials*, 191 (2014) 10-17.
- ¹¹⁴ D. Song, Y. Sun, Q. Zhang, P. Zhang, Y. Guo, J. Leng, Fabrication of propylsulfonic acid functionalized SiO₂core/PMO shell structured PrSO₃H-SiO₂@Si(R)Si nanospheres for the effective conversion of D-fructose into ethyl levulinate, *Appl. Catal. A Gen.* 546 (2017) 36-46.
- ¹¹⁵ H. Li, S. Saravanamurugan, S. Yang, A. Riisager, Direct transformation of carbohydrates to the biofuel 5-ethoxymethylfurfural by solid acid catalysts, *Green Chem.* 18 (2016) 726-734.
- ¹¹⁶ J. Liu, Y. Tang, K. Wu, C. Bi, Q. Cui, Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and its derivatives promoted by inorganic salt in alcohol, *Carbohydr. Res.* 350 (2012) 20-24.
- ¹¹⁷ N. García Bosch, B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Fructose transformations in ethanol using carbon supported polyoxometalate acidic solids for 5-Etoxymethylfurfural production, *ChemCatChem.* 10 (2018) 3746-3753.

- ¹¹⁸ F. Shahangi, A. Najafi Chermahini, M. Saraji, Dehydration of fructose and glucose to 5-hydroxymethylfurfural over Al-KCC-1 silica, *J. Energy Chem.* 27 (2018) 769-780.
- ¹¹⁹ T. Wang, M.W. Nolte, B.H. Shanks, Catalytic dehydration of C6carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical, *Green Chem.* 16 (2014) 548-572.
- ¹²⁰ P. Dornath, W. Fan, Dehydration of fructose into furans over zeolite catalyst using carbon black as adsorbent, *Microporous Mesoporous Mater.* 191 (2014) 10-17.
- ¹²¹ S. Dutta, S. De, A.K. Patra, M. Sasidharan, A. Bhaumik, B. Saha, Microwave assisted rapid conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by mesoporous TiO₂ nanoparticles, *Appl. Catal. A Gen.* 409 (2011) 133-139.
- ¹²² A.J. Domb, Poly(propylene glycol fumarate) compositions for biomedical applications, 1988.
- ¹²³ M.R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, C. (Charles) Xu, Recent advancements in catalytic conversion of glycerol into propylene glycol: A review, *Catal. Rev.* 58 (2016) 309-336.
- ¹²⁴ W. Yin, Z. Tang, R.H. Venderbosch, Z. Zhang, C. Cannilla, G. Bonura, F. Frusteri, H.J. Heeres, A One-Step Synthesis of C6 Sugar Alcohols from Levoglucosan and Disaccharides Using a Ru/CMK-3 Catalyst, *ACS Catal.* 6 (2016) 4411-4422.
- ¹²⁵ A.M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, Hydrogenolysis goes bio: From carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 2564-2601.
- ¹²⁶ C. Liu, C. Zhang, S. Hao, S. Sun, K. Liu, J. Xu, Y. Zhu, Y. Li, WO_x modified Cu/Al₂O₃ as a high-performance catalyst for the hydrogenolysis of glucose to 1,2-propanediol, *Catal. Today*, 261 (2016) 116-127.

- ¹²⁷ X. Zhang, L.J. Durndell, M.A. Isaacs, C.M.A. Parlett, A.F. Lee, K. Wilson, Platinum-Catalyzed Aqueous-Phase Hydrogenation of D-Glucose to D-Sorbitol, *ACS Catal.* 6 (2016) 7409-7417.
- ¹²⁸ C. Liu, C. Zhang, S. Sun, K. Liu, S. Hao, J. Xu, Y. Zhu, Y. Li, Effect of WO_x on Bifunctional Pd-WO_x/Al₂O₃ Catalysts for the Selective Hydrogenolysis of Glucose to 1,2-Propanediol, *ACS Catal.* 5 (2015) 4612-4623.
- ¹²⁹ J. Chen, S. Wang, J. Huang, L. Chen, L. Ma, X. Huang, Conversion of cellulose and cellobiose into sorbitol catalyzed by ruthenium supported on a polyoxometalate/metal-organic framework hybrid, *ChemSusChem.* 6 (2013) 1545-1555.
- ¹³⁰ R. Palkovits, K. Tajvidi, J. Procelewska, R. Rinaldi, A. Ruppert, Hydrogenolysis of cellulose combining mineral acids and hydrogenation catalysts, *Green Chem.* 12 (2010) 972-978.
- ¹³¹ C. Liu, C. Zhang, K. Liu, Y. Wang, G. Fan, S. Sun, J. Xu, Y. Zhu, Y. Li, Aqueous-phase hydrogenolysis of glucose to value-added chemicals and biofuels: A comparative study of active metals, *Biomass and Bioenergy.* 72 (2015) 189-199.
- ¹³² J.M.A.R. Almeida, L. Da Vià, P. Demma Carà, Y. Carvalho, P.N. Romano, J.A.O. Peña, L. Smith, E.F. Sousa-Aguiar, J.A. Lopez-Sanchez, Screening of mono- and bi-functional catalysts for the one-pot conversion of cellobiose into sorbitol, *Catal. Today.* 279 (2017) 187-193.
- ¹³³ Y. Wang, J. Zhou, X. Guo, Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propanediols: A review, *RSC Adv.* 5 (2015) 74611-74628.
- ¹³⁴ Z. Tan, L. Shi, Y. Zan, G. Miao, S. Li, L. Kong, S. Li, Y. Sun, Crucial role of support in glucose selective conversion into 1,2-propanediol and ethylene glycol over Ni-based catalysts: A combined experimental and computational study, *Appl. Catal. A Gen.* 560 (2018) 28-36.

- ¹³⁵ Y. Liu, C. Luo, H. Liu, Tungsten trioxide promoted selective conversion of cellulose into propylene glycol and ethylene glycol on a ruthenium catalyst, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 3249-3253.
- ¹³⁶ Y. Tashiro, T. Yoshida, T. Noguchi, K. Sonomoto, Recent advances and future prospects for increased butanol production by acetone-butanol-ethanol fermentation, *Eng. Life Sci.*, 13 (2013) 432-445.
- ¹³⁷ G.S. Jouzani¹, M.J. Taherzadeh, Advances in consolidated bioprocessing systems for bioethanol and butanol production from biomass: a comprehensive review, *Biofuel Research Journal*, 5 (2015) 152-195.
- ¹³⁸ Z. Wen, M. Wu, Y. Lin, L. Yang, J. Lin, P. Cen, Artificial symbiosis for acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation from alkali extracted deshelled corn cobs by co-culture of *Clostridium beijerinckii* and *Clostridium cellulovorans*, *Microb. Cell Fact*, 13 (2014) 92-103.
- ¹³⁹ T. Semans, A. de Fontaine, *Innovating through Alliance: A Case Study of the DuPont–BP Partnership on Biofuels*, Pew Center on Global Climate Change, September (2009) 1-40.
- ¹⁴⁰ J. Zhao, C. Lu, C.C. Chen, S.T. Yang, *Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., 2013, 235-262.
- ¹⁴¹ M. Mascal, Chemicals from biobutanol: technologies and markets, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 6 (2012) 483-493.
- ¹⁴² H. S. Ha, J. H. Shin, B. K. Kim, Characterization and property correlations of amorphous poly(alpha olefin), *Journal of Applied Polymer Science*, 105 (2007) 469-476.

- ¹⁴³ F.M. Bautista, B. Delmon, 1-Butanol dehydration on AlPO_4 and modified AlPO_4 : catalytic behaviour and deactivation, *Applied Catalysis A: General*, 130 (1995) 47-65.
- ¹⁴⁴ M.A. Makarova, E.A. Paukshtis, J.M. Thomas, C. Williams, K.I. Zamaraev, Dehydration of n-Butanol on Zeolite H-ZSM-5 and Amorphous Aluminosilicate: Detailed Mechanistic Study and the Effect of Pore Confinement, *Journal of Catalysis*, 149 (1994) 36-51.
- ¹⁴⁵ D. Gunst, K. Alexopoulos, K. Van Der Borght, M. John, V. Galvita, M.F. Reyniers, A. Verberckmoes, Study of butanol conversion to butenes over H-ZSM-5: Effect of chemical structure on activity, selectivity and reaction pathways, *Applied Catalysis A: General*, 539 (2017) 1-12.
- ¹⁴⁶ C. P. Nasha, A. Ramanathan, D. A. Ruddy, M. Behl, E. Gjersing, M. Griffin, H. Zhu, B. Subramaniam, J. A. Schaidle, J. E. Hensley, Mixed alcohol dehydration over Brønsted and Lewis acidic catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 510 (2016) 110-124.
- ¹⁴⁷ M. John, K. Alexopoulos, M.F. Reyniers, G.B. Marin, Mechanistic insights into the formation of butene isomers from 1-butanol in H-ZSM-5: DFT based microkinetic modelling, *Catal. Sci. Technol.*, 7 (2017) 2978-2997.
- ¹⁴⁸ H. Sun, S. Blass, E. Michor, L. Schmidt, Autothermal reforming of butanol to butenes in a staged millisecond reactor: Effect of catalysts and isomers, *Applied Catalysis A: General*, 445 (2012) 35-41.
- ¹⁴⁹ E.A. El-Sharkawy¹, S.S. Al-Shihry, A.I. Ahmed, Catalytic Reactions of 1-Butanol Over AlPO_4 Catalysts Induced by B_2O_3 , *Adsorption Science & Technology*, 21 (2003) 863-882.

- ¹⁵⁰ A. Cyganiuk, R. Klimkiewicz, A. Bumajdad, A. Ilnicka, J. P. Lukaszewicz, Nanostructured composite TiO₂/carbon catalysts of high activity for dehydration of n-butanol, *Materials Science and Engineering B*, 198 (2015) 35-42.
- ¹⁵¹ E. Hong, H.I. Sim, C.H. Shin, The effect of Brønsted acidity of WO₃/ZrO₂ catalysts in dehydration reactions of C3 and C4 alcohols, *Chemical Engineering Journal*, 292 (2016) 156-162.
- ¹⁵² H. Choi, D.H. Kim, Y.K. Park, J.K. Jeon, 2-Butanol Dehydration over Highly Dispersed Molybdenum Oxide/MCM-41 Catalysts, *Bull. Korean Chem. Soc.* 36 (2015) 1974-1979.
- ¹⁵³ H. Choi, J.H. Bae, D.H. Kim, Y.K. Park, J.K. Jeon, Butanol Dehydration over V₂O₅-TiO₂/MCM-41 Catalysts Prepared via Liquid Phase Atomic Layer Deposition, *Materials*, 6 (2013) 1718-1729.
- ¹⁵⁴ M.A. Pérez, R. Bringué, M. Iborra, J. Tejero, F. Cunill, Ion exchange resins as catalysts for the liquid-phase dehydration of 1-butanol to di-n-butyl ether, *Applied Catalysis A: General*, 482 (2014) 38-48.
- ¹⁵⁵ M.A. Pérez-Maciá, R. Bringué, M. Iborra, J. Tejero, F. Cunill, Kinetic Study of 1-Butanol Dehydration to Di-n-butyl Ether over Amberlyst 70, *AIChE Journal*, 62 (2003) 3-194.
- ¹⁵⁶ J.H. Choi, J.K. Kim, D.R. Park, S. Park, J. Yi, I.K. Song, Etherification of n-butanol to di-n-butyl ether over H₃PMo_{12-x}W_xO₄₀ (x=0, 3, 6, 9, 12) Keggin and H₆P₂Mo_{18-x}W_xO₆₂ (x=0, 3, 9, 15, 18) Wells–Dawson heteropolyacid catalysts, *Catalysis Communications*, 14 (2011) 48-51.

- ¹⁵⁷ J. Macht, M.J. Janik, M. Neurock, E. Iglesia, Mechanistic Consequences of Composition in Acid Catalysis by Polyoxometalate Keggin Clusters, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10369-10379.
- ¹⁵⁸ J.K. Kim, J.H. Choi, J.H. Song, J. Yi, I.K. Song, Etherification of n-butanol to di-n-butyl ether over $H_nXW_{12}O_{40}$ ($X=Co^{2+}, B^{3+}, Si^{4+},$ and P^{5+}) Keggin heteropolyacid catalysts, *Catalysis Communications*, 27 (2012) 5-8.
- ¹⁵⁹ D.S. Park, D. Yun, Y. Choi, T.Y. Kim, S. Oh, J.H. Cho, J. Yi Effect of 3D open-pores on the dehydration of n-butanol to di-n-butyl ether (DNBE) over a supported heteropolyacid catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 228 (2013) 889-895.
- ¹⁶⁰ A. Patel, Environmentally benign catalysts: For clean organic reactions, (2013) 1-263.
- ¹⁶¹ G. Begam, K.C. Dey, Recent Advances in Synthesis, Characterization, Structure and Applications of Polyoxometalates, *IJRASET*, 6 (2018) 2665-2678.
- ¹⁶² J. F. Keggin, The structure and formula of 12-phosphotungstic acid, *The Royal Society*, 144 (1934), 1471-2946.
- ¹⁶³ G. Li, Y. Ding, J. Wang, X. Wang, J. Suo, New progress of Keggin and Wells-Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 262 (2007) 67-76.
- ¹⁶⁴ T. Okuhara, T. Nakato, Catalysis by porous heteropoly compounds Toshio, *Catalysis surveys from Japan*, 2 (1998) 31-44.
- ¹⁶⁵ M.T. Pope, A. Müller, Polyoxolometalate chemistry - An old field with new dimensions in several disciplines, *Angew. Chemie Int. Ed.* 30 (1991) 34-48.

- ¹⁶⁶ L. C. W. Baker, J. S. Figgis, A New Fundamental Type of Inorganic Complex: Hybrid between Heteropoly and Conventional Coordination Complexes. Possibilities for Geometrical Isomerisms in 11-, 12-, 17-, and 18-Heteropoly Derivatives *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3794-3797.
- ¹⁶⁷ B. Botar, P. Kögerler, Acetate-driven polyoxometalate demetalation: An open-shell diiron polytungstate comprising two rotational Keggin isomers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2008) 3150-3152.
- ¹⁶⁸ T. Clerici, G. Francesco, Síntesis de Nanopartículas de Polioxometalatos para su uso en Catálisis Heterogénea, (2013) 1-305.
- ¹⁶⁹ M. Sun, J. Zhang, C. Cao, Q. Zhang, Y. Wang, H. Wan, Significant effect of acidity on catalytic behaviors of Cs-substituted polyoxometalates for oxidative dehydrogenation of propane, *Appl. Catal. A Gen.* 349 (2008) 212-221.
- ¹⁷⁰ M. Almohalla, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Comparative study of three heteropolyacids supported on carbon materials as catalysts for ethylene production from bioethanol, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 1892-1901.
- ¹⁷¹ A. Micek-Ilnicka, The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids, *J. Mol. Catal. A Chem.* 308 (2009) 1-14.
- ¹⁷² M. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, (1983) 1-180.
- ¹⁷³ S.Y. Oh, Y.J. Yun, D.Y. Kim, S.H. Han, Formation of a self-assembled monolayer of diaminododecane and a heteropolyacid monolayer on the ITO surface, *Langmuir.* 15 (1999) 4690-4692.

- ¹⁷⁴ Y. Izumi, K. Matsui, K. Urabe, Efficient Homogeneous Acid Catalysis of Heteropoly Acid and Its Characterization Through Ether Cleavage Reactions., *J. Mol. Catal.* 18 (1983) 299-314.
- ¹⁷⁵ J. Cui, J. Tan, T. Deng, X. Cui, H. Zheng, Y. Zhu, Y. Li, Direct conversion of carbohydrates to γ -valerolactone facilitated by a solvent effect, *Green Chem.*, 17 (2015) 3084-3089.
- ¹⁷⁶ O. V. Branytska, R. Neumann, An Efficient, Catalytic, Aerobic, Oxidative Iodination of Arenes Using the $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ Polyoxometalate as Catalyst, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 9510-9512.
- ¹⁷⁷ F. Lefebvre, ³¹P MAS NMR Study of $H_3PW_{12}O_{40}$ Supported on Silica, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 0 (1992) 756-757.
- ¹⁷⁸ W. Yang, J. Billy, Y. Ben Ta[^], J.C. Védrine, N. Essayem, $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on Cs modified mesoporous silica : catalytic activity in n-butane isomerisation and in situ FTIR study Comparison with microporous $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, 73 (2002) 153-165.
- ¹⁷⁹ J.H. Sepúlveda, J.C. Yori, C.R. Vera, Repeated use of supported $H_3PW_{12}O_{40}$ catalysts in the liquid phase esterification of acetic acid with butanol, *Appl. Catal. A Gen.* 288 (2005) 18-24.
- ¹⁸⁰ R. Al-Oweini, S. Aghyarian, H. El-Rassy, Immobilized polyoxometalates onto mesoporous organically-modified silica aerogels as selective heterogeneous catalysts of anthracene oxidation, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 541-550.
- ¹⁸¹ A. Popa, V. Sasca, Catalytic conversion of ethanol over nickel salts of Keggin type heteropolyacids supported on mesoporous silica, *React. Kinet. Mech. Catal.* 121 (2017) 657-672.
- ¹⁸² Y. Izumi, K. Urabe, Catalysis of Heteropoly Acids Entrapped in Activated Carbon, *Chem. Lett.* 10 (1981) 663-666.

- ¹⁸³ P. Dupont, J.C. Védrine, E. Paumard, G. Hecquet, F. Lefebvre, Heteropolyacids supported on activated carbon as catalysts for the esterification of acrylic acid by butanol, *Appl. Catal. A, Gen.* 129 (1995) 217-227.
- ¹⁸⁴ P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon, *Catal. Commun.* 12 (2011) 573-576.
- ¹⁸⁵ S. Tsubaki, K. Oono, A. Onda, T. Ueda, T. Mitani, M. Hiraoka, Microwave-assisted hydrolysis of biomass over activated carbon supported polyoxometalates, *RSC Adv.* 7 (2017) 12346-12350.
- ¹⁸⁶ Y. Gao, R. Gao, G. Zhang, Y. Zheng, J. Zhao, Oxidative desulfurization of model fuel in the presence of molecular oxygen over polyoxometalate based catalysts supported on carbon nanotubes, *Fuel.* 224 (2018) 261-270.
- ¹⁸⁷ T. Baba, Y. Ono, Heteropolyacids and their salts supported on acidic ion-exchange resin as highly active solid-acid catalysts, *Appl. Catal.* 22 (1986) 321-324.
- ¹⁸⁸ G.D. Yadav, N. Kirthivasan, Synthesis of bisphenol-A: Comparison of efficacy of ion exchange resin catalysts vis-à-vis heteropolyacid supported on clay and kinetic modelling, *Appl. Catal. A Gen.* 154 (1997) 29-53.
- ¹⁸⁹ A. Sinnema, R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, ⁷O NMR determination of proton sites in solid heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀. ³¹P, ²⁹Si and ¹⁷O NMR, FT-IR and XRD study of H₃PW₁₂O₄₀ and H₄SiW₁₂O₄₀ supported on carbon, *Catal. Lett.* 27 (1994) 187-197.
- ¹⁹⁰ E. Antolini, Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 1-24.

- ¹⁹¹ F. Rodríguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*, 36 (1998) 159-175.
- ¹⁹² P. Serp, B. Machado, *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*, Royal Society of Chemistry, 2015.
- ¹⁹³ R. Schlögl, *Handbook Heterogeneous Catalysis*, (2008).
- ¹⁹⁴ C. Marquez-Alvarez, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Removal of no over carbon-supported copper catalysts. I. Reactivity of no with graphite and activated carbon, *Carbon N. Y.* 34 (1996) 339-346.
- ¹⁹⁵ P. Gallezot, S. Chaumet, A. Perrard, P. Isnard, Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysts, *J. Catal.* 168 (1997) 104-109.
- ¹⁹⁶ E. Díaz, S. Ordóñez, R.F. Bueres, E. Asedegbega-Nieto, H. Sastre, High-surface area graphites as supports for hydrodechlorination catalysts: Tuning support surface chemistry for an optimal performance, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 181-190.
- ¹⁹⁷ H.Q. Li, Y.G. Wang, C.X. Wang, Y.Y. Xia, A competitive candidate material for aqueous supercapacitors: High surface-area graphite, *J. Power Sources.* 185 (2008) 1557-1562.
- ¹⁹⁸ V. Georgakilas, J.N. Tiwari, K.C. Kemp, J.A. Perman, A.B. Bourlinos, K.S. Kim, R. Zboril, Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications, *Chem. Rev.* 116 (2016) 5464-5519.
- ¹⁹⁹ M.A. García, *Grafeno: biografía de un material*, UNED, 2017.
- ²⁰⁰ A.B. Dongil, L. Pastor-Pérez, A. Sepúlveda-Escribano, R. García, N. Escalona, Hydrodeoxygenation of guaiacol: Tuning the selectivity to cyclohexene by introducing Ni nanoparticles inside carbon nanotubes, *Fuel* 172 (2016) 65-69.

- ²⁰¹ E. Castillejos, B. Bachiller-Baeza, E. Asedegbega-Nieto, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Selective 1,3-butadiene hydrogenation by gold nanoparticles deposited & precipitated onto nanocarbon Materials, RSC Adv., 5 (2015) 81583-81598.
- ²⁰² F. R. García-García, J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, The use of carbon nanotubes with and without nitrogen doping as support for ruthenium catalysts in the ammonia decomposition reaction, Carbon, 48 (2010) 267-276.
- ²⁰³ E. Gallegos-Suarez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, A. Arcoya, Comparative study of the hydrogenolysis of glycerol over Ru-based catalysts supported on activated carbon, graphite, carbon nanotubes and KL-zeolite, Chemical Engineering Journal, 262 (2015) 326-333.
- ²⁰⁴ A. Guerrero-Ruiz, E. Gallegos-Suárez, L. Gonzalo-Chacón, I. Rodríguez-Ramos, Surface properties of Ru particles supported on carbon materials: A microcalorimetric study of the effects over the CO chemisorptions of residual anionic species, Thermochemica Acta 567 (2013) 112-117.
- ²⁰⁵ J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, E. Gallegos-Suarez, A. Arcoya, Influence of the nature of support on Ru-supported catalysts for selective hydrogenation of citral, Chemical Engineering Journal, 204-206 (2012) 169-178.
- ²⁰⁶ M. Králik, Adsorption, chemisorption, and catalysis, Chemical Papers 68 (2014) 1625-1638.
- ²⁰⁷ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.S. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, Pure & Appl. Chem., 57 (1985) 603-619.

- ²⁰⁸ R. H. López, *Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte*, Universidad Nacional de San Luis, 2004.
- ²⁰⁹ IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, *Colloid and Surface Chemistry*. *Pure Appl. Chem.* 31 (1972) 578.
- ²¹⁰ S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- ²¹¹ 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.
- ²¹² H. Liu, *Ammonia Synthesis Catalysts*; World Scientific Publishing Co, 2013.
- ²¹³ R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, 1996.
- ²¹⁴ I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, 2003.
- ²¹⁵ J.T. Norton, Uses and Limitations of X-Ray Diffraction Methods, *Journal of Applied Physics*, 8 (1937) 307-312.
- ²¹⁶ M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, 2003.
- ²¹⁷ D.B. Williams, C.B. Carter *Transmission Electron Microscopy*, Springer, 2009.
- ²¹⁸ D. Martin, D. Duprez, Evaluation of the acid-base surface properties of several oxides and supported metal catalysts by means of model reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 118 (1997) 113-128.
- ²¹⁹ A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux, Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition, *Catalysis Letters*, 43 (1997) 219-228.

- ²²⁰ S. N. Delgado, D. Yap, L. Vivier, C. Especel, Influence of the nature of the support on the catalytic properties of Pt-based catalysts for hydrogenolysis of glycerol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 367 (2013) 89- 98.
- ²²¹ S.A. D'Ippolito, C.R. Vera, F. Epron, P. Samoila, C. Especel, P. Marécot, L.B. Gutierrez, C.L. Pieck, Influence of tin addition by redox reaction in different media on the catalytic properties of Pt-Re/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 370 (2009) 34-41.
- ²²² D. Messou, L. Vivier, C. Especel, Sorbitol transformation over bimetallic Ru-Pt/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: Effect of the preparation method, *Energy Conversion and Management*, 127 (2016) 55-65.
- ²²³ S.A. D'Ippolito, L. Pirault-Roy, C. Especel, F. Epron, C.L. Pieck, Selective ring opening of decalin on Rh-Pd/SiO₂-Al₂O₃ bifunctional systems: Catalytic performance and deactivation, *Fuel Processing Technology*, 177 (2018) 6-15.
- ²²⁴ A. Rahman, M.H. Mohamed, M. Ahmed, A.M. Aitani, Characterization of chromia/ alumina catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy, proton induced X-ray emission and thermogravimetric analysis, *Applied Catalysis A: General*, 121 (1995) 203-216.
- ²²⁵ M. Borrachero, J. Payá, M. Bonilla, J. Monzó, The use of thermogravimetric analysis technique for the characterization of construction materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91 (2008) 1572-8943.
- ²²⁶ A.J. Brown, W.F. Kunz, R.K. Belitz, Characterization of Automotive Catalysts Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Sample Preparation, *Journal of analytical atomic spectrometry*, 6 (1991) 393-395.

- ²²⁷ M.I. Litter, M.A. Armienta, S.S. Farías, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos, IBEROARSEN, 2009.
- ²²⁸ J. Cazes, Analytical Instrumentation Handbook, 2005.
- ²²⁹ P. Arnoldy, J.A. Moulijn, Temperature-programmed reduction of CoOAl_2O_3 catalysts, *Journal of Catalysis*, 93 (1985) 38-54.
- ²³⁰ C.H. Kuo, A.S. Poyraz, L. Jin, Y. Meng, L. Pahalagedara, S.Y. Chen, D.A. Kriz, C. Guild, A. Gudza, S.L. Suib, Heterogeneous acidic TiO_2 nanoparticles for efficient conversion of biomass derived carbohydrates *Green Chem.* 16 (2014) 785-791.
- ²³¹ P. Che, F. Lu, J. Zhang, Y. Huang, X. Nie, J. Gao, J. Xu, Catalytic selective etherification of hydroxyl groups in 5-hydroxymethylfurfural over $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM-41}$ nanospheres for liquid fuel production *Bioresource Technology* 119 (2012) 433-436.
- ²³² D. S. Park, B. K. Kwak, N. D. Kim, J. R. Park, J. H. Cho, S. Oh, J. Yi, Capturing Coke Precursors in a Pd Lattice: A Carbon-Supported Heteropoly Acid Catalyst for the Dehydration of Glycerol into Acrolein, *ChemCatChem*, 4 (2012) 836-843.
- ²³³ W. Qi, W. Liu, S. Liu, B. Zhang, X. Gu, X. Guo, D. Su, Heteropoly acid/carbon nanotube hybrid materials as efficient solid-acid catalysts, *ChemCatChem*, 6 (2014) 2613-2620.
- ²³⁴ V.Y. Evtushok, A. N. Suboch, O.Y. Podyacheva, O.A. Stonkus, V.I. Zaikovskii, Y.A. Chesalov, L.S. Kibis, O.A.; Kholdeeva, Highly Efficient Catalysts Based on Divanadium-Substituted Polyoxometalate and N-Doped Carbon Nanotubes for Selective Oxidation of Alkylphenols, *ACS Catal.* 8 (2018) 1297-1307.
- ²³⁵ M.A. Montes-Moran, D. Suarez, J.A. Menendez, E. Fuente, On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview, *Carbon*, 42 (2004) 1219-1225.

- ²³⁶ R. Bringué, E. Ramírez, M. Iborra, J. Tejero, F. Cunill, Influence of acid ion-exchange resins morphology in a swollen state on the synthesis of ethyl octyl ether from ethanol and 1-octanol. *J. Catal.*, 304 (2013) 7-21.
- ²³⁷ X. Xiang, J. Cui, G. Ding, H. Zheng, Y. Zhu, Y. Li, One-Step Continuous Conversion of Fructose to 2,5- Dihydroxymethylfuran and 2,5-Dimethylfuran, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4 (2016) 4506-4510.
- ²³⁸ H. Li, S. Saravanamurugan, S. Yang, A. Riisager Direct transformation of carbohydrates to the biofuel 5-ethoxymethylfurfural by solid acid catalyst, *Green Chem.*, 18 (2016) 726-734.
- ²³⁹ C. Ramirez-Barria, M. Isaacs , K. Wilson, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Optimization of ruthenium based catalysts for the aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Applied Catalysis A, General*, 563 (2018) 177-18.
- ²⁴⁰ I. Balint, A. Miyazaki, K.I. Aika, The relevance of Ru nanoparticles morphology and oxidation state to the partial oxidation of methane, *Journal of Catalysis*, 220 (2003) 74-83.
- ²⁴¹ D. Messou, L. Vivier, C. Especel, Sorbitol transformation over bimetallic Ru-Pt/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: Effect of the preparation method, *Energy Conversion and Management*, 127 (2016) 55-65.
- ²⁴² S. N. Delgado, D. Yap, L. Vivier, C. Especel, Influence of the nature of the support on the catalytic properties of Pt-based catalysts for hydrogenolysis of glycerol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 367 (2013) 89-98.
- ²⁴³ Y. Izumi, K. Matsuo, K. Urabe, Efficient homogeneous acid catalysis of heteropoly acid and its characterization through ether cleavage reactions, *Journal of Molecular Catalysis*, 18 (1983) 299 -314.

- ²⁴⁴ A.B. Yaroslavtsev, Proton conductivity of inorganic hydrates, *Russian Chemical Reviews*, 63 (1994) 429-435.
- ²⁴⁵ C. Liu, C. Zhang, K. Liu, Y. Wang, G. Fan, S. Sun, J. Xu, Y. Zhu, Y. Li, Aqueous-phase hydrogenolysis of glucose to value-added chemicals and biofuels: A comparative study of active metals, *Biomass and Bioenergy*. 72 (2015) 189–199.
- ²⁴⁶ J. Zhang, J.B. Li, S.B. Wu, Y. Liu, *Advances in the Catalytic Production and Utilization of Sorbitol*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 11799-11815.
- ²⁴⁷ I. Murillo Leo, M. López Granados, J.L.G. Fierro, R. Mariscal, Selective conversion of sorbitol to glycols and stability of nickel–ruthenium supported on calcium hydroxide catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 185 (2016) 141-149.
- ²⁴⁸ J.H. Zhou, M.G. Zhang, L. Zhao, P. Li, X.G. Zhou, W.K. Yuan, Sorbitol Hydrogenolysis to Glycols over Carbon Nanofibers/Graphite-felt Composite-supported Ru Catalyst in a Trickle Bed Reactor, *Catal. Today*, 147 (2009) 225-229.
- ²⁴⁹ L. Zhao, J.H. Zhou, Z.J. Sui, X.G. Zhou, Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofiber supported ruthenium catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 30-35.
- ²⁵⁰ J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals, *Angew. Chemie*. 46 (2007) 7164-7183.
- ²⁵¹ W. Yin, Z. Tang, R. H. Venderbosch, Z. Zhang, C. Cannilla, G. Bonura, F. Frusteri, H. J. Heeres, A One-Step Synthesis of C6 Sugar Alcohols from Levoglucosan and Disaccharides Using a Ru/CMK-3 Catalyst, *ACS Catal.* 6 (2016) 4411-4422.

- ²⁵² Y. Hirano, K. Sagata, Y. Kita, Selective transformation of glucose into propylene glycol on Ru/C catalysts combined with ZnO under low hydrogen pressures, *Appl. Catal. A Gen.* 502 (2015) 1-7.
- ²⁵³ J. Gamby, P.LTaberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Chesneau, Studies and characterizations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors, *Journal of power sources*, 101 (2001) 109-116.
- ²⁵⁴ P.A. Lazaridis, S.A. Karakoulia, C. Teodorescu, N. Apostol, D. Macovei, A. Panteli, A. Delimitis, S.M. Coman, V.I. Parvulescu, K.S. Triantafyllidis, High hexitols selectivity in cellulose hydrolytic hydrogenation over platinum (Pt) vs. ruthenium (Ru) catalysts supported on micro/mesoporous carbon, *Applied Catalysis B: Environmental* 214 (2017) 1-14.
- ²⁵⁵ G. Busca, *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and catalytic behavior*, El Sevier, 2014.
- ²⁵⁶ MC. Cabús Llauradó, *Catalytic non-oxidative dehydrogenation and reactivity of biobased fatty acid derivatives*, Universitat Rovira I Virgili, 2007, Tarragona.
- ²⁵⁷ T.H. Kim, K. Lee, M.Y. Kim, Y.K. Chang, M. Choi, Effects of Fatty Acid Compositions on Heavy Oligomer Formation and Catalyst Deactivation during Deoxygenation of Triglycerides, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6 (2018) 17168-17177.
- ²⁵⁸ D. Sun, S. Arai, H. Duan, Y. Yamada, S. Sato, Vapor-phase dehydration of C4 unsaturated alcohols to 1,3-butadiene, *Applied Catalysis A: General* 531 (2017) 21-28.
- ²⁵⁹ N. V. Izarova, M. T. Pope, U. Kortz, Noble Metals in Polyoxometalates, *Angew. Chem. Int.*, 51 (2012) 9492- 9510.

²⁶⁰ W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp, Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 309 (2009) 71-78.

²⁶¹ A. Esteban Arranz, *Síntesis, caracterización y aplicación de nanomateriales de carbono para el tratamiento de aguas residuales*, UNED, 2017, Madrid.

ANEXO

PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTA TESIS

DOCTORAL

➤ Publicaciones

N. García-Bosch, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Fructose transformations in ethanol using carbón supported polyoxometalates acidic solids for 5-ethoxymethylfurfural production, *ChemCatChem*, 10 (2018) 3746 – 3753.



DOI: 10.1002/cctc.201800657

CHEMCATCHEM
Full Papers

Fructose Transformations in Ethanol using Carbon Supported Polyoxometalate Acidic Solids for 5-Ethoxymethylfurfural Production

Nadia García-Bosch,^[a, b] Belén Bachiller-Baeza,^[b] Inmaculada Rodríguez-Ramos,^[b] and Antonio Guerrero-Ruiz^{*[a]}

A series of carbon supported polyoxometalates have been prepared and studied as acid catalysts for the fructose dehydration. The catalytic supports, microporous activated carbon (AC, $S_{\text{BET}} = 1190 \text{ m}^2/\text{g}$) and high surface area graphite (HSAG, $S_{\text{BET}} = 400 \text{ m}^2/\text{g}$), were loaded with 15 wt% of polyoxometalates: phosphotungstic acid (TPA) or tungstosilicic acid (STA). The four resulting catalysts were tested in the fructose reaction at moderate temperature $140 \text{ }^\circ\text{C}$, using water and ethanol solvents. Catalytic properties have been compared with

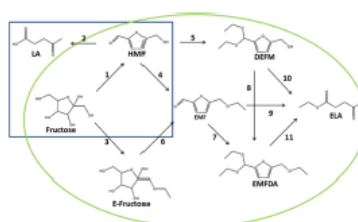
those of an acidic resin, Amberlyst 15. As relevant findings the specific interactions of carbon supports and polyoxometalates let the inhibition of active phase lixiviation. An improved catalyst (STA-HSAG) in terms of selectivity to valuable products (ethoxymethylfurfural and ethyl levulinate) and high specific catalytic activity using ethanol as solvent has been developed. This catalyst can be reused after regeneration by washing with organic solvents.

Introduction

Biomass derived compounds are possible sources for substitution of petroleum based products because they have a high content of carbons. In particular sugars (fructose and glucose mixtures), which are easily obtained after a cascade of operations from biomass, can be converted into platform molecules through acidic catalyzed reactions.^[1–6] For instance 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and levulinic acid (LA) products are interesting platform molecules for the bio-refinery industry. Thus by dehydration of hexoses (i.e. glucose or fructose) can be produced HMF and later LA. For these catalyzed processes new high performance acid solids are required. Furthermore, the reaction media is also important, water as a green solvent should be desirable against organic liquid. Alternatively, bioethanol (another platform compound or raw material) may be used as reaction medium being possible to obtain other valuable products, instead of HMF and LA, ethoxymethylfurfural (EMF) and ethyl levulinate (ELA) will be formed.

Solvents used for biomass processes may lead to different quality products and even serve as reactants themselves. Thus, depending on the solvent employed, fructose dehydration

reaction goes through different reaction routes, as illustrated in the Scheme 1.



Scheme 1. Some possible pathways when fructose reacts over acid solids in the presence of ethanol or water.

When the solvent is water, there is only one possible way: fructose is dehydrated to HMF (1) and later a second hydration occurred to obtain LA (2) and formic acid. On the other hand, if ethanol (EtOH) is used as solvent, the reaction involves two possible pathways. One of this consists firstly in the dehydration of fructose to HMF (1) and subsequently HMF is ethylated to EMF (4) or 5-(diethoxymethyl) 2-furanmethanol (DEFM) (5). Both of these could be ethylated to 5-ethoxymethylfurfural diethyl acetal (EMFDA) (7,8) or hydrated to ELA (9,10). Finally ethylated products (EMFDA) could be hydrated to produce ELA (11) and ethyl formate. Notice that this scheme is rather similar to the reported in the reference.^[6] Following the second possibility of fructose dehydration in ethanol medium, this is transformed into E-fructose by ethylation (3), thus this com-

[a] N. García-Bosch, Prof. A. Guerrero-Ruiz
Department of Inorganic and Technical Chemistry
Instituto UNED
Facultad de Ciencias
Paseo Senda del Rey 9
Madrid 28040 (Spain)
E-mail: aguerro@ccia.uned.es

[b] N. García-Bosch, Dr. B. Bachiller-Baeza, Prof. I. Rodríguez-Ramos
N. García-Bosch, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos
Instituto de Catálisis y Petroquímica
Instituto CSIC
Marie Curie 2
Cantoblanco 28049 (Spain)

N. García-Bosch, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Tracking the paths for the sucrose transformations over bifunctional Ru-POM/AC catalysts, *Catalysis Today* (aceptado)

➤ **En revisión**

N. García-Bosch, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz,

OTRAS PUBLICACIONES

N. García-Bosch, M. Liras, I. Quijada-Garrido, O. García, Multiamino polymeric capping of fluorescent silver nanodots as an effective protective, amphiphilic and pH/thermo-responsive coating, *RSC Adv.*, 6 (2016) 67643 – 67650.

CURRICULUM VITAE

Educación y formación:

❖ **UNED**

Doctorado en ciencias (2016-2019)

Título de la tesis doctoral: Catalizadores ácidos basados en polioxometalatos aplicados en transformaciones de derivados de la biomasa.

Director: Dr. Antonio Guerrero Ruiz

Codirectora: Dra. Inmaculada Rodríguez Ramos

❖ **Universidad Complutense de Madrid**

Máster en materiales avanzados y nanofísica (2014-2015)

Proyecto de investigación: Multiamino polymeric capping of fluorescent silver nanodots as an effective protective, amphiphilic and pH/thermo-responsive coating.

Directora: Dra. Olga García Ballesteros

❖ **Universitat Rovira i Virgili**

Grado en química (2010-2014)

Proyecto de investigación: Synthesis and separation of silica micro and nanoparticles for different applications. (Nottingham Trent University)

Directora: Dra. Maria Elena Fernández Gutiérrez

Codirectora (Nottingham Trent University): Dra. Carole Perry

Congresos y presentaciones:

❖ **SECAT 2017**

Congreso de la sociedad española de catálisis, Oviedo Junio del 2017.

Comunicación oral flash y póster: Correlating acidic properties of heteropolyacid derived catalysts with their performances in the fructose dehydration reaction.

❖ **CarboCat 2018**

CarboCat-VIII: 8th International Symposium on Carbon for Catalysis, Oporto Junio del 2018.

Comunicación oral y poster: Tracking the paths for the sucrose transformations over bifunctional Ru-POM/AC catalysts.