



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA A PRODUCTOS QUÍMICOS DE INTERÉS Y CARBURANTES MEDIANTE DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA E HIDRODESOXIGENACIÓN

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

BORJA OLIVER TOMÁS

Dirigida por:

Dr. MICHAEL RENZ

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

València, septiembre de 2017

AGRADECIMIENTOS

En primer lloc m'agradaria agrair-li al meu director de tesi, Dr. Michael Renz, la seua dedicació i ajuda al llarg d'aquests anys. Donar-li les gràcies per haver confiat amb mi des del primer dia, per tot l'esforç que de treure aquest treball endavant i per tot el que he après de química i del treball ben fet.

Al professor Avelino Corma, per haver-me donat l'oportunitat de treballar en l'ITQ, per ajudar-me a obtenir el suport econòmic de la beca JAE i per aconsellar-me en el treball.

Als meus companys de grup. A Estefanía qui m'acollí amb els braços oberts des del primer dia i m'ensenyà a treballar en un laboratori. A Lina, per totes aquelles hores que hem passat junts davant dels reactors, per l'admirable força de voluntat que té, per haver-me ensenyat el món i per tantes altres coses. A Claudia per tots els moments que hem passat dins i fora del laboratori. A Olalla, Misha, Rubén i Pedro.

Agrair a la Dra. Mer i Dra. Angeles haver col·laborat amb elles i pels càlculs teòrics que m'han ajudat al llarg de la tesi. També a la resta de professors i investigadors del ITQ que han tingut la porta del despatx oberta per resoldre dubtes, qüestions i problemes.

A Laura i Raquel, per tots aquells moments bons i no tan bons. Per haver-me recolzat en els moments més durs, per escoltar-me quan ho necessitava. Xiques, sempre vos estaré agraït.

Als companys de treball amb els que he treballat dia a dia i hem compartit sopars, esmorzars, nits de festa i molts bons moments: Andrea, Javi Ceuta, Ferran, Sergio, Juan, Victor, Victoria, Javi N., Alberto, Karen, Maike, Almudena i Fran. A Marta (Madrid), Fátima, Manolo, Amada. A Ceci i Dalghi.

A Jose (Pepemi), Bea, Fanny, Saray, Jorge, Silvia i Dani per les hores compartides amb café i bocata.

A la gent de QF: Alberto, Chelo, Cris, Jaime, Marvin, Miriam, Susana i Zaher.

A la resta de companys de treball que per un motiu o d'altre tinc alguna cosa que agrair: Amparo, Abde, Yanik, Laurent, Ángel, Carmen, Pablo, Laura, Nastia, Marta P, Eva B., Tere, Isabel M., Elena i Eva L.

Donar les gràcies als tècnics, gent de taller i administració pel seu el treball que fa possible el nostre.

A Jordi i a May, per tots aquests anys junts, per tantes xarrades, per tants bons temps amb vosaltres. Als amics del poble que sempre estan ahí. A la resta d'amics i gent que d'un mode o d'altre m'han acompanyat i ajudat al llarg d'aquest camí. A aquells familiars que m'han donat suport al llarg d'aquests anys.

Finalment als meus pares, per tot el que han fet per mi, pel seu suport al llarg de tots aquests anys, pel seu esforç, dedicació i treball. Gràcies.

Moltes gràcies a tots!!!

RESUMEN

La presente tesis tuvo como objetivo el aprovechamiento y la valorización de productos de biomasa o sus derivados aplicando los principios de la química sostenible.

Se estudió la reacción de descarboxilación cetónica de ácidos carboxílicos en presencia de óxidos de metal. Se demostró que el ZrO_2 es un excelente catalizador de la reacción, razonablemente estable con el tiempo en lecho fijo y reusable. Se investigó la reactividad de diferentes sustratos sobre el ZrO_2 en función del grado de sustitución del carbono en posición alfa. El ácido 2-metilbutanoico, con un metilo sustituyendo a uno de los H_α e introduciendo un impedimento estérico, presentó velocidades de reacción más lentas que el ácido pentanoico con dos H_α . Se concluyó que para el ácido 2-metilbutanoico las reacciones ocurren preferentemente en las aristas y los vértices del catalizador.

Se estudió la reactividad de los ácidos sin átomos de hidrógeno en posición alfa que no deben reaccionar por el mecanismo vía el β -cetoácido, el cual se está favoreciendo en la literatura como mecanismo para la descarboxilación cetónica. No hay reacción en las condiciones estándar, y al forzar las condiciones de reacción para el ácido pivalico trabajando a temperaturas elevadas, se observó que se produce la reacción retro-Koch, además de otras reacciones como la hidrogenación, el reordenamiento y la fractura del ácido. También en el caso del ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico se produjo la reacción retro-Koch produciendo dos isómeros del ácido 2,2,5-trimetilhexenoico que después forman productos secundarios como una cetona y una lactona. Estos resultados refuerzan aún más el mecanismo propuesto vía el β -cetoácido.

El ZrO_2 fue empleado como catalizador para la obtención de alcanos lineales de cadena larga, del rango de ceras, a partir de sustancias de origen renovable como aceite vegetal y sus derivados. Trabajando en las condiciones

optimizadas se transformó el estearato de metilo a ceras con un rendimiento del 60% (del cual un 72% de las moléculas tienen 35 carbonos). Al emplear aceite de girasol como sustrato el rendimiento final a las ceras es de más del 40%, pero se requirió una segunda etapa de hidrogenación. En el caso del aceite se produce un buen número de fragmentaciones debidas en cierta medida a las insaturaciones de los ácidos grasos y a radicales promovidos por el glicerol.

En la tesis se puso en evidencia la singular actividad catalítica del TiO_2 respecto al ZrO_2 cuando se emplean ácidos carboxílicos como sustratos. El TiO_2 también cataliza la reacción de descarboxilación cetónica, mostrando mayores rendimientos a la cetona que el ZrO_2 a temperaturas de reacción bajas, de 325 – 350 °C. Además, el TiO_2 cataliza una serie de reacciones en cascada que desembocan en la obtención de olefinas. Se demostró que sobre la superficie del TiO_2 ocurrieron transferencias de hidruros entre diferentes moléculas además de la condensación aldólica de cetonas, ambas jugando un papel importante en la formación de las olefinas. Estas reacciones fueron aprovechadas para la producción de un bio-carburante. Con el TiO_2 se consiguió que el bio-carburante contuviese compuestos de mayor peso molecular que con el ZrO_2 debido a las reacciones de formación de enlaces C–C que cataliza. Consecuentemente, se llegó a aumentar la cantidad de la fracción diésel sustituyendo el ZrO_2 por TiO_2 , al emplear como sustrato el ácido pentanoico que se puede obtener a partir de sacáridos.

RESUM

La present tesi va tenir com a objectiu l'aprofitament i la valorització de productes de biomassa o els seus derivats aplicant els principis de la química sostenible.

Es va estudiar la reacció de descarboxilació cetònica d'àcids carboxílics en presència d'òxids de metall. Es va demostrar que el ZrO_2 és un excel·lent catalitzador de la reacció, raonablement estable amb el temps en un llit fix i reutilitzable. Es va investigar la reactivitat de diferents substrats sobre el ZrO_2 en funció del grau de substitució del carboni en posició alfa. L'àcid 2-metilbutanoico, amb un metil substituïnt a un dels H_α i introduint un impediment estèric, va presentar velocitats de reacció més lentes que l'àcid pentanoico amb dos H_α . Es va concloure que per a l'àcid 2-metilbutanoico les reaccions ocorren preferentment en les arestes i els vèrtexs del catalitzador.

Es va estudiar la reactivitat dels àcids sense àtoms d'hidrogen en posició alfa que no han de reaccionar pel mecanisme via el β -cetoàcid, que s'està afavorint en la literatura com a mecanisme per la descarboxilació cetònica. No hi ha reacció en les condicions estàndard i, en forçar les condicions de reacció per a l'àcid pivalíco treballant a temperatures elevades, es va observar que es produeix la reacció retro-Koch, a més d'altres reaccions com la hidrogenació, el reordenament i la fractura de l'àcid. També en el cas de l'àcid 2,2,5,5-tetrametiladípico es va produir la reacció retro-Koch produint dos isòmers de l'àcid 2,2,5-trimetilhexenoico que després formen productes secundaris com una cetona i una lactona. Aquests resultats reforcen encara més el mecanisme proposat via el β -cetoàcid.

El ZrO_2 va ser emprat com a catalitzador per a l'obtenció d'alcans lineals de cadena llarga, del rang de ceres, a partir de substàncies d'origen renovable com a oli vegetal i els seus derivats. Treballant en les condicions optimitzades es va transformar el estearat de metil a ceres amb un rendiment del 60% (del qual un

72% de molècules tenen 35 carbonis). Al emprar oli de gira-sol com a substrat el rendiment final a les ceres es de més del 40%, però es va requerir una segona etapa de hidroxigenació. En el cas de l'oli es produeix un bon nombre de fragmentacions degudes en certa mesura a les instauracions dels àcids grassos i a radicals promoguts pel glicerol.

En la tesi es va posar en evidència la singular activitat catalítica del TiO_2 respecte al ZrO_2 quan s'empren àcids carboxílics com a substrats. El TiO_2 també catalitza la reacció de descarboxilació cetònica, mostrant majors rendiments a la cetona que el ZrO_2 a temperatures de reacció baixes, de 325 – 350 °C. A més, el TiO_2 catalitza una sèrie de reaccions en cascada que desemboquen en l'obtenció d'olefines. Es va demostrar que sobre la superfície del TiO_2 van ocórrer transferències d'hidrògens entre diferents molècules a més a més de la condensació aldòlica de cetones, ambdues jugant un paper important en la formació de les olefines. Aquestes reaccions van ser aprofitades per a la producció d'un bio-carburant. Amb el TiO_2 es va aconseguir que el bio-carburant contingués composts de major pes molecular que amb el ZrO_2 a causa de les reaccions de formació d'enllaços C–C que catalitza. Conseqüentment, es va arribar a augmentar la quantitat de la fracció dièsel substituint el ZrO_2 per TiO_2 , al utilitzar com a substrat l'àcid pentanoico que es pot obtenir a partir de sacàrids.

ABSTRACT

The purpose of the present thesis was the use and valorisation of biomass platform molecules or their derivatives, applying the principles of sustainable chemistry.

The reaction of ketonic decarboxylation of carboxylic acids was studied in the presence of metal oxides. ZrO_2 was shown to be an excellent catalyst for the reaction, reasonably stable with time on stream and reusable. The reactivity of different substrates over ZrO_2 was investigated with respect to the degree of substitution of the carbon in alpha position. 2-methylbutanoic acid, with one methyl replacing one of the alpha H atoms and, thereby, introducing a steric hindrance, showed slower reaction rates than pentanoic acid with two alpha H_α . It was concluded that for 2-methylbutanoic acid reactions occurred preferentially at the edges and the corners of the catalyst.

The reactivity of the acids without alpha hydrogen atoms, which cannot react via the mechanism involving the β -ketoacid, was studied. There was no reaction under standard conditions, and when the reaction conditions were forced by increasing reaction temperature, pivalic acid was transformed. It was observed that a retro-Koch reaction occurred, in addition to other reactions like hydrogenation, rearrangement and fragmentation. Also in the case of 2,2,5,5-tetramethyladipic acid, the retro-Koch reaction produced two isomers of 2,2,5-trimethylhexenoic acid, which then reacted further to by-products such as a ketone and a lactone. These results further reinforce the proposed mechanism via the β -ketoacid for carboxylic acids containing at least one alpha hydrogen atom.

ZrO_2 was used as a catalyst for the production of long chain linear alkanes in the range of waxes, from substances of renewable origin such as vegetable oil and its derivatives. Working under optimized conditions, methyl stearate was converted into waxes with a yield of 60% (72% of this fraction was molecules with

35 carbons). When using sunflower oil as substrate the final yield of the waxes was higher than 40%, but a second hydrodeoxygenation step was required. In the case of the oil, a large number of fragmentations was produced. In part this was due to the insaturations of fatty acids, and probably also to radicals, promoted by the glycerol part.

In this thesis, the unique catalytic activity of TiO_2 , with respect to ZrO_2 , was evidenced when carboxylic acids were employed as substrates. TiO_2 catalyzes the ketone decarboxylation reaction, showing higher yields to the ketone than ZrO_2 at low reaction temperatures, between 325 to 350 °C. In addition, TiO_2 catalyzes cascade reactions that lead to the production of olefins. It was shown that on the surface of the TiO_2 , hydrogen transfer occurred between different molecules, and also aldol condensation of ketones, both playing an important role in the formation of the olefins. These reactions were used for the production of a biofuel. With TiO_2 , the biofuel contains more compounds with higher molecular weight than the biofuel produced with ZrO_2 due to the C–C bond formation reactions, which are catalyzed by TiO_2 . Consequently, the amount of the diesel fraction was increased by replacing the ZrO_2 by TiO_2 , when pentanoic acid, available from the saccharides, was reacted.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	3
1.1 QUÍMICA SOSTENIBLE	3
1.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA	6
1.2.1 CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y QUÍMICA SOSTENIBLE.....	6
1.2.2 ÓXIDOS DE METAL COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.....	7
1.2.2.1 ÓXIDO DE ZIRCONIO	9
1.2.2.2 ÓXIDO DE TITANIO	11
1.3 LA BIOMASA COMO FUENTE RENOVABLE RECURSOS.....	13
1.3.1 TRIGLICÉRIDOS Y ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS. FUENTES DE ORIGEN RENOVABLE.....	16
1.3.2 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. FUENTES DE ORIGEN RENOVABLE	17
2. OBJETIVOS.....	23
3. ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y SU APROVECHAMIENTO EN LA VALORIZACIÓN DE DERIVADOS DE BIOMASA.....	29
3.1 INTRODUCCIÓN.....	29
3.1.1 LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA	29
3.1.1.1 APLICACIONES DE LAS CETONAS.....	30
3.1.1.2 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	31
3.1.1.3 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÉSTERES	33
3.1.1.4 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ALDEHÍDOS Y ALCOHOLES.....	35
3.1.1.5 CATALIZADORES DE LA REACCIÓN DE DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA.....	36

3.1.1.6	CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA.....	37
3.1.1.7	MECANISMO DE REACCIÓN DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	38
3.1.1.7.1	MECANISMO DE REACCIÓN PARA ÓXIDOS METÁLICOS DE BAJA ENERGÍA RETICULAR	41
3.1.1.7.2	MECANISMO DE REACCIÓN PARA ÓXIDOS METÁLICOS DE ALTA ENERGÍA RETICULAR	43
3.1.2	HIDRODESOXIGENACIÓN DE CETONAS.....	51
3.2	ANTECEDENTES AL ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA	52
3.2.1	DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DEL ÁCIDO DECANOICO SOBRE DIVERSOS CATALIZADORES DE ÓXIDOS DE METALES.....	52
3.2.2	EL ZrO ₂ COMO CATALIZADOR DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE DIVERSOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS LINEALES.....	60
3.2.3	INTENSIFICACIÓN DEL PROCESO Y COMPARACIÓN DE DIFERENTES CATALIZADORES DE HIDRODESOXIGENACIÓN	67
3.3	ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS RAMIFICADOS	70
3.3.1	LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL ZrO ₂ PARA LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS RAMIFICADOS. IDENTIFICACIÓN DE LOS CENTROS ACTIVOS.....	70
3.4	DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS SIN H _α : LOS CASOS DEL ÁCIDO PIVÁLICO Y ÁCIDO 2,2,5,5-TETRAMETILADÍPICO.....	87
3.4.1	ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DEL ÁCIDO PIVÁLICO EN CONDICIONES FORZADAS	88
3.4.2	ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DEL ÁCIDO 2,2,5,5-TETRAMETILADÍPICO.....	97
3.5	VALORIZACIÓN DE DERIVADOS DE LA BIOMASA A TRAVÉS DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA Y LA HIDRODESOXIGENACIÓN	106

3.5.1 EL ZrO_2 COMO HERRAMIENTA PARA LA CREACIÓN DE ENLACES CARBONO–CARBONO	106
3.5.2 EL Pt/Al_2O_3 COMO CATALIZADOR DE HIDRODESOXIGENACIÓN.....	109
3.5.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR DE Pt/Al_2O_3	110
3.5.2.2 HIDRODESOXIGENACIÓN DE LA 5-NONANONA MEDIANTE Pt/Al_2O_3 Y OPTIMIZACIÓN DE LA REACCIÓN.....	111
3.6 CONCLUSIONES.....	115
4. TRANSFORMACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL Y DEL ÉSTER METÁLICO DE UN ÁCIDO GRASO EN CERAS	119
4.1 INTRODUCCIÓN.....	119
4.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES	122
4.2.1 CONSIDERACIONES PREVIAS.....	122
4.2.2 TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE ACEITE DE GIRASOL EN PRESENCIA DEL CATALIZADOR DE ZrO_2	126
4.2.3 REACCIONES DE ESCISIÓN ENTRE ENLACES CARBONO-CARBONO.....	139
4.3 CONCLUSIONES.....	144
5. CONVERSIÓN DIRECTA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN ALQUENOS MEDIANTE ÓXIDO DE TITANIO EN AUSENCIA DE METALES NOBLES	149
5.1 INTRODUCCIÓN.....	149
5.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES	150
5.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	150
5.2.2 COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DEL TiO_2	153
5.2.3 REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO CON TiO_2	161
5.2.4 EL IMPACTO DE LAS REACCIONES DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA.....	168
5.2.5 VENTAJAS PARA LA CETONIZACIÓN SOBRE TiO_2 FRENTE AL ZrO_2 PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES.....	172
5.3 CONCLUSIONES.....	177

6. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	181
6.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS.....	181
6.1.1 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS Y PRODUCTOS.....	181
6.1.1.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES.....	182
6.1.1.2 CROMATOGRAFÍA DE GASES DE INYECCIÓN EN COLUMNA (ON-COLUMN)	183
6.1.1.3 CROMATOGRAFÍA DE GASES EN DOS DIMENSIONES	183
6.1.1.4 CROMATOGRAFÍA RÁPIDA DE GASES DE REFINERÍA	184
6.1.1.5 DESTILACIÓN SIMULADA.....	184
6.1.1.6 CROMATOGRAFÍA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS	185
6.1.1.7 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	185
6.1.1.8 VALORACIÓN DE KARL FISCHER	186
6.1.1.9 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE	186
6.1.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS CATALIZADORES	187
6.1.2.1 ANÁLISIS TEXTURAL	187
6.1.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	187
6.1.2.3 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO Y DIFERENCIAL.....	188
6.1.2.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER	189
6.1.2.5 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	190
6.1.2.6 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.....	190
6.1.2.7 QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO	191
6.2 BALANCE DE MATERIA Y DESCRIPTORES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS .	191
6.2.1 BALANCES DE MATERIA	192

6.2.2 CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN, EL RENDIMIENTO Y LA SELECTIVIDAD	192
6.2.3 DEFINICIONES DE VELOCIDAD ESPACIAL, TIEMPO DE CONTACTO Y FRECUENCIA DE CONVERSIÓN	194
6.3 SISTEMA EXPERIMENTAL DEL REACTOR DE LECHO FIJO	195
6.3.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN DE LECHO FIJO A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.....	196
6.3.2 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN DE LECHO FIJO A PRESIÓN	200
6.3.3 PUESTA A PUNTO DEL SISTEMA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL GENERAL	202
6.3.3.1 LLENADO DE LA JERINGA DE ALIMENTACIÓN (J-1).....	202
6.3.3.2 MONTAJE DEL CATALIZADOR, COMPROBACIÓN DE LA ESTANQUEIDAD DEL SISTEMA Y MONTAJE DE LA MANTA CALEFACTORA	203
6.3.3.3 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR Y REACCIÓN.....	204
6.3.3.4 CALCINACIÓN IN SITU	204
6.3.3.5 RECOGIDA DE MUESTRAS	205
6.3.3.6 APAGADO DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.....	206
6.4 SUSTANCIAS, CATALIZADORES Y SOPORTES DE CATALIZADORES COMERCIALES EMPLEADOS	207
6.5 DESCRIPCIÓN DE LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Y LOS PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS	208
6.5.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DEL EL CAPÍTULO 3 “ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y SU APROVECHAMIENTO EN LA VALORIZACIÓN DE DERIVADOS DE BIOMASA”	213
6.5.1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	213
6.5.1.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS.....	216

6.5.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Y LOS PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DEL EL CAPÍTULO 4 “TRANSFORMACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL Y DEL ÉSTER METÍLICO DE UN ÁCIDO GRASO EN CERAS”	227
6.5.2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	227
6.5.2.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS.....	227
6.5.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DEL EL CAPÍTULO 5 “CONVERSIÓN DIRECTA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN ALQUENOS MEDIANTE ÓXIDO DE TITANIO EN AUSENCIA DE METALES NOBLES”	230
6.5.3.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	230
6.5.3.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS.....	230
7. CONCLUSIONES GENERALES	237
8. BIBLIOGRAFÍA.....	241
9. ANEXOS	253
9.1 ANEXO I. DETERMINACIÓN DE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN PARA LA REACCIÓN DE DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE LOS ÁCIDOS PENTANOICO Y 2-METILBUTANOICO SOBRE ZrO_2	253
9.2 ANEXO II. INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA DE LA TRANSFORMACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL Y DEL ÉSTER METÍLICO DE UN ÁCIDO GRASO EN CERAS..	261
9.3 ANEXO III. ACRÓNIMOS, ABREVIATURAS Y NOTACIÓN MATEMÁTICA	263
9.4 ANEXO IV. ÍNDICE DE TABLAS	267
9.5 ANEXO V. ÍNDICE DE FIGURAS	269
9.6 ANEXO VI. ÍNDICE DE ESQUEMAS	273
9.7 ANEXO VII. ÍNDICE DE ECUACIONES.....	275

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 QUÍMICA SOSTENIBLE

El sector químico tiene un rol muy importante en la sociedad actual. Se encarga de la transformación de materias primas en otros compuestos útiles con el objetivo de satisfacer las necesidades de las personas y de mejorar la calidad de vida. El impacto que tiene en la vida cotidiana es muy significativo al estar presente en multitud de aspectos y productos, como son los alimentos, combustibles, fármacos, plásticos y un largo etcétera. Además de ser claves en otros sectores como la agricultura (fertilizantes y pesticidas), en la siderurgia, electrónica, minería, industria textil, etc.

A lo largo de la Historia la industria química ha generado grandes cantidades de desechos que han tenido un impacto negativo en las personas, la sociedad y el medio ambiente (contaminación, generación de residuos, etc.). En las últimas décadas esto ha ido cambiando y se ha tomado conciencia que el progreso y el bienestar de los seres humanos debe compaginarse con la preservación del medio ambiental y la salud humana. De este modo se ha ido endureciendo la legislación medioambiental a favor de procesos químicos más limpios y menos peligrosos. Otro problema que se ha sumado es que muchos de los recursos empleados por la industria como las materias primas y la energía son limitados o no renovables. Todos estos aspectos son un reto que debe de ser enfrentado por el sector químico.

La química sostenible nace como respuesta a los problemas anteriores, con el afán de encontrar soluciones a los nuevos retos sin que merme la calidad de vida de la sociedad actual. La química sostenible se define como “el diseño de productos y procesos químicos que reduzcan o eliminen el uso y generación de sustancias peligrosas con el mínimo consumo de energía”.^[1] Tiene el fin de minimizar o eliminar los problemas medioambientales y para la salud humana generados por el

sector químico. Además de ello también pretende mejorar la seguridad de los procesos industriales. La filosofía de la química sostenible no trata de remediar los problemas del sector químico sino de no producirlos. El 1998 Anastas y Warner enumeraron los doce principios básicos en los que se sustenta la química sostenible que a continuación se exponen.

- 1. Prevención:** es preferible evitar la producción de un residuo antes que eliminarlo una vez formado.
- 2. Integración de materias:** los métodos de síntesis deberán diseñarse para que el producto final incorpore al máximo todos los materiales usados durante el proceso (elevada economía atómica).
- 3. Síntesis menos peligrosa:** en la medida de lo posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias con poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
- 4. Diseño seguro:** los productos químicos deberán ser diseñados para mantener su eficacia en el funcionamiento a la vez que reduzcan su toxicidad.
- 5. Reducción de sustancias auxiliares:** se evitará el uso de sustancias auxiliares (disolventes, reactivos de separación, etc.) y, si se utilizan, que sean lo más inocuo posible.
- 6. Eficiencia energética:** los requerimientos energéticos deberán ser minimizados en lo posible por su impacto medioambiental y económico. Serán preferibles métodos de síntesis a temperatura y presión ambientes.
- 7. Uso de materias primas renovables:** las materias primas deben ser renovables, siempre que sea técnica y económicamente viable.
- 8. Reducción de derivados:** evitar en lo posible la derivatización (grupos bloqueantes o de protección-desprotección, modificación temporal de procesos físicos-químicos).
- 9. Catálisis:** se emplearán catalizadores, los más selectivos posibles, en vez de reactivos estequiométricos.
- 10. Biodegradabilidad:** los productos químicos se diseñarán para que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente sino que se degraden a productos inocuos.

11. Análisis continuo de contaminación: es necesario desarrollar metodologías analíticas que permitan una monitorización y control en tiempo real del proceso, previniendo la formación de sustancias peligrosas.

12. Seguridad intrínseca y prevención de accidentes: se elegirán las sustancias empleadas y la forma en que éstas son usadas en los procesos químicos minimizando el potencial de accidentes químicos, incluidas las emisiones, explosiones e incendios.

Hay que recalcar otros aspectos que tiene la incorporación de la química sostenible a la industria. Desde un punto de vista económico y estratégico se puede conseguir una reducción de los costes económicos en la gestión y remediación de los residuos. Por ejemplo, un incremento en la eficiencia del uso de los reactivos o una reducción de la energía reducen los costes de producción proporcionando una ventaja competitiva. Otro aspecto destacado del sector químico es la mala imagen que en general se tiene ante la sociedad. La química sostenible podría contribuir a mejorar dicha imagen

Con todo ello, la química sostenible busca mejorar todos los aspectos negativos del sector sin sacrificar la competitividad. El objetivo final es el de mejorar los procesos químicos y que la producción de los productos tenga el menor impacto sobre el medio ambiente y la salud humana, haciendo sostenible los propios procesos.

En la tesis doctoral se buscó aplicar los principios de la química sostenible en la medida de lo posible. La catálisis heterogénea es una parte central del trabajo junto al empleo de materias primas renovables. La investigación se centra en reacciones como la descarboxilación cetónica o la hidroximetilación, que producen subproductos relativamente inocuos tales como agua y dióxido de carbono. Además estas reacciones incorporan una gran parte del sustrato en el producto final, consiguiendo una eficiencia atómica alta.

En los siguientes apartados se van a exponer algunos conceptos básicos de catálisis heterogénea y de biomasa como fuente renovable de recursos.

1.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

1.2.1 CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y QUÍMICA SOSTENIBLE

El catalizador es una sustancia que interviene en la reacción química aumentando la velocidad en que ésta se aproxima al equilibrio o al estado final sin que sea consumido en la reacción. Los catalizadores tienen un papel muy importante en los procesos químicos al disminuir la energía de activación, acelerando la velocidad respecto a la reacción no catalizada.

Son preferibles los catalizadores con elevada actividad y que permitan dirigir la selectividad a un producto determinado, reduciendo la formación de subproductos y aprovechando al máximo los sustratos. Además, se requiere una vida útil aceptable que los haga económicamente viables.

La catálisis heterogénea es uno de los pilares de la química. Se busca que los catalizadores sean lo más activos, selectivos y reutilizables y, además, evitar el uso de reactivos estequiométricos. Con la catálisis se busca aumentar la velocidad de reacción, reducir o prevenir la contaminación y la generación de residuos, además de ahorrar energía en los procesos químicos (tanto en la reacción como en los procesos posteriores de separación).

En la química sostenible es preferible el empleo de catalizadores heterogéneos en vez de los homogéneos. Es debido a la mayor facilidad en la separación de los catalizadores respecto a los productos y reactivos no reaccionados. Por el contrario, es difícil recuperar los catalizadores homogéneos y, en algunos casos, se requiere de etapas posteriores de neutralización, descomposición y separación, generando un mayor volumen de productos indeseados. Los catalizadores heterogéneos pueden utilizarse de forma continua o reutilizarse, reduciéndose los desechos y amortizando mejor su coste. Los catalizadores heterogéneos pueden ser menos peligrosos que algunos catalizadores tradicionales (p. ej. los ácidos minerales respecto a los sólidos ácidos) y más estables a temperaturas elevadas. No todo son ventajas en la catálisis heterogénea, por ejemplo pueden llegar a tener precios elevados, ser difíciles de

preparar, requieren una área superficial suficientemente grande, pueden presentar problemas de difusión, etc.

Los catalizadores heterogéneos más extendidos son los sólidos, ejemplos de ellos son los óxidos y sulfuros de metal, los metales y aleaciones, silicatos y aluminosilicatos cristalinos o resinas iónicas entre otros.

Para tener actividad catalítica es necesario que los catalizadores posean centros catalíticos activos que intervienen en la reacción química aumentando la actividad y/o la selectividad al compuesto deseado. Éstos pueden ser centros ácidos como los Brønsted o Lewis, centros básicos como los O^{2-} o centros metálicos propiamente dichos.

Los óxidos metálicos fueron los catalizadores más empleados a lo largo del presente trabajo. Por ello se les va a prestar atención en el siguiente punto, centrándose en dos de ellos: el óxido de zirconio (ZrO_2) y el óxido de titanio (TiO_2).

1.2.2 ÓXIDOS DE METAL COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Los óxidos de metal son sólidos iónicos con una estructura a base de cationes metálicos (M^{n+}) y aniones de oxígeno (O^{2-}). Se emplean como catalizadores heterogéneos en numerosas reacciones, por ejemplo en isomerizaciones, la condensación aldólica, la adición de Michael o la transesterificación entre muchas otras.^[2]

Una característica a tener en cuenta en los óxidos metálicos como catalizadores heterogéneos es la electronegatividad del metal con que se combina. Existe una transferencia de densidad electrónica del metal a los oxígenos, generándose especies O^{2-} . En los metales más electropositivos la nube de electrones está más atraída hacia el oxígeno por lo que las especies iónicas que conforman el sólido están mejor definidas. La basicidad del óxido metálico y la energía reticular están muy ligadas a la electronegatividad del metal que a su vez está directamente relacionada la actividad catalítica para algunas reacciones. Los metales de menor electronegatividad presentan enlaces más iónicos y son óxidos más básicos.

Tanto los cationes metálicos como los aniones de oxígeno superficiales pueden ejercer como centros activos en una reacción química. Los cationes metálicos pueden actuar como aceptores de electrones presentando acidez tipo Lewis. Los aniones O^{2-} son capaces de compartir un par de electrones mediante un enlace dativo con especies electrofílicas funcionando como centros básicos tipo Lewis a su vez también pueden aceptar un protón convirtiéndose en bases Brönsted.

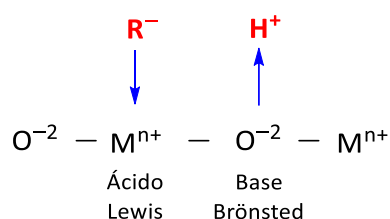


Figura 1.1. Representación de la superficie de un óxido de metal.

Los centros activos de los óxidos que actúan en la catálisis se encuentran en la superficie del sólido. Ésta no es completamente regular, sino que presenta defectos con iones en diferentes estados de coordinación. Coluccia *et al.*^[3] propusieron un modelo de superficie para el MgO (Figura 1.2) que contempla una serie de defectos tales como vértices, bordes, escalones, entrantes, etc. La coordinación de los iones no es la misma en función de la posición que ocupen en la estructura. Esto afectará a las propiedades catalíticas del óxido, pudiéndose encontrar diferentes centros activos en el mismo sólido. La fuerza de los iones depende de la coordinación de éstos, cuando más aislados estén (menos coordinados) mayores fortalezas presentarán. La basicidad de los aniones será mayor para los que ocupan los bordes (O^{2-}_{3c}), seguido por los de las aristas (O^{2-}_{4c}) y los menos básicos, los de los planos (O^{2-}_{5c}). Para los centros metálicos sucede análogamente. En catálisis heterogénea es importante conocer los tipos de centro presentes en el sólido, al igual que el número y la fuerza de éstos.

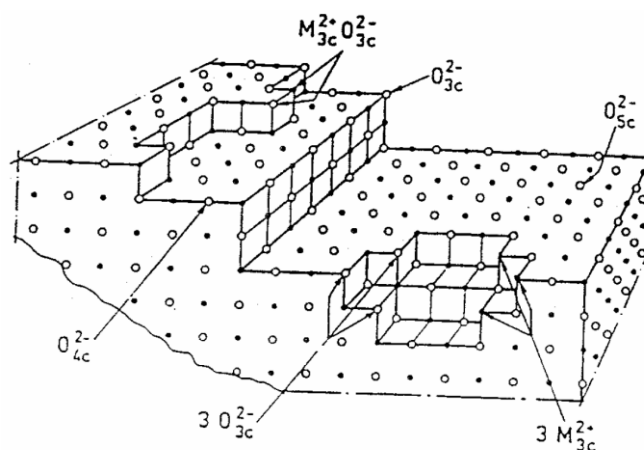


Figura 1.2. Representación de la superficie y de la posición de los iones metálicos (M) y oxígenos (O) para el caso del MgO.^[3]

1.2.2.1 ÓXIDO DE ZIRCONIO

El ZrO_2 presenta cuatro tipos de fases: monoclinica, tetragonal, ortorrómbica y cúbica. La monoclinica es estable hasta temperaturas de unos 1170 °C y se transforma a tetragonal cuando se superan los 1200 °C. Hasta los 2370 °C se mantiene la estructura tetragonal. Desde los 2370 °C hasta la temperatura de fusión (~2700 °C) se sitúa la fase cúbica. La fase ortorrómbica solo se obtiene a elevadas presiones ($>10^5$ atm) a unos 1000 °C.^[4-5] La fase tetragonal y cúbica son metaestables a temperatura ambiente, pero se pueden estabilizar añadiendo otros elementos. El más frecuente de los estabilizadores es el itrio, aunque también se puede emplear magnesio o calcio.^[5]

Es un óxido muy resistente al ataque de ácidos y bases, solo se ve afectado por el HF concentrado o H_2SO_4 caliente y concentrado. También se ve afectado a temperaturas mayores de 300 °C por el tetracloruro de carbono y el fosgeno y a más de 600 °C por el cloro produciéndose ZrCl_4 .^[5]

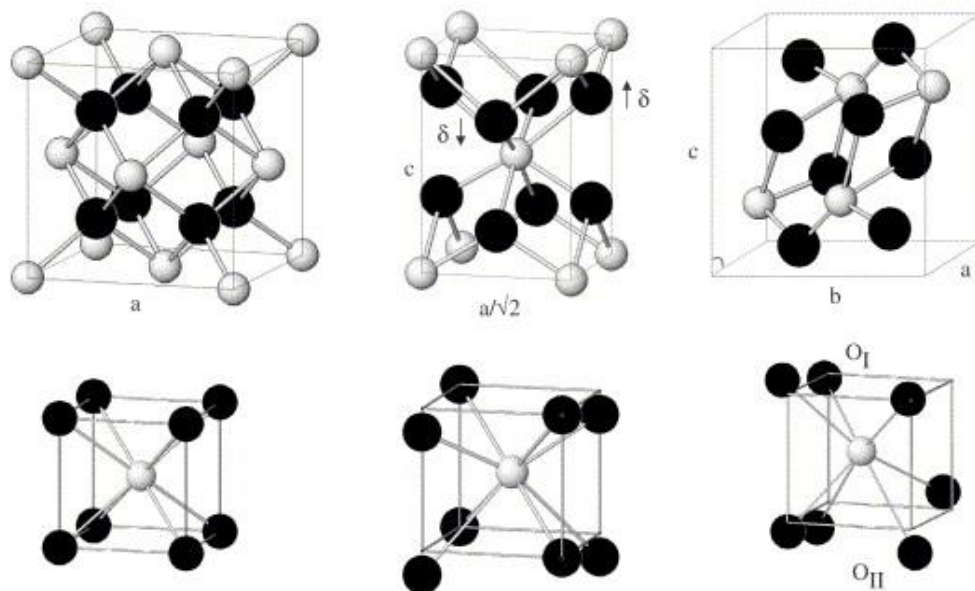


Figura 1.3. Estructuras cristalinas (arriba) y coordinaciones del zirconio con los oxígenos (abajo) para el ZrO_2 a presión atmosférica. Fase cúbica (izquierda), tetragonal (centro) y monoclinica (derecha). Las bolas claras representan zirconios y las oscuras oxígenos.^[6]

El área superficial del ZrO_2 oscila entre los 70 y los 300 m^2 en función del método de preparación, los precursores de zirconio empleados, los compuestos estabilizantes, las condiciones de calcinación, etc.^[7]

El ZrO_2 es un catalizador anfótero, presenta tanto acidez como basicidad superficiales, lo que puede resultar interesante en algunas reacciones químicas.^[8] La fuerza de los centros activos está relacionada con la estructura cristalina. La fase monoclinica presenta menor número de centros Lewis pero de mayor fuerza que la fase tetragonal.^[9] El ZrO_2 posee una muy baja acidez Brönsted. Se ha reportado la presencia de diferentes hidroxilos superficiales.^[10]

El ZrO_2 se emplea como elemento de recubrimiento, pigmento en determinadas aplicaciones, en joyería, en electrónica y en elementos que requieren

alta dureza y resistencia mecánica.^[11] Como catalizador se emplea puro o dopado con otros cationes. Se utiliza en la deshidratación de alcoholes, en deshidrogenación de productos de química fina y en la hidrogenación de algunos compuestos.^[12] Se emplea en la producción de hidrocarburos ramificados pequeños, como el isobuteno, a partir de gas de síntesis por el proceso de “isosíntesis”^[13] y en la elaboración de mercaptanos ligeros a partir de alcohol y H₂S.^[14]

1.2.2.2 ÓXIDO DE TITANIO

El TiO₂ es un óxido natural, con tres polimorfismos principales: rutilo, anatasa, brooquita. Además, existen otras fases como la TiO₂ (B) o la TiO₂ (ii) poliforma y otras formas metaestables.^[15] La unidad básica en todos los casos son los octaedros de [TiO₆] que se ordenan de diferente forma al conectarse de forma distinta a través de las aristas y los vértices^[16] (Figura 1.4). Tanto la fase anatasa como la rutilo presentan estructura tetragonal, mientras que la brooquita ortorrómbica. La fase rutilo es termodinámicamente la más estable, y tanto la fase brooquita como la anatasa tiende a transformarse a la rutilo de forma esporádica a temperaturas de 550 °C y de 500 – 1000 °C respectivamente.^[7] Pero para tamaños de cristal pequeños, de menos de 14 nm, debido a que la energía libre superficial de la anatasa es inferior a la del rutilo, parece que la fase anatasa es la más estable.^[17]

La superficie del TiO₂ típicamente oscila entre los 50 y los 80 m²·g⁻¹ aunque se pueden alcanzar más de 600 m²·g⁻¹ mediante algunas técnicas específicas de preparación.^[7]

En cuanto a la química de su superficie, el TiO₂ presenta acidez Lewis media-alta, acidez Brønsted débil y una basicidad importante. Generalmente los sitios ácido Lewis son más fuertes en la fase anatasa que en la fase rutilo.^[18-19] Estudios de la fase anatasa por IRTF muestran bandas por encima de los 3700 cm⁻¹ correspondientes a hidroxilos (-OH) en su superficie.^[18]

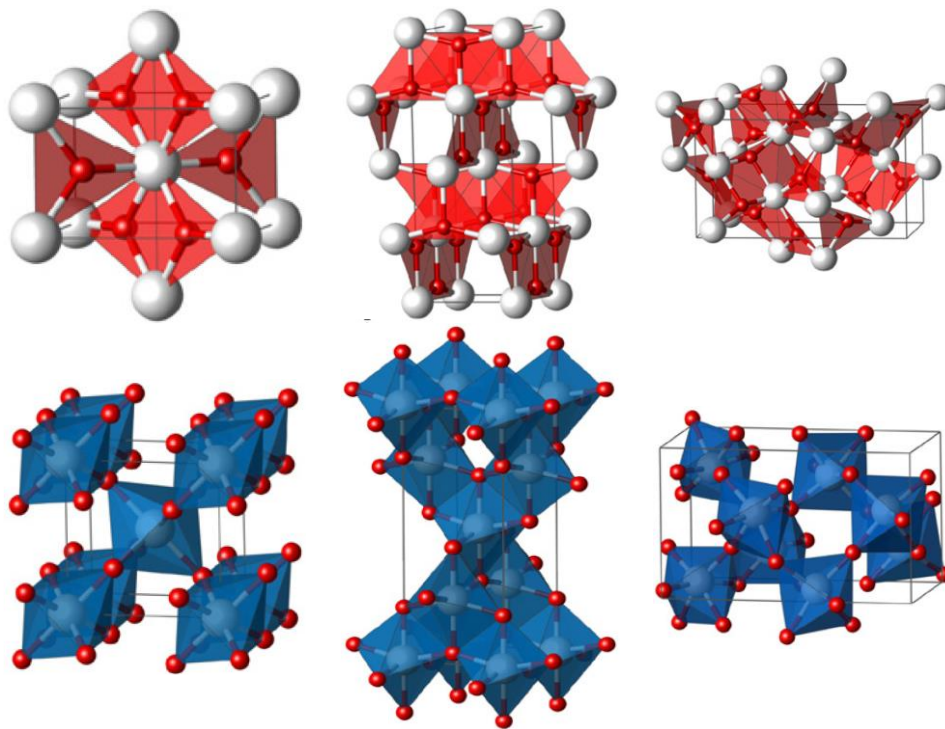


Figura 1.4. Estructuras cristalinas (arriba) y distribución de los octaedros de $[\text{TiO}_6]$ (abajo) para el TiO_2 . Fase rutilo (izquierda), anatasa (centro) y brooquita (derecha). Las bolas grandes representan iones de titanios y las pequeñas oxígenos.^[16]

La mayor aplicación comercial del TiO_2 es como pigmento blanco en pinturas, plásticos, papel, etc. El TiO_2 es un fotocatalizador cuyo uso está muy extendido ya que absorbe la radiación ultravioleta.^[20] Debido a esta propiedad se emplea en superficies autolimpiantes (vidrios, plásticos, metales, textiles, etc.) y para reducir la contaminación ambiental en determinadas zonas.^[15] Como catalizador industrial, el TiO_2 en su fase anatasa tiene varias aplicaciones. Se usa en el proceso Claus para obtener sulfuro elemental a partir de H_2S .^[21-22] También ha sido utilizado como soporte para catalizadores, aunque es recomendable que las temperaturas de reacción no excedan los $400\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar la transición a la fase rutilo, de menor superficie. Entre las aplicaciones del TiO_2 como soporte a nivel industrial se encuentran la reducción catalítica selectiva de NO_x , con NH_3 o urea,

usando catalizadores de V_2O_3 y WO_3 (o MoO_3) como fase activa, tanto para fuentes de emisión móviles como estacionarias.^[23] También se emplea en la oxidación de *o*-xileno a anhídrido ftálico en V_2O_5 soportado en TiO_2 ,^[24-25] y para oxidaciones similares y amoxidaciones con el fin de producir aldehídos aromáticos, ácidos y nitrilos.^[7]

1.3 LA BIOMASA COMO FUENTE RENOVABLE RECURSOS

La biomasa es el conjunto de materia orgánica de origen biológico y la originada a través de procesos de transformación de ésta, bien producidos de forma natural o bien de forma artificial, pero siempre en un tiempo reciente a escala temporal humana. De ella se excluye aquella materia orgánica que tenga un origen fósil (carbón, petróleo, gas natural, etc.) al situarse su origen hace millones de años.

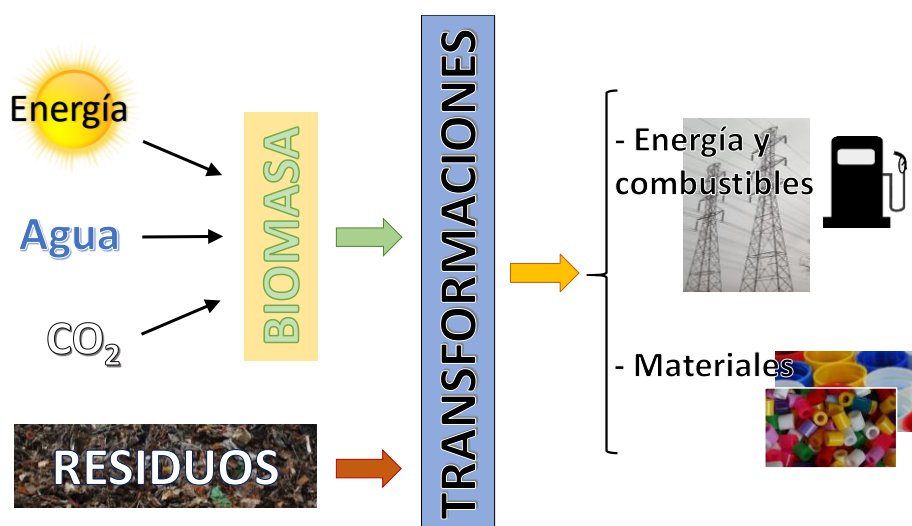


Figura 1.5. La biomasa y los residuos como fuente de recursos renovables aprovechables.

La biomasa se genera de forma regular debido a la facultad de algunos organismos vivos en transformar dióxido de carbono y agua en moléculas más complejas y con un contenido energético mayor. Para ello requieren fuentes externas de energía, generalmente la radiación solar, que hace posible dicho proceso. De este modo, gracias a la fotosíntesis la energía solar queda transformada en energía química en los enlaces intermoleculares. Tanto las diversas moléculas orgánicas formadas como la energía que contienen puede ser aprovechada por los seres humanos mediante la tecnología adecuada.

Las fuentes de biomasa son muy diversas, en ellas se incluyen tanto la materia orgánica producida directamente por vegetales y microorganismos a través de la fotosíntesis como la que generamos los humanos en determinadas transformaciones. Ejemplos de este segundo caso serían los residuos agrícolas, ganaderos y forestales, residuos urbanos, subproductos de industrias como la papelera o la alimentaria, etc.



Figura 1.6. Ejemplos de biomasa.

En los últimos tiempos el empleo de recursos fósiles (petróleo, gas natural y carbón) como fuentes de energía y de materias primas orgánicas ha sido primordial debido a que se pueden emplear de forma masiva. A pesar de su relativa

abundancia, existen unas reservas limitadas de los recursos fósiles, por lo tanto, en un futuro se agotarán al no ser renovables. Éste ha sido uno de los factores que ha hecho replantearse la estrategia actual, moviéndose el foco de atención hacia alternativas renovables como la biomasa. Ésta puede resultar una excelente alternativa a las fuentes fósiles al ser sostenible con el tiempo, contribuyendo a la sostenibilidad de los recursos.

Tanto la biomasa como las fuentes fósiles están constituidos por compuestos orgánicos, pero existen grandes diferencias en su composición. La biomasa presenta un elevado contenido en oxígeno mientras que los recursos fósiles son muy pobres en compuestos oxigenados. Ambos presentan una gran heterogeneidad en la composición, pero en la gran mayoría de casos no se tratan de los mismos compuestos orgánicos.

Los recursos fósiles son elementos vitales en la sociedad actual. Durante decenios se han desarrollado procesos industriales basados en ellos, siendo hoy en día tecnologías suficientemente maduras y competitivas. A esto hay que sumar todos los ingenios mecánicos que emplean los combustibles fósiles con fuente primordial de energía para el transporte de personas y mercancías. Si se quieren substituir dichos recursos limitados por otros sostenibles es necesario desarrollar nuevas disciplinas, tecnologías y procesos que nos hagan menos dependientes. Es por ello que en la tesis se quiere contribuir a este desarrollo empleando compuestos que provengan de la biomasa.

Una parte del presente trabajo se centra en el estudio la reacción de descarboxilación cetónica que emplea como sustratos ácidos carboxílicos que pueden obtenerse de la biomasa. Otra parte se centra en la valorización de aceite vegetal (triglicérido) y de un éster metílico. Todos estos compuestos pueden obtenerse de la biomasa. A continuación se va a profundizar en las diferentes fuentes renovables de las que se pueden obtener.

1.3.1 TRIGLICÉRIDOS Y ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS. FUENTES DE ORIGEN RENOVABLE

Los triglicéridos son compuestos orgánicos resultantes de la combinación de una molécula de glicerina con tres ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos suelen ser de cadena larga, con un número elevado de carbonos que rondan los 14 – 22 carbonos y que pueden presentar una o varias insaturaciones (Figura 1.7). Si los triglicéridos se encuentran líquidos a temperatura ambiente se les denomina aceites y, por el contrario, si son sólidos, grasas.

Los triglicéridos son compuestos naturales producidos por algunos organismos. Un ejemplo son las plantas oleaginosas (como la soja, el girasol, la colza, etc.) que producen frutos o semillas con un alto contenido en aceites. Tradicionalmente se han cultivado estas plantas para usos alimentarios, aunque en los últimos tiempos han aparecido otras como la *Jatropha* o la *Camelina* destinadas solo a obtener aceites con fines energéticos. En los últimos años las microalgas verdes como la *Chlorella*, *Botryococcus braunii* o la *Dunaliella tertiolecta* ha sido tema de estudio. Éstas son organismos unicelulares con capacidad de sintetizar aceites que en un futuro próximo puede que sean una valiosa fuente de triglicéridos.^[26-27]

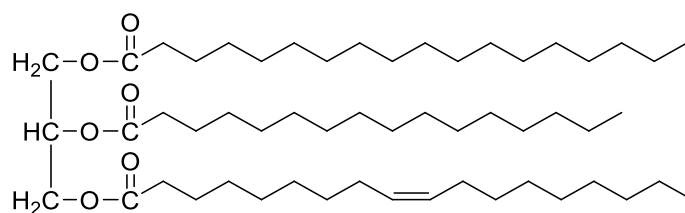


Figura 1.7. Ejemplo de un triglicérido.

Los ésteres de ácidos grasos ($R-COO-R'$) son compuestos orgánicos oxigenados derivados de un ácido en el que al menos un grupo hidroxilo ($-OH$) está sustituido por un grupo alcoxi ($-O-R$).

Los ésteres de ácidos grasos se pueden obtener por transesterificación de triglicéridos con alcoholes en presencia de una base o un ácido como catalizador. De este modo se forma una molécula de glicerina y los ésteres de ácidos grasos. Es una reacción que se produce en varias etapas de equilibrio, en las que el triglicérido se transforma primero en di-, luego en monoglicérido y finalmente en glicerol.^[28] Este es un proceso muy extendido en la producción de biodiesel a partir de aceites, que mayoritariamente emplean NaOH como catalizador. Debido a motivos económicos, el alcohol más utilizado es el metanol, aunque también se pueden emplear otros como el etanol o el isopropanol.^[29]

1.3.2 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. FUENTES DE ORIGEN RENOVABLE

Los ácidos carboxílicos como sustrato de la reacción de descarboxilación cetónica son objeto de estudio de la tesis. Son compuestos orgánicos con un grupo carboxilo ($-\text{COOH}$) en su estructura. A su vez el grupo carboxilo está formado por una combinación de un carbonilo ($\text{R}'\text{RC}=\text{O}$) y un hidroxilo ($-\text{OH}$) sobre el mismo átomo de carbono. Esta combinación tiene efectos sinérgicos que dotan al grupo carboxílico de una química particular. Son compuestos ácidos de tipo Brønsted en los que se puede liberar el protón del hidroxilo. Hay una gran diversidad de compuestos orgánicos que presentan un grupo carboxílico en su estructura. Éstos incluyen otros grupos funcionales como carbonilos, hidroxilos, metilos, ramificaciones, insaturaciones, grupos aromáticos etc. Estos grupos adicionales confieren a cada molécula unas características propias.

Hay una gran diversidad de fuentes naturales de ácidos carboxílicos. Se pueden encontrar libremente como por ejemplo los ácidos cítrico, succínico o cáprico. Otras veces los ácidos pueden formar parte en otros compuestos como en el caso de los aceites y grasas. Hay procesos biológicos como la fermentación, que generan ácidos carboxílicos. Finalmente, se ha propuesto algunos procesos que empleando biomasa conducen a la obtención de ácidos carboxílicos, tal y como como se mostrará más adelante.

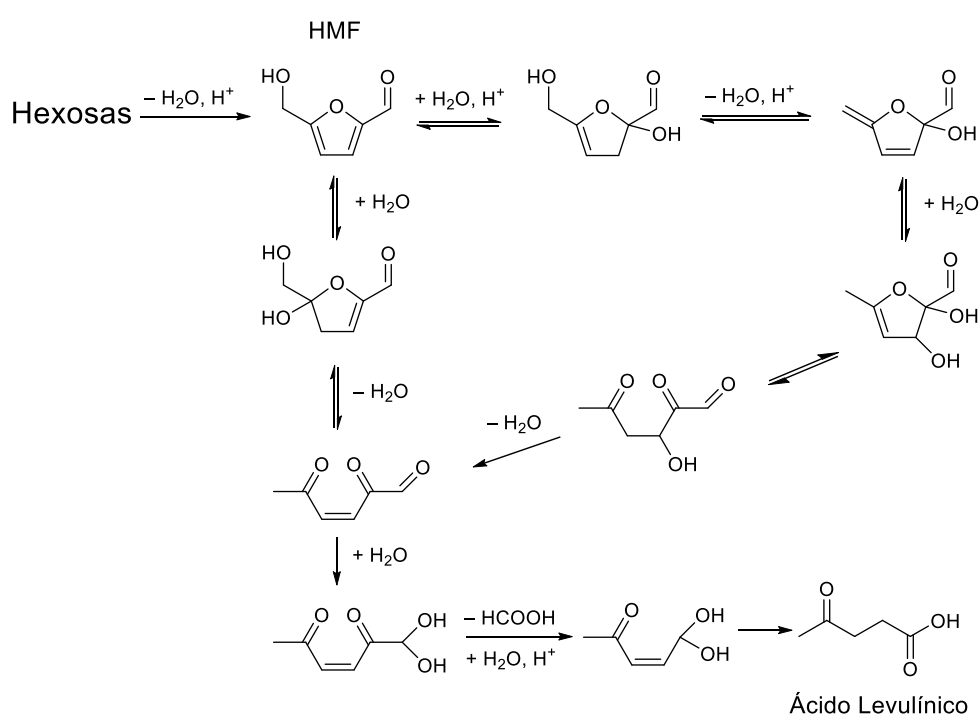
Hay microorganismos capaces de producir ácidos carboxílicos por fermentación de biomasa (p. ej. azúcares, celulosa, almidón, glicerol, etc.). Se requieren condiciones adecuadas para el cultivo y desarrollo de los microorganismos tales como un medio acuoso, nutrientes, pH, temperatura, etc. Los ácidos generados son de cadena corta. Por ejemplo el *clostridium butyricum* produce ácido butírico, los *propionibacterium* generan ácido propanoico y los *acetobacter* ácido acético.^[30-32]

La pirólisis de biomasa lignocelulósica es una técnica que transforma la materia orgánica en moléculas más pequeñas, entre las cuales se encuentran los ácidos carboxílicos. La pirólisis consiste en descomponer térmicamente la biomasa a unas temperaturas de 250 – 500 °C en una atmósfera no oxidante. Como resultado de este proceso se consiguen mezclas de gases, líquidos y residuos carbonosos.^[33] La fracción líquida, también denominada bio-aceite o biocrudo consiste en una mezcla de muchos compuestos orgánicos de menor tamaño que la biomasa de partida. Entre los compuestos que se pueden encontrar en la fracción líquida hay ácidos carboxílicos, aldehídos, alcoholes, cetonas, ésteres, fenoles, aromáticos, etc.^[34] La distribución de los diferentes compuestos en la fracción líquida depende en gran medida de los la biomasa empleada y de las condiciones del proceso. Las concentraciones de ácidos carboxílicos de cadena corta como el acético o el propanoico pueden superar el 25% del contenido.^[33]

Un ácido carboxílico que ha despertado un gran interés es el ácido pentanoico o valérico. Esto se debe a que las pentosas y hexosas se pueden transformar en este ácido. Estos monosacáridos de 5 o 6 carbonos son muy abundantes en la naturaleza, por ejemplo se presentan en forma de dímeros en la sacarosa, como oligosacáridos en la maltodextrina, o como polímeros en la celulosa, el almidón o la hemicelulosa. El proceso de transformación incluye varias reacciones químicas, pero generalmente se divide en dos partes: primero la transformación de los azúcares a ácido levulínico (ácido 4-oxopentanoico) y después la conversión de éste a ácido pentanoico.^[35]

En la primera parte del proceso, la ruta de reacción no es la misma si se tratan de pentosas o de hexosas. Las hexosas se deshidratan en presencia de un catalizador ácido (p. ej. HCl o H₂SO₄) a 5-hidroximetilfurfural (HMF). Tras varias

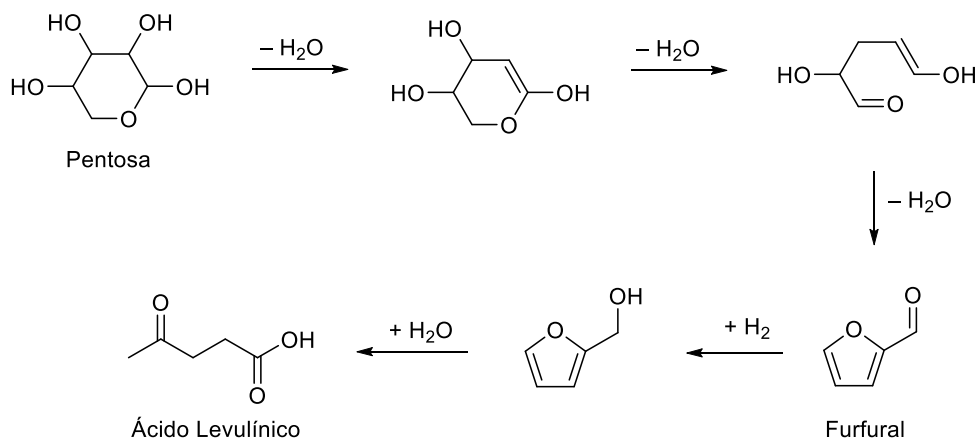
etapas de hidratación y deshidratación se genera ácido levulínico juntamente con un equivalente de ácido fórmico (Esquema 1.1).^[33,35-36] En el caso de las pentosas, éstas se van deshidratando sucesivamente hasta formar furfural. A continuación el furfural se hidrogena a furfuralalcohol, que se hidrata, abriéndose el anillo furánico a ácido levulínico (Esquema 1.2).^[37]



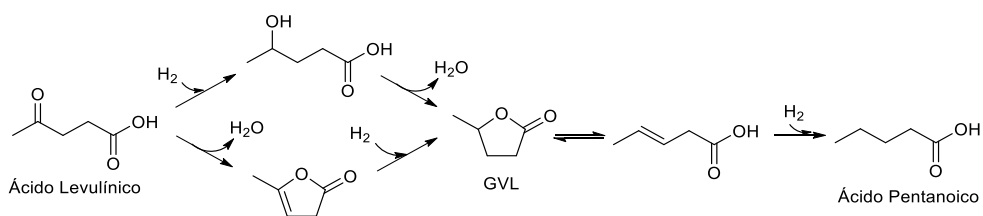
Esquema 1.1. Transformación de hexosas a ácido levulínico.^[36]

En la segunda etapa del proceso el ácido levulínico se transforma a ácido pentanoico vía γ -valerolactona (Esquema 1.3). A su vez, la γ -valerolactona (GVL) se puede conseguir por dos rutas diferentes. Por un lado el ácido levulínico se deshidrata, cicla a α -angéicalactona en presencia de un catalizador ácido para luego hidrogenarse a la γ -valerolactona. Por otro lado, primero se puede hidrogenar el ácido levulínico a ácido 4-hidroxipentanoico y luego deshidratar a la

γ -valerolactona. Posteriormente la γ -valerolactona se abre a ácido 3-pentenoico que se hidrogena, obteniéndose el ácido pentanoico.^[38-39]



Esquema 1.2. Transformación de pentosas a ácido levulínico vía furfural.^[37]



Esquema 1.3. Transformación de ácido levulínico a ácido pentanoico vía γ -valerolactona.^[38]

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de la tesis es el aprovechamiento y valorización de productos de biomasa o sus derivados mediante reacciones químicas además del estudio de estas reacciones. A lo largo del trabajo se busca aplicar los principios de la química sostenible en la medida de lo posible. Se emplea la catálisis heterogénea, con las ventajas que ésta conlleva (reusabilidad, menor generación de residuos, seguridad intrínseca, etc.). El empleo de materias primas renovables tales como ácidos carboxílicos (p. ej. el pentanoico derivado de la biomasa) o aceite vegetal es una consigna, con el fin de que los procesos sean sostenibles en el tiempo. El trabajo se centra en reacciones como la descarboxilación cetónica o la hidrodeshidrogenación que generan residuos relativamente inocuos como el agua y el dióxido de carbono. Además estas reacciones incorporan, en la medida de lo posible, una gran parte del sustrato en el producto final, consiguiendo una eficiencia atómica alta. En este trabajo se pretende estudiar en profundidad la reacción de descarboxilación cetónica de ácidos carboxílicos para obtener cetonas sobre catalizadores activos y estables con el tiempo. Seguidamente se exponen en mayor detalle los objetivos concretos.

Se estudiará la estabilidad de la actividad catalítica de ZrO_2 con el tiempo de reacción. Para ello se elegirá condiciones de reacción en las que no haya conversión completa y se llevará a cabo reactivaciones del catalizador. El objetivo final es saber qué cantidad de sustrato puede ser convertido con una determinada cantidad de catalizador.

Se marcó como objetivo obtener un combustible líquido a partir del ácido pentanoico mediante la descarboxilación cetónica de éste con catalizador de ZrO_2 y la hidrodeshidrogenación de la correspondiente cetona. Se evaluarán las condiciones de reacción del segundo paso con el fin de optimizar el proceso.

El mecanismo más aceptado de la descarboxilación incluye un β -cetoácido como intermedio de reacción. Sin embargo, éste solo puede formarse si uno de los

dos sustratos posee al menos un átomo de hidrógeno en posición α . Esto lleva a dos objetivos parciales en esta tesis: por un lado, conocer la influencia de una creciente sustitución en posición alfa y, por el otro lado, a profundizar en la cuestión de qué pasa exactamente cuando no haya ningún átomo de hidrógeno en posición α .

Para el caso primero, en presencia ZrO_2 como catalizador se investigará la reactividad de los sustratos en función del grado de sustitución del carbono en alfa, empleando siempre ácidos carboxílicos con cinco átomos de carbono: el pentanoico (con dos H_α), el 2-metilbutanoico (con un H_α) y el pivalico (sin H_α). Se determinarán las velocidades iniciales de reacción para los dos ácidos con H_α . Se calcularán las energías de activación para correlacionarlas con las velocidades iniciales.

El segundo asunto relacionado con el mecanismo es el de ahondar en el estudio de la reactividad de los sustratos sin átomos de hidrógeno en posición α . Para ello se estudiarán dos sustratos: el ácido pivalico y el ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico. En el caso del ácido pivalico se llevará a cabo la reacción en un reactor de lecho fijo empleando ZrO_2 como catalizador. Se estudiará el comportamiento del compuesto en condiciones forzadas de reacción, es decir, por encima del rango habitual de temperatura. Respecto al ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico existe en la bibliografía cierta controversia sobre si se produce la reacción de descarboxilación cetónica en presencia de BaO . Se examinará de nuevo la reacción, empleando BaO y ZrO_2 como catalizadores para entender este tema.

Los alcanos lineales de cadena larga son una clase de compuestos que se puede encontrar en ceras de origen vegetal siendo limitada la producción de éstas. Se buscará una manera alternativa para obtenerlas, también de origen renovable y empleando la reacción de descarboxilación cetónica. Se considerará la opción de transformar en ceras aceites vegetales y ésteres grasos mediante ZrO_2 como catalizador. Se estudiarán las diferencias en los productos obtenidos y los posibles procesos de degradación. El objetivo es señalar el camino hacia mezclas de productos con el menor contenido posible en compuestos oxigenados.

La singular actividad catalítica del TiO_2 , comparada con el ZrO_2 será otro objeto de estudio. Se analizarán en detalle las reacciones que, además de la

descarboxilación cetónica, cataliza el TiO_2 cuando se emplea un ácido carboxílico como sustrato. Se establecerá un esquema de reacciones para explicar la formación de los productos observados. Se evaluará la influencia en el producto final cuando se cambia el ZrO_2 por el TiO_2 en el proceso combinado de descarboxilación cetónica con hidrodeshidrogenación.

CAPÍTULO 3

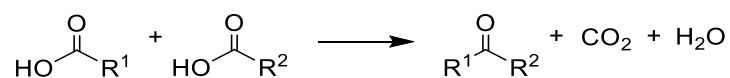
**ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN
CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y SU
APROVECHAMIENTO EN LA VALORIZACIÓN
DE DERIVADOS DE BIOMASA**

3. ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y SU APROVECHAMIENTO EN LA VALORIZACIÓN DE DERIVADOS DE BIOMASA

3.1 INTRODUCCIÓN

3.1.1 LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA

La reacción de descarboxilación cetónica es una reacción que implica el acoplamiento de dos moléculas de ácidos carboxílicos para dar una cetona, agua y dióxido de carbono^[40-41] tal y como muestra la Ecuación 3.1.



Ecuación 3.1. Reacción de descarboxilación cetónica.

En la reacción se forma un nuevo enlace carbono-carbono produciendo una nueva molécula con un mayor número de carbonos que cada una de las iniciales. Estas reacciones de formación de nuevos enlaces siempre resultan interesantes al permitir obtener nuevas moléculas de mayor tamaño que las de partida. En este caso, además se eliminan los grupos carboxílicos de los sustratos reduciéndose el número de oxígenos iniciales en el producto resultante. Es decir, de los cuatro átomos de oxígeno originales de los ácidos sólo uno de ellos permanece en la cetona, y los otros tres se eliminan como agua y dióxido de carbono. La desoxigenación es una reacción importante en algunas aplicaciones, por ejemplo

en la transformación de biomasa en combustibles, porque la biomasa suele tener un elevado contenido de oxígeno que no resulta deseable en los productos finales. Por el contrario, la descarboxilación cetónica tiene el inconveniente que se pierde un átomo de carbono en forma de dióxido de carbono por cada dos moléculas de ácido que reaccionan, resultando una pérdida más significativa cuando menor número de átomos de carbono posean los ácidos.

3.1.1.1 APLICACIONES DE LAS CETONAS

Las cetonas tienen innumerables aplicaciones industriales. Uno de los usos más extendidos es su empleo como disolventes (acetona, metil isobutilcetona, diisobutilcetona, metil amilcetona, etc.). También forman parte de aromas y fragancias (metil isopropilcetona, metil amilcetona, benzofenona, ciclopentanona).

A partir de las cetonas se sintetizan numerosos compuestos químicos como el diisobutilcarbinol a partir de la diisobutilcetona^[42] y el metacrilato de metilo y el bisfenol A a partir de acetona.^[43] Las cetonas se usan como intermedios en la industria química.^[42] La acetofenona se emplea como producto intermedio en la producción de compuestos químicos agrícolas y farmacéuticos.^[42] La benzofenona se usa en la síntesis de benzofenona hidrazona que se emplea en la producción de penicilinas y la propiofenona en la síntesis de efedrina. La *tert*-butil metilcetona se usa en grandes cantidades para la síntesis de fungicidas como el triademefón.^[44]

La metil isopropenilcetona se usa como aditivo para promover la fotodegradación de polímeros. Por el contrario, la acetofenona se adiciona a resinas para mejorar su resistencia a la fotodegradación por su capacidad fotoinhibidora^[42] y la benzofenona se usa como agente absorbente de la luz UV. Las cetonas también forman parte de la composición de tintas de impresión, de tintas curables por luz ultravioleta^[45] y de otros productos formulados como son detergentes de lavaplatos^[46] y productos de cuidado personal^[47] entre otros muchos usos.

Se producen lactonas a partir de cetonas cíclicas por la oxidación de Baeyer-Villiger en presencia de perácidos. El caso más significativo es la obtención de caprolactona, precursor del nylon-6, a partir de ciclohexanona.

3.1.1.2 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

La descarboxilación cetónica se conoce desde hace más de un siglo. El primer ejemplo de esta reacción fue descrito por Friedel en el año 1858 con la destilación seca de acetato de calcio para obtener acetona.^[48] Durante 50 años fue el método industrial para la producción de acetona a partir de la neutralización con cal de los destilados de madera.^[41] Posteriormente este método fue abandonado a favor de otras rutas más competitivas como la del cumeno.^[49] Además del acetato de Ca, se han reportado otros acetatos como el de Ba^[50], Mg^[51] o Fe^[52], que se descomponen vía descarboxilación cetónica obteniéndose acetona y el correspondiente carbonato. Aparte del acetato, sales de Mg de ácidos grasos también se han confirmado que reaccionan de la misma manera.^[53]

El 1895 se publicó la primera cetonización de ácidos carboxílicos en estado vapor sobre un catalizador sólido, en concreto se estudió la producción en continuo de acetona sobre carbonato de Ba y pumita.^[50] En la actualidad, se prefiere éste método continuo (en el que se hace reaccionar el ácido carboxílico en presencia de un catalizador sólido) al de la destilación de las sales del ácido.

En la reacción de descarboxilación cetónica se puede usar uno o varios tipos de ácidos carboxílicos como sustratos. Si se usa un solo tipo de ácido carboxílico, las dos moléculas que reaccionan son iguales (en la Ecuación 3.1, $R^1 = R^2$) por lo que se obtiene una cetona simétrica con los dos sustituyentes iguales (R^1-CO-R^1). Por otro lado, si como sustrato se emplea una mezcla de dos ácidos diferentes ($R^1 \neq R^2$) hay tres combinaciones posibles que darán como resultado tres cetonas diferentes. Si se combinan dos moléculas de ácidos diferentes da como resultado una cetona asimétrica o cruzada (R^1-CO-R^2). Los otros dos productos provendrán de la homocetonización entre dos moléculas de ácido carboxílicos iguales que se combinan entre sí produciendo cetonas simétricas (R^1-CO-R^1 y R^2-CO-R^2).

En la literatura se ha reportado la obtención de todo tipo de cetonas simétricas a partir de un solo ácido carboxílico. La obtención de acetona a partir de ácido acético es un caso muy estudiado.^[54-56] Han sido objeto de interés la descarboxilación cetónica de una gran variedad de ácidos carboxílicos alifáticos lineales que incluyen todos los ácidos de entre 3 y 10 carbonos en la molécula.^[55,57-59] También se ha prestado atención a ácidos grasos saturados, con un mayor número de átomos de carbono, por ejemplo el ácido láurico o el esteárico.^[60-62] No solamente los estudios se han centrado en los ácidos saturados, sino que también se han investigado algunos ácidos grasos con insaturaciones^[63] aunque en bastante menor medida. Ácidos carboxílicos ramificados como el isobutírico^[64-65] o el isovalérico^[57] también reaccionan en presencia del catalizador adecuado.

La reacción de descarboxilación cetónica de mezclas de ácidos carboxílicos para obtener cetonas asimétricas está bien reportada, existiendo todo tipo de artículos y patentes al respecto. Los casos más estudiados son la combinación de diferentes especies de ácidos carboxílicos alifáticos lineales, tanto saturados como insaturados.^[66-68] También se han obtenido cetonas asimétricas a partir de mezclas de ácidos carboxílicos lineales o ramificados con ácidos carboxílicos cíclicos como por ejemplo los ácidos ciclopropano- o ciclohexanocarboxílico.^[69-71] Otra combinación posible se da entre ácidos aril y alquilcarboxílicos para preparar alquilarylketonas.^[70,72-73]

Se ha reportado la reacción de descarboxilación cetónica entre ácidos que contiene heteroátomos en su estructura. Se han conseguido cetonas fluoradas a partir de sus ácidos carboxílicos fluorados como el trifluoroacético, el pentafluoroacético o el trifluorometilbenzoico entre otros.^[74]

En el caso de ácidos dicarboxílicos la reacción de descarboxilación cetónica se produce intramolecularmente, es decir, los dos grupos carboxílicos de la misma molécula reaccionan entre ellos formándose una cetona cíclica.^[75] La reacción también se conoce como ciclación de Ruzicka. Un ejemplo muy estudiado en la literatura es la ciclación del ácido adípico para dar ciclopentanona, una molécula de química fina muy apreciada.^[76-77]

La mayoría de resultados experimentales demuestran que los ácidos carboxílicos requieren de al menos un hidrógeno en posición alfa (H_α) en alguno de

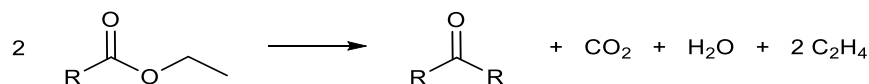
los ácidos para que se produzca la reacción de descarboxilación cetónica.^[65,78] Pero en la literatura se puede encontrar contadas excepciones a esta regla,^[79-80] hecho que será discutido durante el presente trabajo.

Los ácidos carboxílicos no son los únicos susceptibles de reaccionar vía descarboxilación cetónica. Los alcoholes, aldehídos y ésteres también son compuestos orgánicos capaces de dimerizar convirtiéndose a cetonas en presencia de óxidos de metal. Estos compuestos han sido mucho menos estudiados y el mecanismo de estas reacciones sigue sin estar claro. En los siguientes puntos se amplían un poco más este tema.

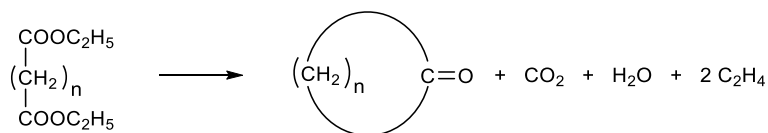
3.1.1.3 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÉSTERES

Es conocido que los ésteres de ácidos carboxílicos también son capaces de reaccionar vía descarboxilación cetónica formando la correspondiente cetona. Es por ello que también han sido objeto de estudio.^[81-83]

Glinski propone la Ecuación 3.2 para la descarboxilación cetónica de etil ésteres en presencia de óxidos catalíticos^[82] y la Ecuación 3.3 para la de diésteres etílicos.^[84] El autor plantea que como co-productos de la cetona se forman dióxido de carbono, agua y dos moléculas de etileno que obligatoriamente deben proceder de la parte alcohólica. Aunque el autor no dice nada al respecto, esta estequiometría no es válida cuando los ésteres son metílicos ya que la parte alcohólica no puede formar olefinas.



Ecuación 3.2. Descarboxilación cetónica de ésteres etílicos propuesta por Glinski.^[82]



Ecuación 3.3. Descarboxilación cetónica de diésteres etílicos propuesta por Glinski.^[84]

En la literatura no hay una investigación del mecanismo de reacción para la transformación de ésteres metílicos a cetona, pero es razonable pensar que la reacción transcurre a través del mecanismo del β -cetoácido como sucede con los ácidos (ver Esquema 3.7 de la sección 3.1.1.7).

Se ha observado que el grupo alcohólico unido al ácido carboxílico del éster puede ser un metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *tert*-butilo, etc. Para los ésteres de un mismo ácido no hay una relación evidente entre los rendimientos a la cetona y el grupo alcohólico, tal y como se probó con varios heptanoatos de alquilo.^[81]

Ésteres metílicos de ácido grasos como el laurato de metil o mezclas de diversos ésteres grasos de 12 a 22 átomos de carbono en la parte del ácido reaccionan para formar cetonas con un elevado número de carbonos.^[83,85-86]

Se han combinado ésteres aromáticos con ésteres alifáticos como es el caso del benzoato de etilo con propanoato de etilo o heptanoato de etilo produciendo las respectivas alquil y arilalquil cetonas.^[82]

Como el caso de los ácidos dicarboxílicos, también se ha reportado la descarboxilación cetónica intramolecular de diésteres como el adipato de dimetilo o el adipato de dietilo a ciclopentanona,^[84,87-88] o varios diésteres del ácido octanodioico a cicloheptanona.^[89]

Ésteres con heterocíclicos insaturados como por ejemplo el nicotinato de metilo son capaces de reaccionar mediante la descarboxilación cetónica con ácido acético para formar la correspondiente cetona.^[70]

Se ha probado que los ésteres también son capaces de reaccionar con los ácidos carboxílicos, demostrando que hay una clara conexión entre el mecanismo de descarboxilación cetónica de ambos compuestos.

3.1.1.4 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ALDEHÍDOS Y ALCOHOLES

Al igual que los dos casos anteriores, también se pueden obtener cetonas a partir de dos moléculas de aldehídos o como alcoholes primarios sobre el catalizador adecuado. Existen diversas teorías sobre el mecanismo de reacción para cada uno de los compuestos. El aldehído en presencia de agua se oxida al correspondiente ácido carboxílico que termina formando la cetona por descarboxilación cetónica.^[90-91] En el caso de los alcoholes, algunos autores abogan también por la formación de un aldehído que se transforma en ácido carboxílico como intermedios de reacción.^[92-93]

En la bibliografía se pueden encontrar varios ejemplos de la descarboxilación cetónica de aldehídos. Se ha reportado la transformación de heptanal a 7-tridecanona sobre catalizadores de CeO_2 y ZrO_2 .^[90-91] Aldehídos como el acetaldehído, el iso-butiraldehído o mezclas de ambos reaccionan sobre ZrO_2 .^[94] También hay constancia de que aldehídos ramificados como el 2-etilhexanal o aldehídos cíclicos como el 3-ciclohexeno-1-carboxialdehído reaccionan sobre el ZrO_2 .^[94]

Óxidos de tierras raras como el La, Y, Gd, Nd, Pr, etc. se han mostrado activos en la conversión de propanal a 3-pentanona.^[95] También existen ejemplos de combinación de ácidos y aldehídos (alifáticos lineales o ramificados o aromáticos) para dar las cetonas correspondientes sobre catalizadores como ThO_2 , Al_2O_3 o $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.^[96-98]

Alcoholes lineales como el etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol o 1-hexanol se transforman a acetona, 3-pentanona, 4-heptanona, 5-nonanona y 6-undecanona respectivamente sobre catalizadores de MgO , $\text{CeO}_2\text{-MgO}$, $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y óxido de Sn-Ce-Rh.^[92,99-101] Alcoholes ramificados como el 2-metilpropanol o

alcoholes aromáticos como el 2-fenil-1-etanol también reaccionan en presencia de $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MgO y $\text{CeO}_2\text{-MgO}$.^[93,100]

Por otro lado, se ha demostrado que alcoholes secundarios como el 2-propanol o el 2-metil-2propanol no se combinan formando cetonas sobre $\text{CeO}_2\text{-MgO}$.^[93]

También se ha reportado la autocondensación de dioles de alcoholes primarios como el 1,6-hexanodiol a ciclopentanona sobre varios óxidos mixtos a base de CeO_2 . En este caso de esta última reacción el autor propone que los alcoholes se oxidan a aldehídos que autocondensan para luego perder una molécula de CO y otra de H_2 ,^[102] pero no es descartable que la reacción funcione a través de un ácido dicarboxílico.

3.1.1.5 CATALIZADORES DE LA REACCIÓN DE DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA

Para llevar a cabo la reacción de descarboxilación cetónica en muchos casos se requiere el uso de catalizadores. En la bibliografía existe un elevado número de compuestos inorgánicos que catalizan la descarboxilación cetónica. A continuación se hará un breve resumen de los diferentes tipos de catalizadores, la mayoría de los cuales han sido estudiados solo para los ácidos carboxílicos.

Los óxidos metálicos son los catalizadores que mayor interés han despertado. Son con diferencia los más extendidos y mejor estudiados en la literatura. Hay un gran número de óxidos que catalizan la reacción, estudiados en la mayoría de casos para los ácidos carboxílicos.

El MgO es un óxido empleado como catalizador y que posee buena actividad catalítica.^[60,103-105] El ZrO_2 también mostró buena actividad para la descarboxilación cetónica siendo usado solo,^[56,58-59,65,78,105-109] dopado,^[56] soportado^[88,110] o combinado con otros óxidos.^[59,111-113] En la literatura también se reportó la actividad catalítica del CeO_2 que fue empleado solo,^[54,68-69,104-105,114-116] dopado,^[64] soportado^[55,64,69] y también combinado con otros óxidos.^[68,114-115] Los

óxidos mixtos de cerio y zirconio ($Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$) catalizan la reacción de descarboxilación cetónica.^[38,68,114-115,117-120] La sílice es un material extensamente usado como soporte para catalizadores. Para la descarboxilación cetónica de ácidos se ha empleado sola,^[55,121-122] pero también ha sido utilizada como soporte de otros óxidos de metal más activos.^[55,121-124] La MCM-41, un material mesoporoso a base de sílice, también ha sido testado en la reacción.^[125] Como en el caso de la sílice, la alúmina es otro óxido de metal muy empleado como soporte de catalizadores. En la literatura se documenta su uso sola^[55,66,78,97,121-122,126-127] o como soporte de otros óxidos metálicos activos.^[55,66,96,121-122,124,128] El TiO_2 ha sido documentado como catalizador de la descarboxilación cetónica para diversos ácidos carboxílicos.^[55,65,121-122,129-130]

Destacar otros óxidos metálicos, o bien solos o bien soportados sobre otros óxidos, como el BaO ,^[131] BeO ,^[105] Bi_2O_3 ,^[78] CaO ,^[67] Cr_2O_3 ,^[132] Fe_2O_3 ,^[133] La_2O_3 ,^[134] MnO_2 ,^[67,78] Mn_3O_4 ,^[78] ThO_2 ,^[67,80,135] V_2O_5 ,^[65] y ZnO .^[105] También se han documentado combinaciones de óxidos metálicos^[62,74,85-86,104,136] e hidrotalcitas de Mg/Al .^[137]

Otros catalizadores activos en la reacción de descarboxilación cetónica son los carbonatos, por ejemplo el $BaCO_3$,^[50] $CaCO_3$,^[105] Li_2CO_3 ,^[76] Na_2CO_3 ,^[76] y $SrCO_3$.^[105] Hidróxidos de metales tales como $Ba(OH)_2$,^[76] $Ca(OH)_2$,^[76] $Mg(OH)_2$,^[76] y $NaOH$,^[76] también catalizan la reacción. Distintos materiales capaces de transformar los ácidos carboxílicos son algunas zeolitas,^[87,138] KF ,^[79] H_3BO_3 ,^[139] $Na_2B_4O_7$,^[139] $AlPO_4$,^[87] Na_3PO_4 ,^[139] $Fe_3(PO_4)_2$,^[139] y $U(NO_3)_4$,^[140] entre otros catalizadores.

3.1.1.6 CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA

Hay dos formas de realizar las reacciones de descarboxilación cetónica: de forma continua o de forma discontinua.

En discontinuo o *batch*, es el método empleado en las reacciones con sales de ácidos carboxílicos (p. ej. con los acetatos de Ca o de Mg) o aquellos ácidos carboxílicos que no son volatilizables y que se descomponen con la temperatura antes de pasar a fase gas, como el caso del ácido adípico. Consiste en una

destilación en seco en la que la sal del ácido sola o el reactivo no volatilizable mezclado con el catalizador se calientan hasta la temperatura de reacción. Progresivamente la cetona producida se va destilando. Las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica y típicamente a temperaturas de entre 350 y 400 °C.

En el segundo método la reacción de descarboxilación cetónica se lleva a cabo típicamente en un reactor de lecho fijo. El sustrato se volatiliza y se hace pasar, con ayuda de un gas de arrastre, por el reactor que contiene el catalizador en estado sólido. La presión a la que transcurren las reacciones es la atmosférica y el rango de temperaturas está comprendido entre los 300 °C y los 450 °C aunque suele estar más acotado entre los 350 y 400 °C.

Existen algunas excepciones contadas a los dos casos anteriores. Un ejemplo sería la de descarboxilación cetónica de ácido acético a acetona en medio acuoso en un autoclave a temperaturas de 180 °C y en presencia de un catalizador de Ru/TiO₂/carbón.^[141]

3.1.1.7 MECANISMO DE REACCIÓN DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

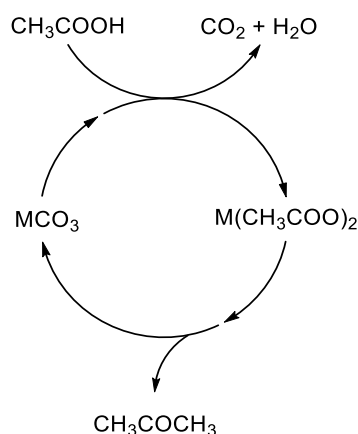
En este apartado se van a exponer los principales mecanismos propuestos en la literatura para la reacción de descarboxilación cetónica de ácidos carboxílicos. Como se ha visto con anterioridad, existe una gran variedad de catalizadores que son capaces de activar la reacción, en buena medida óxidos de metales. Es por ello que todas las propuestas de mecanismo se centran en los óxidos como materiales catalíticos.

Una característica importante de los óxidos metálicos es la energía reticular o energía de red. Ésta es la energía de formación de un cristal a partir de sus iones infinitamente separados en fase gas. Es decir, se trata de la energía que hay que aportar a un mol de un determinado compuesto iónico para separar en sus iones en fase gaseosa. Es un indicativo de la estabilidad del sólido iónico.

Tabla 3.1. Ejemplos de energía reticular para varios óxidos metálicos.^[142]

Óxido metálico	Energía reticular/kJ·mol ⁻¹
Na ₂ O	2481
Li ₂ O	2799
BaO	3029
SrO	3217
CaO	3414
PbO	3520
MgO	3795
CdO	3806
CeO ₂	9627
ThO ₂	10397
ZrO ₂	11188
TiO ₂	12150
Nd ₂ O ₃	12736
MnO ₂	12970
SiO ₂	13125
Fe ₂ O ₃	14309
V ₂ O ₃	15096
Al ₂ O ₃	15916

En la década de 1960 Yakerson propuso dos modelos de reacción diferentes en función de la energía reticular del óxido metálico.^[143] Con los óxidos de baja energía reticular, debido a la fuerte interacción del óxido con el ácido carboxílico, se forma la sal carboxílica que posteriormente se descompone por la acción térmica (Esquema 3.1). Esto sucede con los óxidos de metales alcalinos (Li_2O , Na_2O), alcalinotérreos (CaO , MgO , BaO) y algunos de transición^[134] (SrO , CdO , etc.). A este tipo de descarboxilación cetónica se le denomina *bulk*. Este es también el caso de cuando se emplean directamente las sales de ácido (p. ej. acetato de Ca o de Ba). Del mismo modo sucede cuando se emplean bases fuertes como catalizadores como por ejemplo NaOH o KOH , las cuales, debido a la temperatura, se deshidratan durante la reacción formando el óxido básico.



Esquema 3.1. Propuesta del ciclo de reacción para la descarboxilación cetónica de ácido acético con óxidos metálicos (M^{2+}) de baja energía reticular.^[51]

Para los catalizadores de óxidos de metal con alta energía reticular, la reacción sucede en la superficie del catalizador, sin formar la sal del metal. Estos catalizadores incluyen una parte de los óxidos de metales de transición como el ZrO_2 , CeO_2 o el Cr_2O_3 y de tierras raras.

Ponec *et al.* estudiaron la transformación de acético empleando catalizadores con diversa energía reticular.^[65,78,144] Pusieron en contacto el ácido con el catalizador y aplicaron una rampa de temperatura. Observaron que al aumentar la temperatura, en los catalizadores con alta energía reticular (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y Cr_2O_3) la disminución de la concentración de ácido y la formación de los productos (acetona, CO_2 y H_2O) son simultáneas, es decir, se está consumiendo el sustrato al mismo tiempo que se generan los productos. Sin embargo, con catalizadores de menor energía reticular (MgO , PbO y Bi_2O_3) primero hay una disminución de la concentración de ácido y posteriormente aparecen los productos de reacción. Según el autor, esto indica la existencia de dos fenómenos diferentes. Primero el ácido se absorbe en el catalizador formando la sal del ácido para luego descomponerse a temperaturas mayores formando la acetona.

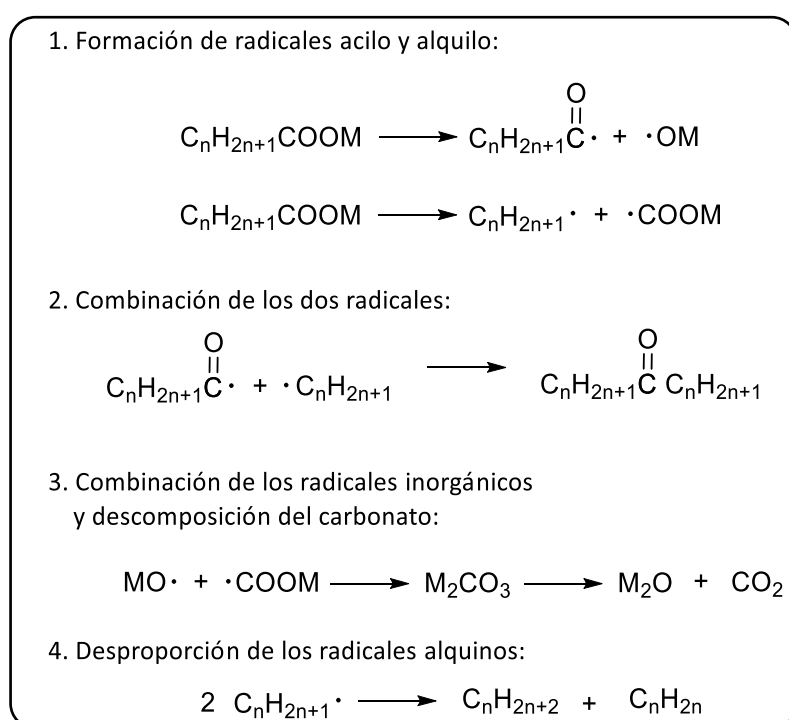
Las fronteras entre estos dos mecanismos pueden no estar completamente definidas y solaparse en algunos casos. Kuriacose y Jewur^[52] estudiaron las energías de formación para la reacción de ácido acético en presencia Fe_2O_3 . Hallaron que el valor de la energía de activación no era el mismo para temperaturas superiores o inferiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Los autores propusieron que a temperaturas inferiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ la reacción se producía por catálisis superficial. A temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ la reacción transcurría en *bulk* vía formación y descomposición del acetato de Fe. En el caso del CeO_2 se da un comportamiento inverso al del Fe_2O_3 .^[116] A temperaturas de $150 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ la reacción sería en *bulk* y sobre los $300\text{ }^\circ\text{C}$ sería superficial.

A continuación se van a repasar los mecanismos principales. Existe revisiones críticas como la de Resasco^[145] que abordan con mayor detalle los mecanismos.

3.1.1.7.1 MECANISMO DE REACCIÓN PARA ÓXIDOS METÁLICOS DE BAJA ENERGÍA RETICULAR

Para los óxidos metálicos de baja energía reticular (reactividad en *bulk*) Hites y Biemann investigaron la pirólisis del decanoato de calcio a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Esquema

3.2).^[146] Propusieron la intervención de fragmentos acilo y acilo (o carbonil) como especies intermedias. Éstos se formarían por vía radicalaria debida a la descomposición térmica del carboxilato a altas temperaturas. Con este mecanismo además explicaría la presencia de alquenos y olefinas detectadas en algunos casos. En principio este mecanismo no requiere la presencia de H_α que como se verá más adelante juegan un papel importante.



Esquema 3.2. Mecanismo propuesto por Hites y Biemann para la descarboxilación cetónica de los carboxilatos metálicos por vía radicalaria.^[146]

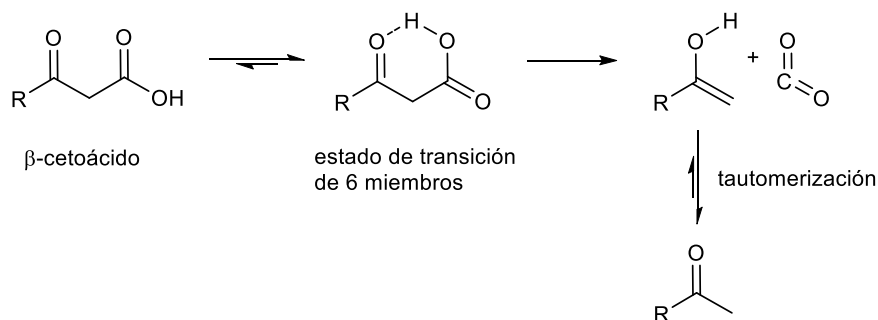
3.1.1.7.2 MECANISMO DE REACCIÓN PARA ÓXIDOS METÁLICOS DE ALTA ENERGÍA RETICULAR

En los óxidos metálicos con alta energía reticular la reacción se produce en la superficie del catalizador. En este mecanismo, los ácidos se adsorben sobre los centros activos que se encuentran en la superficie del catalizador.

Existen una multitud de propuestas de mecanismo para la descarboxilación cetónica cuando se produce en la superficie. Entre todos, hay dos mecanismos que destacan principalmente, uno basado en un β -cetoácido como intermedio de reacción y, otro, que se fundamenta en la formación de una cetena intermedia. Seguidamente se van a abordar las propuestas más importantes.

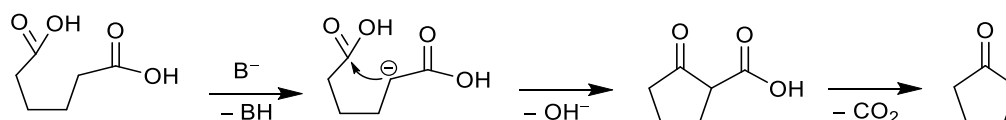
MECANISMO DE REACCIÓN BASADO EN EL β -CETOÁCIDO COMO INTERMEDIO DE REACCIÓN.

El β -cetoácido es un tipo de ácido orgánico con una función cetona en posición β . Como característica principal destaca su facilidad para descarboxilar en condiciones térmicas moderadas produciendo una cetona y CO_2 . La descomposición del β -cetoácido se lleva a cabo a través de un estado de transición cíclico de seis miembros produciéndose un enol que tautomeriza rápidamente a la cetona (Esquema 3.3).



Esquema 3.3. Mecanismo de descarboxilación de un β -cetoácido.

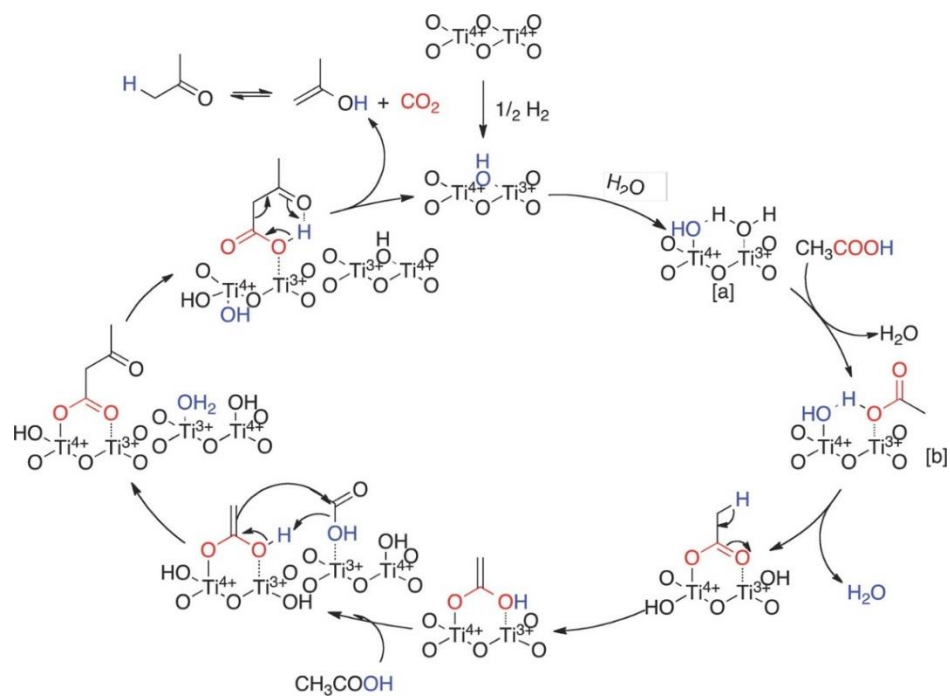
El 1939 Neunhoeffer y Paschke propusieron un mecanismo de reacción para la descarboxilación cetónica de ácido adípico a ciclopentanona por medio de un intermedio β -cetoácido (Esquema 3.4).^[77] Es un mecanismo intramolecular que consiste en la abstracción de uno de los hidrógenos en posición alfa (H_α) por parte de una base (catalizador) generando un carbanión (nucleofílico) que ataca al carbonilo del grupo ácido opuesto. La molécula se cicla a la vez que se desprende un hidroxilo formándose el β -cetoácido. Posteriormente el intermedio β -cetoácido descarboxila a la ciclopentanona.



Esquema 3.4. Mecanismo propuesto por Neunhoeffer y Paschke involucrando un β -cetoácido como intermedio de reacción.^[77]

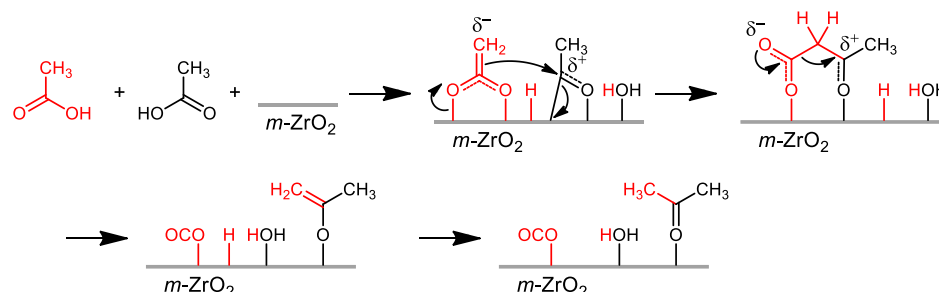
El mecanismo propuesto por Neunhoeffer y Paschke es unimolecular. Para las reacciones con ácidos monocarboxílicos, es necesario implicar la participación de dos moléculas, una que forma el carbocatión y otra que actúa como nucleófilo para combinarse generando el β -cetoácido. Hay que decir que no hay pruebas de la detección del intermedio β -cetoácido en la reacción bimolecular, posiblemente debido a la facilidad y rapidez con la que descarboxila en las condiciones de reacción.

Nagashima *et al.*^[68] plantean que las moléculas de ácido carboxílico se adsorben sobre la superficie del catalizador formando carboxilatos. A uno de los carboxilatos se le abstrae el H_α generando un carboanión que ataca al carbonilo del otro carboxilato generando el β -cetoácido que descarboxila formando la cetona (Esquema 3.5).



Esquema 3.6. Mecanismo propuesto por Resasco *et al.* para la descarboxilación cetónica en fase acuosa sobre un catalizador de TiO_2 .^[141]

Renz *et al.*^[147] proponen la formación de dos especies diferentes sobre la superficie del catalizador. Por un lado el ácido carboxílico forma un catión acilo por la pérdida del hidroxilo. Por otro lado, otra molécula del ácido forma un carboxilato sobre la superficie, del cual se le abstrae un H_α formándose un intermedio dianiónico que ataca al acilo formado anteriormente, generando el β -cetoácido que a su vez descarboxila formando la cetona (Esquema 3.7).



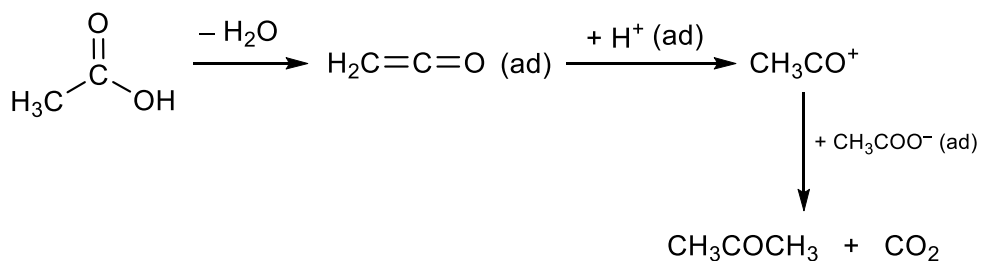
Esquema 3.7. Mecanismo propuesto por Renz *et al.*^[147] para la descarboxilación cetónica.

MECANISMO DE REACCIÓN BASADO EN LA CETENA COMO INTERMEDIO DE REACCIÓN.

La cetena es una estructura orgánica formada por un carbonilo unido a otro carbono mediante un doble enlace ($R^1R^2C=C=O$). Se caracteriza por una alta reactividad, por lo que estos compuestos pueden ser muy inestables en condiciones normales y existir solo como intermedios con un tiempo de vida corto. Participan en reacciones de adición con electrófilos o nucleófilos, así como las cicloadiciones [2 + 2] con dobles enlaces.

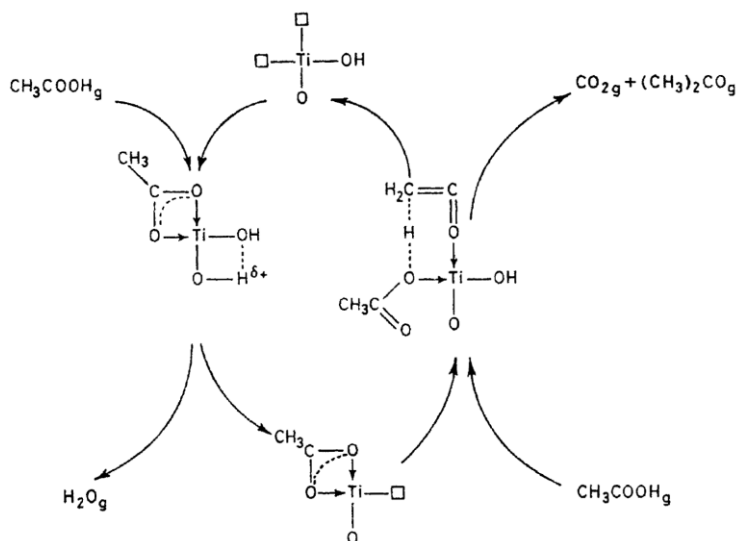
Las cetenas se pueden formar por la deshidratación de ácidos carboxílicos, por ello son consideradas como anhídros internos del ácido. Para su formación es imprescindible que el ácido disponga de un H_{α} .

El 1977 Kuriakose y Jewur^[52] propusieron la cetena como intermedio de reacción. El mecanismo propuesto consiste en la deshidratación del ácido a la cetena que adsorbida forma el acilo al captar un protón. Por otra parte el ácido forma un carboxilato que reacciona con el acilo formando la cetona y liberando CO_2 (Esquema 3.8).



Esquema 3.8. Mecanismo propuesto por Kuriakose y Jewur.^[52]

Al mismo tiempo Munuera *et al.*^[130] también plantearon el mecanismo de reacción basado en la cetena que posteriormente ha sido apoyado por otros autores.^[64,96] El ácido se adsorbe sobre el catalizador como carboxilato y deshidrata a la cetena. Otro carboxilato en la superficie del catalizador reacciona con la cetena para formar la cetona (Esquema 3.9). A diferencia de lo que sucede con el β-cetoácido, los autores afirman observar la cetena adsorbida sobre la superficie mediante IRTF.^[130]



Esquema 3.9. Mecanismo propuesto por Munuera *et al.*^[130]

Existen argumentos en contra del mecanismo de la cetena. Ponc et al.^[144] estudiaron la reacción cruzada del ácido acético marcado isotópicamente con ^{13}C y ácido pivalico llegando a la conclusión que el carbono del CO_2 debe provenir de la molécula del que se abstrae el H_α . Sin embargo, esto es una contradicción con el mecanismo descrito arriba porque en este caso se mantiene el grupo carbonilo en la cetena. Barteau et al.^[123] experimentó la conversión de ácido acético en presencia de TiO_2 a varios tiempos de contacto. Observó la cetena pero su selectividad no se veía afectada por la conversión, con lo que concluyó que no hay una reacción secuencial entre la cetena y la cetona. Esto es debido a que la cantidad de cetena está relacionada intrínsecamente con el catalizador y es independiente de la conversión. En otro estudio, de nuevo Barteau et al.^[129] analizaron la descomposición de acético sobre un cristal de TiO_2 , concluyó que las reacciones de deshidratación del acetato adsorbido a la cetena se lleva a cabo en las caras (011) de forma monomolecular, estando los acetatos aislados por lo que no puede haber reacción. De forma paralela la cetonización del acetato a la cetona transcurre bimolecularmente en las caras (114), requiriendo una elevada cobertura de la superficie con acetatos y la proximidad de un centro activo para la activación del H_α .

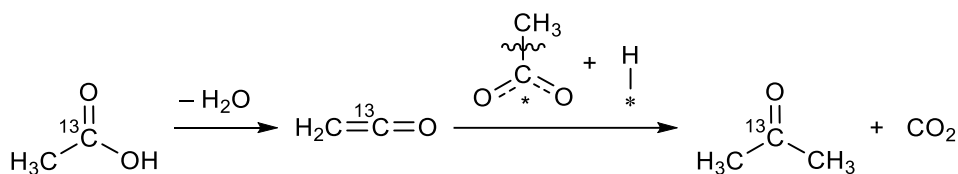
OTROS MECANISMOS DE REACCIÓN.

En la literatura se han propuesto otros muchos mecanismos, algunos de ellos incluyen la descarboxilación de ácidos sin H_α . Este es el caso del mecanismo planteado por Rand et al.^[79] que sugiere un carbanión como intermedio que ataca al carbonilo ciclando la molécula. Un argumento en contra es que debería observarse el ácido monocarboxílico, con $n - 1$ carbonos con respecto al original debido a la protonación del carbanión por el grupo carboxílico. El mecanismo propuesto por Rand fue replanteado, suponiendo que el ataque nucleofílico se produce de modo concertado (Esquema 3.10).^[40] Miller et al.^[80] plantean para ácidos sin H_α que la reacción de descarboxilación debe ocurrir en el carbono beta dando como resultado una cetona asimétrica. En otros mecanismo se ha propuesto como intermedio de reacción la formación del anhidro del ácido.^[148] Ponc et

al.^[144] presenta un mecanismo basado en la formación de un acetato orientado paralelamente sobre la superficie del catalizador al que se le abstrae un H_α. Posteriormente se rompe el enlace entre el carbono del carbonilo y el carbono alfa y este fragmento se añade a una cetena (Esquema 3.11).



Esquema 3.10. Mecanismo concertado propuesto para la descarboxilación cetónica.^[40]

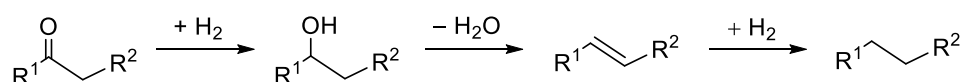


Esquema 3.11. Mecanismo propuesto por Ponec *et al.*, destaca el carbono del carbonilo marcado con ¹³C.^[144]

Como se ha visto, han sido propuestos bastantes mecanismos para la reacción de descarboxilación cetónica. Unos mecanismos cuentan con mayores argumentos científicos que otros, pero ante todo, no hay pruebas concluyentes que se decante por uno en concreto. No hay un consenso definitivo y el debate continúa abierto.

3.1.2 HIDRODESOXIGENACIÓN DE CETONAS

Las cetonas que se forman por descarboxilación cetónica se pueden hidrogenar completamente y transformar en alcanos (Esquema 3.12).^[60] La cetona, en presencia de hidrógeno y mediante un catalizador que sea activo para la hidrogenación, se transforma en un alcohol secundario. A continuación éste se deshidrata y se forma el alqueno por la pérdida de una molécula de agua. Finalmente el alqueno se hidrogena a alcano. Esta reacción se lleva a cabo en cascada y sobre un mismo catalizador multifuncional formado por un metal capaz de activar el hidrógeno y un soporte con actividad deshidratante.



Esquema 3.12. Hidrodesoxigenación de cetonas.

Con la hidrodesoxigenación de la cetona se elimina el oxígeno completamente. Esta reacción es interesante ya que se pueden obtener alcanos que pueden tener diversas aplicaciones como productos químicos o se pueden usar como combustible líquido. Si el alcano obtenido se quiere utilizar como combustible, en función de su longitud de cadena, se puede emplear directamente como diésel o keroseno o debe de llevarse a un proceso de isomerización cuando la cadena es corta para usarse como gasolina.

3.2 ANTECEDENTES AL ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA

A pesar de la cantidad de materiales que catalizan la reacción, no hay un catalizador predilecto y en muchos casos no se conoce cómo evoluciona la actividad del catalizador con el tiempo. Es por ello que resulta de interés en futuros desarrollos de transformación de biomasa a productos con valor añadido buscar un catalizador que se adecúe a un proceso industrial, con elevadas conversiones, buenas selectividades a la cetona y siendo estable con el tiempo.

Se estudió la reacción de descarboxilación cetónica utilizando como reactivo modelo ácido decanoico utilizando diferentes óxidos metálicos como catalizadores. Se hicieron ensayos para evaluar las diferentes temperaturas de reacción y en algunos casos también la estabilidad del catalizador con el tiempo. Por otro lado, se probaron diversos ácidos carboxílicos lineales con diferente longitud de cadena sobre el ZrO_2 .

3.2.1 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DEL ÁCIDO DECANOICO SOBRE DIVERSOS CATALIZADORES DE ÓXIDOS DE METALES

Los óxidos de metal son buenos catalizadores de la reacción de descarboxilación cetónica. A pesar de que en la bibliografía existen numerosos estudios de los catalizadores, a veces la información resulta insuficiente o sesgada en función de los objetivos del autor. Por ejemplo, en la bibliografía está bien reportado que el MnO_2 soportado sobre Al_2O_3 o sin soportar presenta muy buena actividad, con excelentes rendimientos a las cetonas (> 95%) empleando diferentes ácidos carboxílicos,^[55,67,121] aunque en prácticamente ninguno de los trabajos trata el tema de la estabilidad del catalizador con el tiempo. Solo en el trabajo realizado por Glinski^[121] muestra que no es estable con el tiempo. Por este motivo y con el objetivo de centrar los estudios en un catalizador estable en el tiempo y que presente buenos rendimientos a las cetonas resultó crucial la realización de ensayos previos.

Tabla 3.2. Catalizadores estudiados en la descarboxilación cetónica de ácido decanoico y su área superficial BET.^[150]

Catalizador	Área BET/m ² g ⁻¹
MgO	53.4
<i>m</i> -ZrO ₂	104
CeO ₂	63.7
Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂	70.7
SiO ₂	238
Al ₂ O ₃	333
TiO ₂ (P25) ^a	55

^a No aparece en la referencia [150].

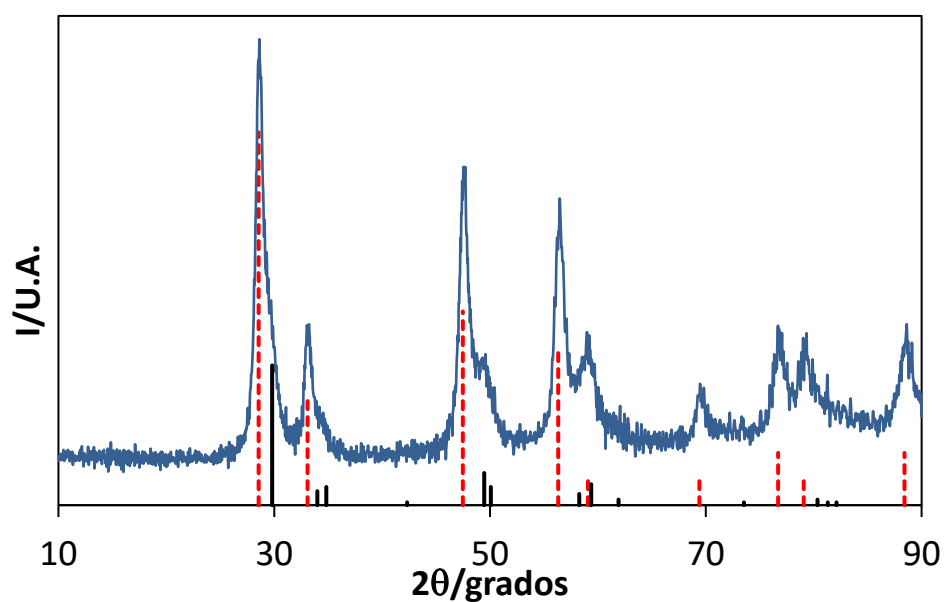


Figura 3.1. Difractograma de rayos X del catalizador de Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂. Las líneas verticales discontinuas rojas pertenecen al CeO₂ con estructura cúbica, las continuas negras al ZrO₂ con estructura tetragonal.

Todos los catalizadores de la Tabla 3.2 fueron testados en las condiciones ya mencionadas. En la Tabla 3.3 se muestran los resultados más destacados, optimizando las condiciones para obtener el máximo rendimiento a la cetona. Para evaluar posibles efectos de la temperatura y de los materiales del propio reactor en la reacción de descarboxilación se realizó un blanco. Para ello se pasó ácido decanoico por un lecho de SiC. Se comprobó que no hubo conversión del ácido a través del lecho de SiC a temperaturas de entre 350 y 425 °C.

Tabla 3.3. Resultados más relevantes de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico empleando diferentes tipos de óxidos metálicos como catalizadores.^[147,150]

Catalizador	T/°C	Conversión/%	Selectividad/%	Rendimiento/%
MgO	350	100	97	97
<i>m</i> -ZrO ₂	400	100	95	95
CeO ₂	425	99	94	93
Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂	400	100	94	94
SiO ₂	425	69	68	47
Al ₂ O ₃	425	55	68	37
TiO ₂ (P25) ^a	375	100	91	91

^a No aparece en las referencias [147,150].

El MgO parece ser un excelente catalizador, ya que presentó muy buena actividad catalítica. La conversión fue completa y la selectividad y el rendimiento alto, ambos del 97% a 350 °C, siendo ésta la menor temperatura de todos los catalizadores estudiados. El valor del rendimiento en el presente caso es sensiblemente superior si se compara con el reportado por Saito empleando ácido

caprílico (octanoico) en presencia de MgO con rendimiento a la cetona del 75% a temperatura de 420 °C.^[104] Lee reporta conversiones para el ácido hexanoico a 360 °C del 62% con rendimientos del 68% y selectividad del 90%.^[107]

El ZrO₂ mostraba a 400 °C conversión del 100% con alta selectividad y rendimiento a la cetona del 95%. Como subproductos de la reacción se obtienen cetonas como la 2-undecanona (rendimiento del ~0.5%), la 3-dodecanona (rendimiento del ~0.2%) y alquenos entre otros. Valores similares se pueden encontrar en la bibliografía para el ZrO₂. Parida reporta rendimientos a la acetona del 99% a 375 °C.^[56] Se informan de conversiones del 99% para mezclas de ácidos propiónico e isobutírico con una selectividad del 99%.^[106] Para una mezcla de ácidos acético y isobutírico a 425 °C se obtienen conversiones del 98 – 99% y un rendimiento al producto cruzado del 29%.^[151] A 400 °C se consiguieron rendimientos a la correspondiente cetona para el ácido nonanoico del 70% y para la del ácido hexanoico del 91%.^[59] También para el ácido nonanoico a 430 °C se observó un rendimiento a la cetona del 78%.^[109] A 360 °C, para el hexanoico se informó de conversiones del 75% con rendimiento del 69% y selectividad del 92% a la cetona.^[107]

Empleando CeO₂ como catalizador los resultados también son buenos, la conversión es del 99% a 425 °C con una selectividad del 94% y un rendimiento del 93%. La temperatura de reacción empleada para conseguir estos resultados es ligeramente superior a la empleada con el ZrO₂. En la bibliografía se encuentran conversiones de ácido octanoico sobre CeO₂ a 420 °C del 79%, rendimiento a la cetona del 49% y selectividad del 62%.^[104] A 360 °C se informó de una conversión de ácido hexanoico de solo el 15% con un rendimiento y selectividad a la cetona del 5% y 37% respectivamente. Conversiones del ácido ciclopropanocarboxílico del 96% fueron reportadas por Randery a 410 °C para una mezcla de ácidos acético y ciclopropanocarboxílico con un rendimiento al producto cruzado del 63% y selectividad al mismo del 66%.^[69]

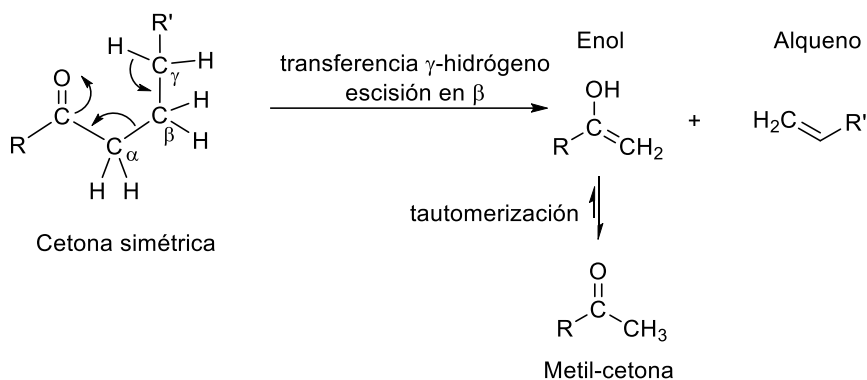
Con el óxido mixto Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂ a 400 °C la conversión es completa, con selectividad y rendimiento del 94%. Los resultados fueron iguales que empleando ZrO₂ como catalizador aunque cabe destacar que la estructura cristalina del ZrO₂ es monoclinica mientras que la del óxido mixto es una mezcla de óxido de Ce y Zr en

fase cúbica con ZrO_2 en fase tetragonal. Este óxido mixto muestra resultados ligeramente mejores que los del CeO_2 al requerir temperaturas de trabajo menores para obtener las mismas conversión y selectividad. Los resultados obtenidos con el óxido mixto son bastante similares a los reportados en la literatura^[38] (a 420 °C obtenían un 99% de conversión y selectividad del 90%).

La SiO_2 mostró conversiones del 69% para 425 °C con una selectividad del 68 % por lo que el rendimiento fue del 47%. Estos rendimientos son algo mayores a los reportados en la bibliografía por algunos autores como Gliński^[55] con un 20% a 425 °C y un 32% a 450 °C para el ácido acético.

La Al_2O_3 presenta a 425 °C una conversión del ácido del 55% y una selectividad del 68%, lo que conlleva a rendimientos de solo el 37%. Otros autores también informan de resultados similares con la Al_2O_3 . Empleando ácido heptanoico a 450 °C se reporta una conversión del 43% con rendimiento a la cetona del 34% y selectividad del 79%.^[121] A 450 °C se consiguieron rendimientos del 50% para el ácido propanoico, sin especificar la conversión o la selectividad.^[122] Con ácido acético como sustrato a 400 °C se observó una conversión del 43%, un rendimiento del 40 – 43 %, lo que indica una alta selectividad, del 94 –99%.^[55]

En el caso mostrado en la Tabla 3.3 la selectividad a la 10-nonadecanona para el catalizador de Al_2O_3 es del 68%. Los principales subproductos de la reacción eran toda una serie de cetonas asimétricas entre las que destaca la 2-undecanona (selectividad del 13% a 425 °C), seguida en menor cantidad de la 3-dodecanona, la 4-tridecanona y toda la serie sucesiva hasta la 9-octadecanona. Estos subproductos proceden de la 10-nonadecanona que una vez formada sufre posteriormente fragmentaciones sobre la alúmina. En la literatura^[126-127] se reporta la formación de las metil-cetonas vía transposición de McLafferty (Esquema 3.13). El mecanismo de formación consiste en la transferencia de un γ -hidrógeno y escisión en posición β del enlace C–C de la cetona simétrica para dar un alqueno y un enol que tautomeriza a la metil-cetona. El resto de cetonas asimétricas de la serie etil-cetona (3-dodecanona), propil-cetona (4-tridecanona) hasta la octil-cetona (9-octadecanona) se podrían producir por escisiones C–C en las posiciones siguientes (γ , δ , ϵ , etc.) en lugar de la β . Quizás no son fomentados por el grupo carbonilo, y por esto, los rendimientos son más bajos.



Esquema 3.13. Transposición de McLafferty.

Al reaccionar ácido decanoico en contacto con el TiO_2 a $375\text{ }^\circ\text{C}$ la conversión es completa, con una selectividad del 91% a la cetona, un valor bastante alto. Esta reacción se estudia con más profundidad en el capítulo 5 ya que se producen la desoxigenación de la cetona al alqueno inducida por el catalizador. En la bibliografía también existen estudios en los que se emplea el TiO_2 como catalizador en la reacción de descarboxilación. Glinski reporta conversiones del ácido acético a $350\text{ }^\circ\text{C}$ del 52%, rendimientos a la cetona del 49 – 51% y selectividad del 94 – 99%^[55] y para el ácido heptanoico a $375\text{ }^\circ\text{C}$ una conversión del 75% con rendimientos del 68% y selectividad del 91%.^[121] Martínez informa de conversión completa del ácido acético sobre monolitos de TiO_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ con rendimiento y selectividad a acetona del 75%.^[123]

De los catalizadores anteriores, el MgO , ZrO_2 y $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ muestran una actividad más apropiada que la SiO_2 o la Al_2O_3 . Por ello el siguiente paso fue estudiar su estabilidad con el tiempo en las condiciones experimentales (8.01 g h^{-1} de decanoico, $WHSV = 3.20\text{ h}^{-1}$) y la temperatura óptima para cada catalizador. El CeO_2 también presenta buena actividad, pero requiere temperaturas de trabajo ligeramente superiores y se descartó para el siguiente punto de trabajo. En la Figura 3.2 se muestran los resultados de la estabilidad de los tres catalizadores con el tiempo.

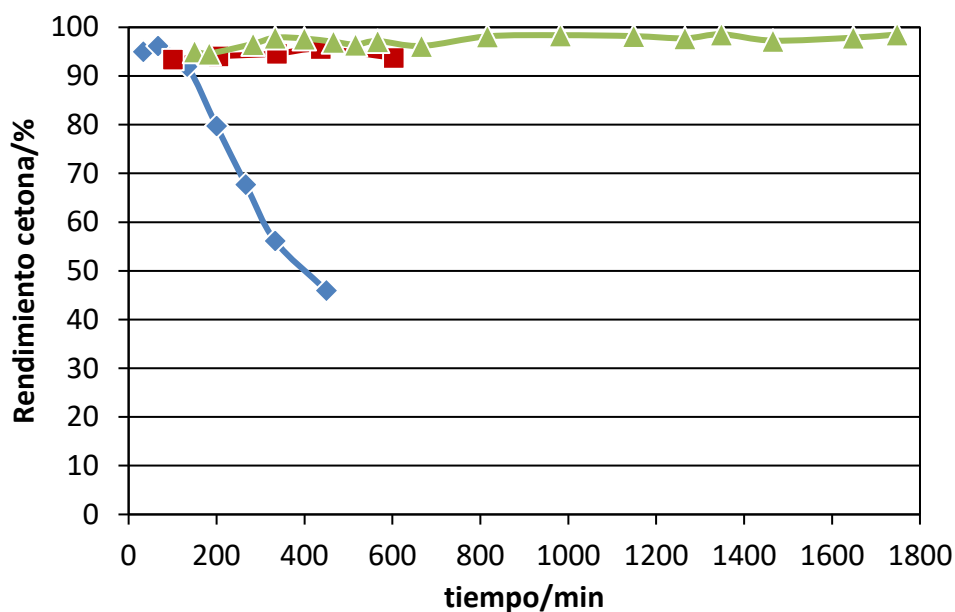


Figura 3.2. Evolución con el tiempo del rendimiento a la 10-nonadecanona para la descarboxilación cetónica del ácido decanoico empleando como catalizadores MgO (350 °C, ◆), ZrO₂ (400 °C, ▲) y Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂ (400 °C, ■).^[150]

El MgO muestra en un principio conversión completa, con alta selectividad a la cetona (rendimientos mayores del 95%), pero con el tiempo se observa claramente su desactivación. Durante todo el período estudiado la selectividad se sitúa siempre por encima del 90%, pero el rendimiento disminuyó hasta el 50% a los 450 min debido a la caída de la conversión. Una vez finalizado el ensayo se observó que el lecho estaba colapsado, se había perdido por completo la morfología de los pellets y se cuantificó la pérdida del 20% de la masa del catalizador en el lecho catalítico. Analizando el producto de reacción por ICP se detectó la presencia de Mg²⁺, se cuantificó la pérdida que coincidía con la pérdida de masa del lecho catalítico. Por lo tanto, aunque en principio el MgO presente buena actividad, debido a su naturaleza como óxido de metal alcalinotérreo (muy básicos) reaccionan con los ácidos, resultando en este caso inestable con el tiempo.

El ZrO_2 presentó una actividad catalítica estable con el tiempo. El rendimiento permaneció constante, por encima del 95% a lo largo de casi 1800 min (30 horas) de reacción (equivalente a pasar unos 100 mL de reactivo por gramo de catalizador). La conversión fue completa durante todo el experimento y la selectividad a la 10-nonadecanona aumentó ligeramente conforme transcurre el tiempo hasta un 97% – 99%. Este ligero aumento de la selectividad podría atribuirse a que los centros más fuertes se desactivan con el tiempo por lo que se reducen las reacciones secundarias de rotura de la 10-nonadecanona.

Se comprobó que el $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ también era estable y no presentaba variaciones en la conversión y selectividad durante 600 min de reacción.

Aunque el ZrO_2 y el $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ presentan buena actividad catalítica y son estables con el tiempo, el óxido mixto es más complejo estructuralmente al estar formado por dos tipos diferentes de estructuras cristalinas (cúbica y tetragonal) con una distribución atómica de Zr y Ce diferente en cada una. Debido a esta mayor complejidad se tomó la decisión de emplear el ZrO_2 como catalizador a lo largo del presente trabajo.

3.2.2 EL ZrO_2 COMO CATALIZADOR DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE DIVERSOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS LINEALES

El ZrO_2 se caracterizó mediante DRX (Figura 3.3), corroborando su estructura monoclinica. Mediante la ecuación de Scherrer se determinó que posee un tamaño de partícula de 11.9 nm que concuerda con la elevada área BET ($104 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), confirmando que el material está formado por cristales de pequeño tamaño.

En este apartado se estudiaron ácidos carboxílicos con diferente longitud de cadena procedentes de la biomasa (Tabla 3.4) en presencia de ZrO_2 como catalizador. Tres de los sustratos fueron ácidos saturados y uno insaturado. El ácido pentanoico (valérico), al ser un reactivo que puede ser obtenido a partir de pentosas y hexosas, será empleado posteriormente en el presente trabajo. Los resultados obtenidos más importantes se presentan en la Tabla 3.5.

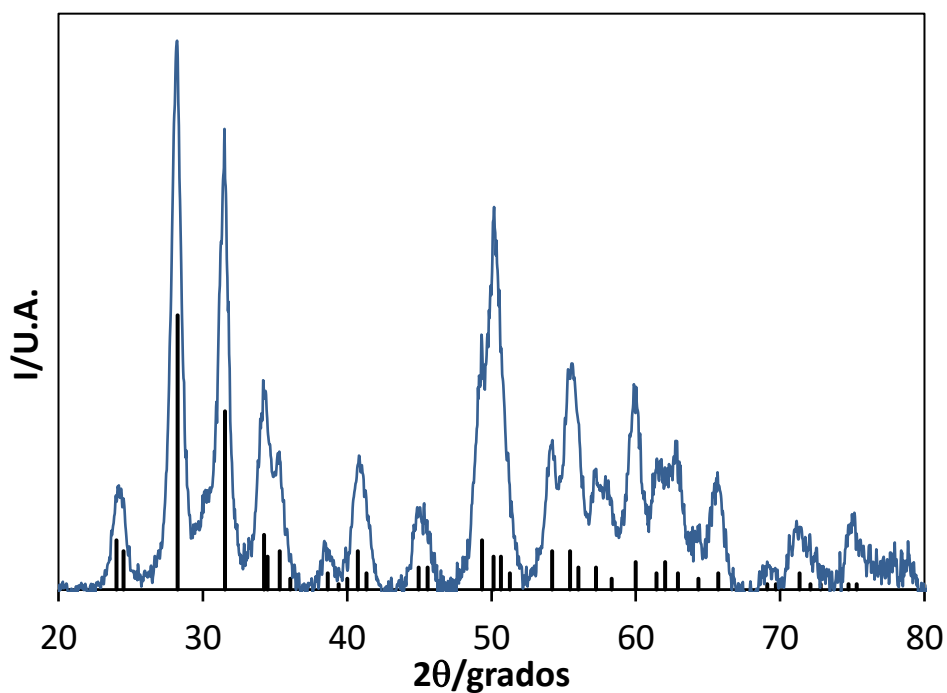


Figura 3.3. Difractograma de rayos X del catalizador de ZrO_2 . Las líneas verticales pertenecen ZrO_2 con estructura monoclinica.

Tabla 3.4. Ácidos orgánicos lineales estudiados en la descarboxilación cetónica empleando ZrO_2 como catalizador.

Sustrato	Núm. carbonos	Cetona resultante
Ácido acético	2	Acetona
Ácido pentanoico	5	5-Nonanona
Ácido esteárico (octadecanoico)	18	18-Pentatriacontanona
Ácido oleico (cis-9-octadecenoico)	18	Pentatriacont-(Z)9,(Z)26-dien-18-ona

Tabla 3.5. Resultados más relevantes de la descarboxilación cetónica de diversos ácidos orgánicos lineales empleando ZrO_2 como catalizador.^[150]

Sustrato	$T/^\circ C$	Conversión/%	Selectividad/%	Rendimiento/%
Acético	375	100	98	98
Pentanoico	400	100	94	94
Decanoico	400	100	95	95
Esteárico	400	100	92	92
Oleico ^a	400	100	70	70

^a No aparece en la referencia [150].

En todos los casos el máximo rendimiento a las cetonas se produjo cuando se había alcanzado la conversión completa. Con el ácido acético la selectividad a la acetona es elevada, del 98% a 375 °C, 25 K menos que en el resto de sustratos. El pentanoico muestra una selectividad a la 5-nonanona de 94% a 400 °C. El decanoico, como se ha visto en el apartado anterior, el rendimiento es del 95% a 400 °C. También a 400 °C la selectividad del ácido esteárico es del 92% a conversión completa. El oleico muestra una selectividad sensiblemente más baja que el resto de ácidos, con un valor del 70% a los 400 °C. Como subproductos principales de la reacción se encuentran compuestos oxigenados insaturados como alcoholes, éteres, cetonas o ésteres. Esta menor selectividad coincide con que es el único sustrato estudiado que presenta una insaturación (configuración *cis*), por lo que parece que el doble enlace de la cadena interfiere de algún modo en el mecanismo de reacción.

Como se tiene interés en el empleo de ácido pentanoico como sustrato, se pasó dicho ácido sobre ZrO_2 con estructura tetragonal (*t*- ZrO_2 , área BET de 149 m² g⁻¹) a 400 °C. El catalizador presentó conversión completa y selectividad del 94% a la cetona (Tabla 3.6), resultado idéntico a cuando se emplea *m*- ZrO_2 . Sin embargo, manteniendo las condiciones de reacción y con el paso del tiempo la conversión

cae por debajo del 100% a los 133 min, llegando al 96% a los 200 min de reacción. Por otro lado, la selectividad aumenta ligeramente al 97% – 98%. Esta pérdida de actividad catalítica del *t*-ZrO₂ con el tiempo contrasta con el mantenimiento de la actividad para el *m*-ZrO₂ (Figura 3.2). Por ello, a lo largo del presente estudio se optó por el ZrO₂ con estructura monoclinica. Así pues, a lo largo toda la tesis, cuando se apunta al óxido de zirconio como ZrO₂ se refiere al óxido de zirconio en fase monoclinica.

Tabla 3.6. Descarboxilación cetónica de ácidos pentanoico en presencia de *t*-ZrO₂ como catalizador.

Sustrato	<i>T</i> /°C	Conversión/%	Selectividad/%	Rendimiento/%
Pentanoico	400	100	94	94

Se estudió la influencia de la velocidad espacial del ácido pentanoico a 400 °C (Figura 3.4) en presencia de *m*-ZrO₂. Se observó que para valores inferiores a 6.76 h⁻¹ la conversión del ácido es total, mientras que para 13.5 h⁻¹ la conversión se reduce hasta el 73%. La selectividad a la 5-nonanona, aunque se observa una ligera mejoría a velocidades espaciales más bajas, parece bastante independiente, entre el 94% y el 96%.

A pesar de haberse estudiado la estabilidad de ZrO₂ con el tiempo con resultados satisfactorios (Figura 3.2), se realizó un mejor estudio de la desactivación del catalizador. A 400 °C y empleando altas velocidades espaciales de ácido pentanoico (*WHSV* de 13.4 h⁻¹) se redujo la conversión por debajo del 100 %. En estas condiciones todos los centros del catalizador emplazado en el reactor y que intervienen en la reacción están trabajando, de modo que la desactivación de una parte de ellos se ve reflejada inmediatamente como bajada del rendimiento y no queda enmascarada por los centros que no participaban en la reacción de descarboxilación cetónica cuando la conversión es del 100%.

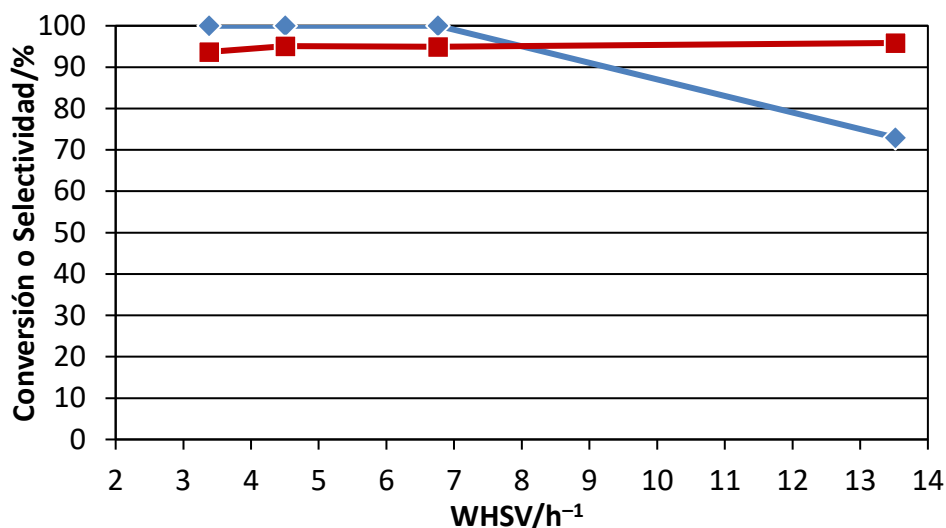


Figura 3.4. Influencia del $WHSV$ en la conversión del ácido pentanoico (◆) y en la selectividad a la 5-nonanoica (■) sobre ZrO_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$.^[150]

En la Figura 3.5 se muestran los rendimientos a la cetona. En todos estos casos la selectividad a la 5-nonanoica fue alta, como mínimo del 98% durante todo el período y mayor que en cualquiera de los casos anteriores. Este efecto es atribuible a que se producen menos reacciones secundarias de la cetona que reducen la selectividad (p. ej. fragmentaciones) al permanecer menos tiempo en el reactor. La conversión inicial fue del 85% y decrece unos 15 puntos porcentuales a los 420 minutos de reacción (7 h) pasando de un 85% de rendimiento inicial a un 73%. La reacción se paró y el catalizador fue reactivado *in situ* por calcinación (2 h, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de aire) con el objetivo de eliminar el material orgánico que presuntamente se iba formando a fin de estudiar las posibilidades de reuso del catalizador. Después se pasó de nuevo ácido pentanoico. El rendimiento prácticamente se recuperó al inicial. Se realizaron dos ciclos más (4 en total) con activaciones intermedias. En el último reuso, el rendimiento del catalizador era aproximadamente un 5% menor que la inicial, un valor más que aceptable que indica que el catalizador puede ser sometido a ciclos de reacción-regeneración y es estable con el tiempo.

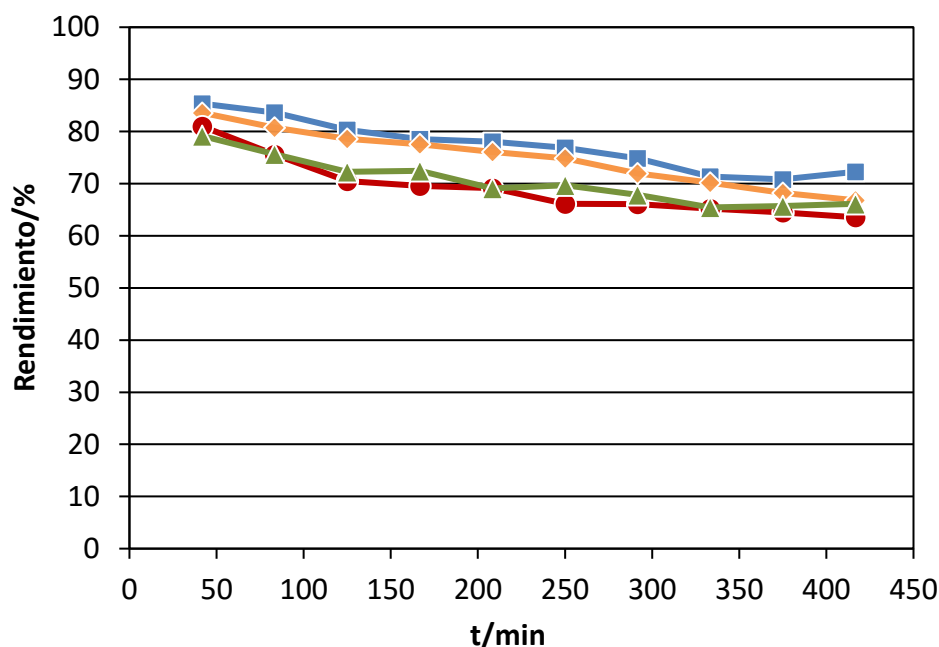


Figura 3.5. Evolución con el tiempo del rendimiento a la 5-nonanona en la descarboxilación cetónica de ácido pentanoico sobre ZrO_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ a altas velocidades espaciales ($WHSV$ de 13.4 h^{-1}). Se realizaron 4 ciclos de reacción con regeneración del catalizador entre ciclos. ■ 1º ciclo, ◆ 2º ciclo, ● 3º ciclo, ▲ 4º ciclo.

Después del cuarto ciclo de reacción y sin calcinar el catalizador, éste fue analizado por termogravimetría en atmósfera de aire (Figura 3.6). Hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura se observó una pérdida de peso del 2%, atribuible a la desorción de agua. A temperaturas mayores, de $200\text{ }^\circ\text{C}$ y hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ la pérdida fue solo de un 1% que en un principio podría atribuirse a reacciones de deshidratación. Así pues, a primera vista no parece que haya depósitos orgánicos importantes, aunque observando con mucho detenimiento la primera derivada de la curva de pérdida de masa entre los $300\text{ }^\circ\text{C}$ y los $400\text{ }^\circ\text{C}$ parece que hay un cambio en el ruido. Esto quizás sería indicativo que una mínima fracción de depósitos orgánicos bloquea algunos centros activos durante la reacción.

Después del cuarto ciclo, se analizó el área superficial BET del catalizador una vez regenerado de nuevo por calcinación, siendo de $78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ frente a los $104 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ del catalizador fresco, lo que representa un 25% de pérdida de área que contrasta con una pérdida del 5% del rendimiento entre el inicio del primer ciclo y el inicio del último ciclo de reacción. Es muy posible que una temperatura de regeneración del catalizador menor (p. ej. $400 \text{ }^\circ\text{C}$) hubiese sido suficiente para regenerar el catalizado minimizando la pérdida de área BET del ZrO_2 .

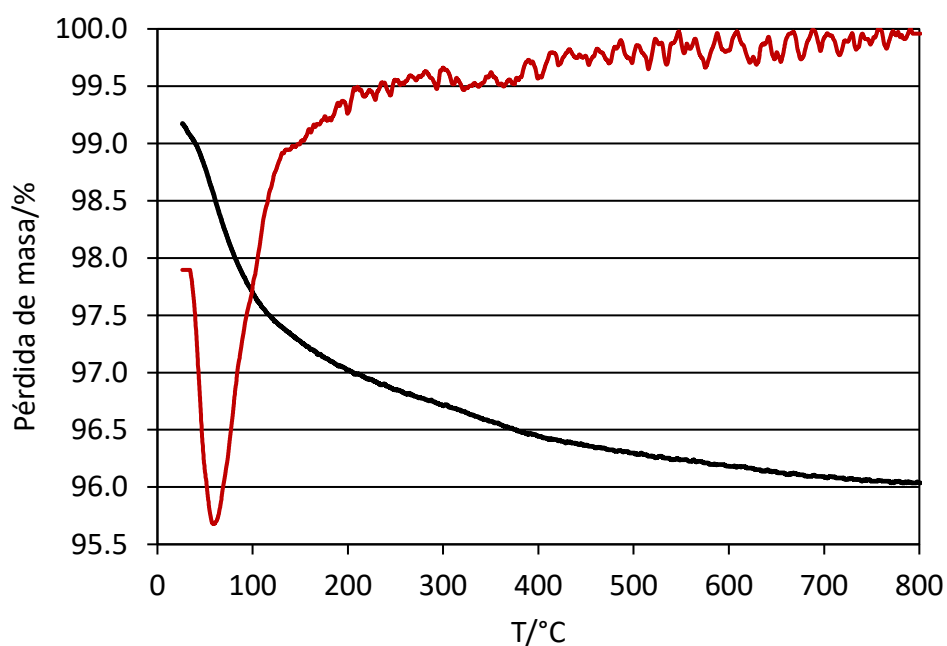


Figura 3.6. Análisis termogravimétrico del catalizador después del cuarto ciclo de reacción. En negro la curva de pérdida de masa y en rojo la primera derivada de la curva de pérdida de masa.

3.2.3 INTENSIFICACIÓN DEL PROCESO Y COMPARACIÓN DE DIFERENTES CATALIZADORES DE HIDRODESOXIGENACIÓN

Se estudió la transformación del ácido pentanoico a nonano. Se eligió el ácido pentanoico porque se puede obtener de celulosa y hexosas vía el ácido levulínico^[152-153] para ser transformado en un combustible líquido (nonano) apto para el transporte. Se diseñó un proceso en el que se combinan dos lechos catalíticos con la intención de intensificar el proceso.^[150]

El primer lecho de ZrO_2 tiene la función de producir la cetona (5-nonanona). A continuación el producto formado en el primer lecho pasa a un segundo lecho del metal noble soportado (con un 2 % peso del metal) para hidrodeseoxigenar la cetona a nonano. La temperatura de reacción fue de 400 °C porque la descarboxilación cetónica sobre ZrO_2 muestra buenos resultados. Por el otro lado, la hidrodeseoxigenación de la cetona a 400 °C también presenta buenos resultados, aunque es necesario trabajar a presiones de hidrógeno de 40 bar para obtener una buena selectividad al alcano. Se empleó 2.5 g de ZrO_2 y 1.5 g del catalizador con Pt soportado. El valor de la velocidad espacial de la reacción depende de la masa de catalizador. En este caso se definió su valor basándose en la masa del catalizador con metal soportado, el catalizador de hidrodeseoxigenación.

En la Figura 3.7 se muestran los resultados obtenidos al estudiar un doble lecho con ZrO_2 y Pt/Al_2O_3 que se identificó como un buen catalizador de hidrodeseoxigenación.^[150]

A 400 °C, 40 bar y una $WHSV$ de 5.63 h^{-1} se pasaron hasta casi 100 g de ácido pentanoico por gramo de ZrO_2 en el doble lecho, con un rendimiento a la fase líquida orgánica del 85% de promedio. La conversión del ácido fue completa a lo largo del experimento. Las selectividades se mantienen constantes, la del nonano fue del 80%, a la 5-nonanona fue insignificante y al resto de compuestos oxigenados no superó en ningún momento el 2%. La selectividad a la fracción de hidrocarburos comprendida entre el C_{10} y el C_{15} del 10%. El 10% restante de selectividad comprende otros hidrocarburos (no oxigenados).

La obtención de la fracción de los hidrocarburos $C_{10}-C_{15}$ es interesante ya que pone de manifiesto que, además de la descarboxilación cetónica, bajo las presentes condiciones de reacción hay otras reacciones de formación de enlaces carbono-carbono. El producto principal (60%) fue 4-metilnonano identificado por CG-EM. Lo más posible es que se forme a partir de la hidrogenación del condensado aldólico del pentanal. Éste se puede formar a partir del ácido pentanoico reducido al aldehído ya que se emplea hidrógeno como reactivo/gas de arrastre y el ZrO_2 posee una ligera actividad hidrogenante. Otra opción es que se obtenga a partir de la cetona por metilación con metanol (obtenido por reducción parcial del CO_2) o por condensación aldólica con formaldehído (reducción del CO_2) que posteriormente se hidrogena.

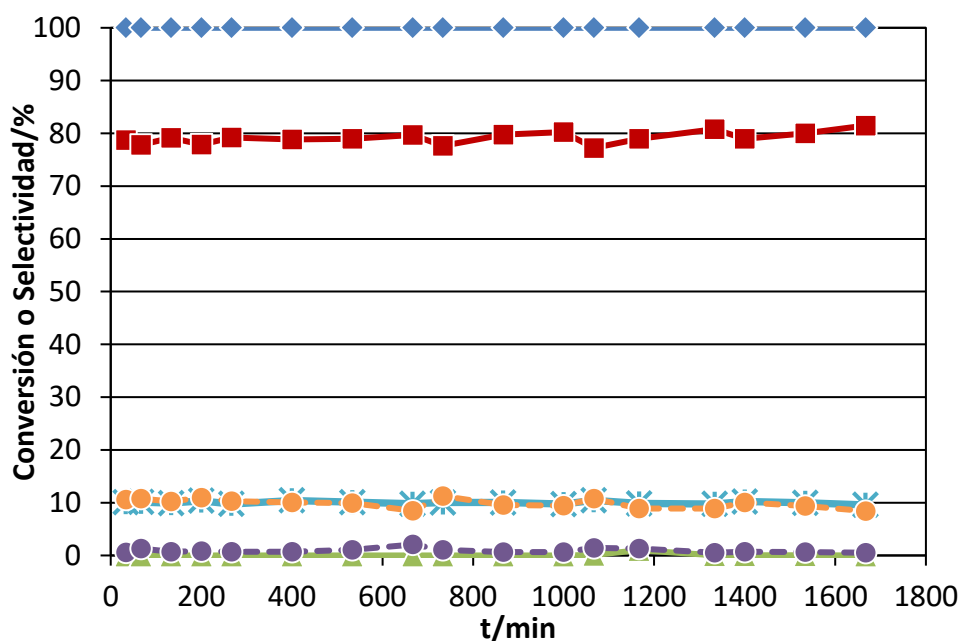


Figura 3.7. Evolución de la conversión del ácido pentanoico y las selectividades a los diferentes productos sobre el doble lecho catalítico de $ZrO_2 + Pt(2\%)/Al_2O_3$ a 400 °C y 40 bar. \blacklozenge conversión ácido pentanoico, \blacksquare selectividad nonano, \blacktriangle selectividad 5-nonanona, \ast selectividad hidrocarburos $C_{10}-C_{15}$, \bullet selectividad otros hidrocarburos, \bullet selectividad otros compuestos oxigenados.^[150]

La mezcla de productos obtenida se analizó por destilación simulada (Figura 3.8). El punto de ebullición de la mayoría de la mezcla se encuentra en el rango del keroseno (de 145 a 300 °C).

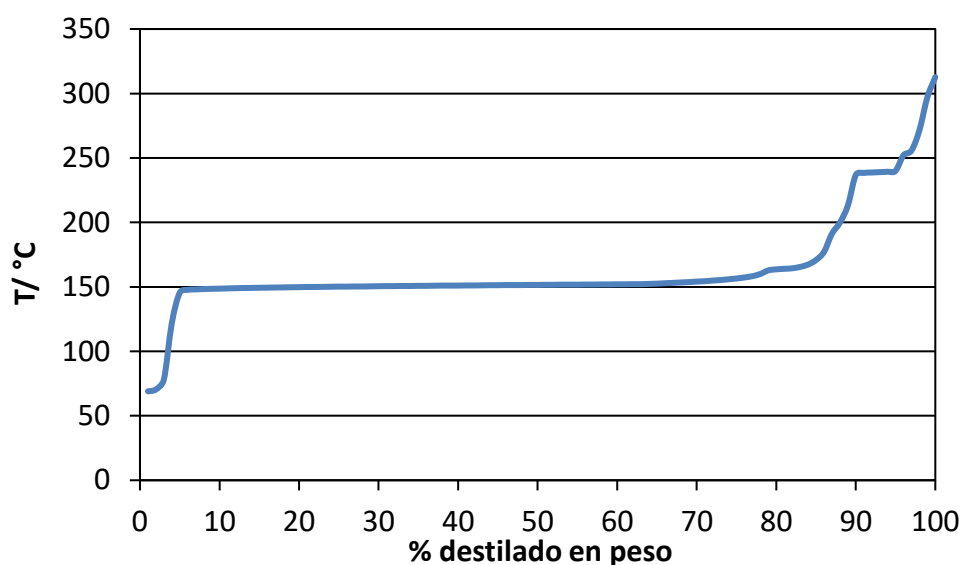


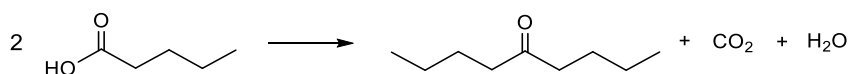
Figura 3.8. Destilación simulada de la mezcla de productos obtenida pasando ácido pentanoico sobre el doble lecho catalítico de $ZrO_2 + Pt(2\%)/Al_2O_3$.^[150]

La combinación de ZrO_2 como catalizador para la reacción de descarboxilación cetónica junto al Pt/Al_2O_3 para la hidrogenación resultan adecuados para transformar el ácido pentanoico a un combustible líquido. Los resultados obtenidos indican que la presión empleada de 40 bar de hidrógeno es necesaria para mantener alta la selectividad a 400 °C. Sin embargo, cabe la posibilidad de llevar a cabo el proceso en dos partes. Una en la que se realice la descarboxilación del ácido y otra en la que se hidrogenase la cetona formada. Esta segunda parte, la de hidrogenación fue estudiada con más detalle y los resultados se presentan en el apartado 3.5.2.

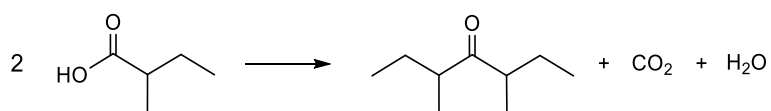
3.3 ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS RAMIFICADOS

3.3.1 LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL ZrO_2 PARA LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS RAMIFICADOS. IDENTIFICACIÓN DE LOS CENTROS ACTIVOS

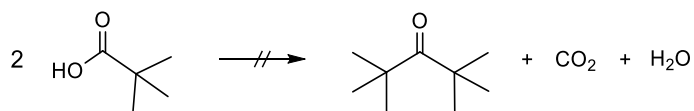
En este apartado se estudió la reactividad de los ácidos pentanoico, 2-metilbutanoico y pivalico, en condiciones estándar, sobre un catalizador de ZrO_2 empleando un reactor de lecho fijo. La sustitución en el carbono en posición alfa (C_α) del ácido es diferente en cada sustrato, por lo que se evaluó cómo afecta este cambio en la velocidad de reacción de la descarboxilación cetónica. El ácido pentanoico es un ácido lineal de cinco carbonos y con dos hidrógenos en posición alfa (H_α). El ácido 2-metilbutanoico es un ácido ramificado con también cinco carbonos en total, un H_α y un grupo metilo en el C_α . El ácido pivalico es también un ácido ramificado con cinco carbonos, pero sin H_α , ya que han sido substituidos por dos grupos metilo.



Ecuación 3.5. Descarboxilación cetónica del ácido pentanoico.



Ecuación 3.6. Descarboxilación cetónica del ácido 2-metilbutanoico.



Ecuación 3.7. Hipotética descarboxilación cetónica del ácido piválico.

Se pasaron los tres ácidos sobre el ZrO_2 de forma independiente (Ecuaciones 3.5 a 3.7) y en las mismas condiciones de reacción en un rango de temperaturas comprendido entre los 350 y los 425 °C, los resultados se muestran en la Figura 3.9.

El ácido pentanoico presenta en todo el rango de temperaturas una conversión alta, del 83% a 350 °C, 96% a 375 °C y completa a partir de los 400 °C. El rendimiento a la cetona es también alto, sube con la temperatura del 76% a 350 °C y 91% a 375 °C hasta el 94% a 400 °C para luego bajar ligeramente al 87% a los 425 °C. En el caso del ácido 2-metilbutanoico la conversión es sensiblemente menor, pero también aumenta con la temperatura. A 350 y a 375 °C es de solo un 5 y un 7% respectivamente, a 450 °C se incrementa hasta un 15% y a 425 °C hasta un 30%. El rendimiento a la cetona (3,5-dimetil-4-heptanona) es similar a la conversión. Para el ácido piválico a temperaturas de reacción entre 350 y 425 °C (resultados no mostrados) no se observa la cetona correspondiente (2,2,4,4-tetrametil-3-pentanona) tal y como se había reportado antes para otros catalizadores.^[65,78]

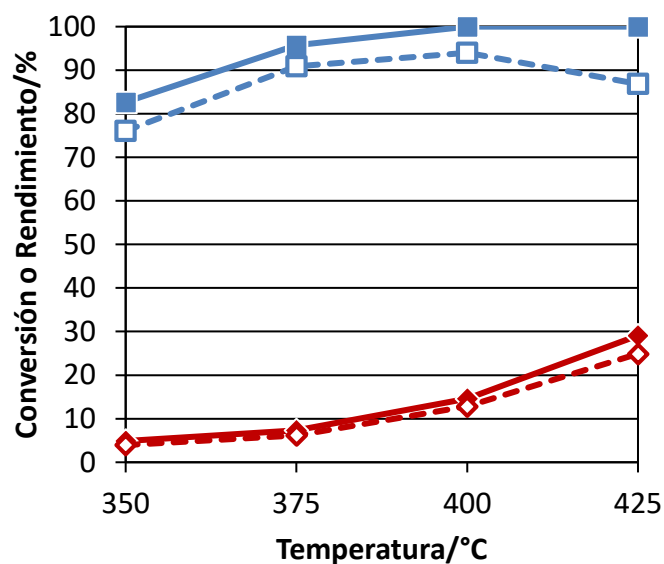
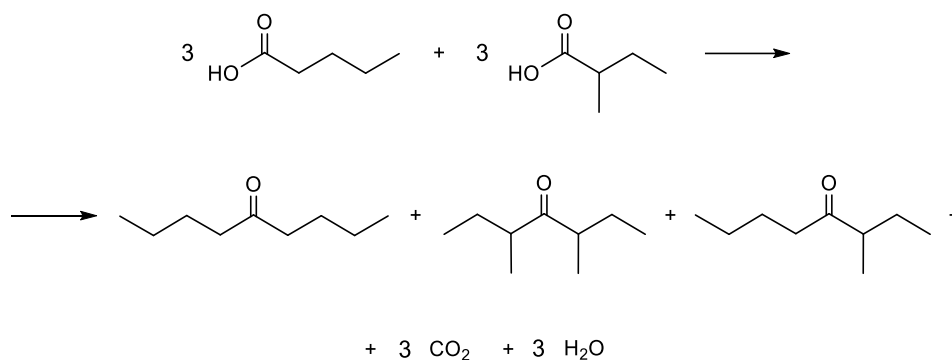


Figura 3.9. Descarboxilación cetónica de ácido pentanoico y ácido 2-metilbutanoico puros sobre ZrO_2 a diferentes temperaturas. ■ conversión ácido pentanoico, □ rendimiento 5-nonanona, ◆ conversión ácido 2-metilbutanoico, ◇ rendimiento 3,5-dimetil-4-heptanona.

Se estudió la reactividad de la descarboxilación cetónica para dos sustratos competitivos, el ácido pentanoico y el 2-metilbutanoico (Ecuación 3.8). Se pasó una mezcla equimolecular de ambos ácidos sobre el ZrO_2 entre los 350 y los 425 °C (Figura 3.10). Los resultados fueron similares a los de los ácidos solo, con una conversión sensiblemente mayor para el ácido pentanoico que para el 2-metilbutanoico. Para el ácido pentanoico la conversión a 375 °C era casi del 90% y a los 400 °C completa. Sin embargo, para el 2-metilbutanoico a 375 °C es del 10%, que sube por encima del 20% a 400 °C y a la máxima temperatura (425 °C) fue ligeramente superior al 40%. Los rendimientos a las cetonas simétricas (5-nonanona y 3,5-dimetil-4-heptanona) y a la asimétrica (3-metil-4-octanona) están en concordancia con los resultados anteriores. El mayor rendimiento es a la 5-nonanona y en bastante menor medida para la cetona cruzada (3-metil-4-octanona) y finalmente para la 3,5-dimetil-4-heptanona.



Ecuación 3.8. Descarboxilación cetónica de una mezcla de ácido pentanoico y ácido 2-metilbutanoico.

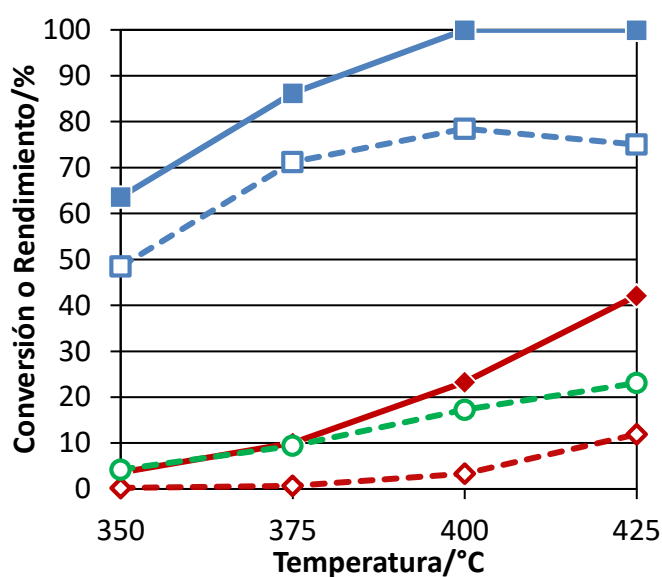
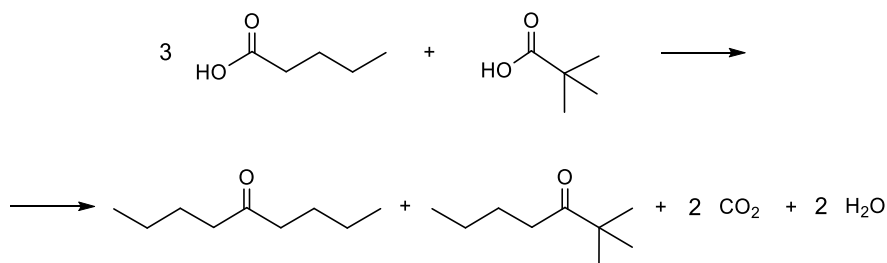


Figura 3.10. Descarboxilación cetónica de una mezcla equimolecular de ácido pentanoico y ácido 2-metilbutanoico sobre ZrO_2 a diferentes temperaturas. ■ conversión ácido pentanoico, ◆ conversión ácido 2-metilbutanoico, □ rendimiento 5-nonanona, ○ rendimiento 3-metil-4-octanona, ◇ rendimiento 3,5-dimetil-4-heptanona.

Se repitió el experimento usando como sustrato una mezcla equimolecular de ácidos pentanoico y pivalico (Ecuación 3.9) entre los 350 y los 425 °C (Figura 3.11). La tendencia observada anteriormente se mantiene, la conversión del pentanoico es alta llegando a ser completa a los 400 °C mientras que la del pivalico es mucho más baja, sin llegar en ningún caso al 10%. Se obtienen solo dos cetonas (la 5-nonanona y la cruzada) de las tres que se podían formar. El rendimiento a la 5-nonanona es con diferencia el mayor. Para la cetona cruzada (2,2-dimetil-3-heptanona) los rendimientos son solo del 1.2%, 2.5% y 4.1% a 375, 400 y 425 °C. No se detectó cantidad alguna de la cetona simétrica proveniente del pivalico (la 2,2,4,4-tetrametil-3-pentanona).

Así pues, queda claro el efecto que tienen los H_{α} de los ácidos utilizados como sustratos en la reacción de descarboxilación cetónica sobre el ZrO_2 en las condiciones de reacción utilizadas. Las moléculas más reactivas son las menos sustituidas por metilos en el C_{α} , llegando a no reaccionar si se encuentra totalmente sustituidas.



Ecuación 3.9. Descarboxilación cetónica de una mezcla de ácido pentanoico y ácido pivalico.

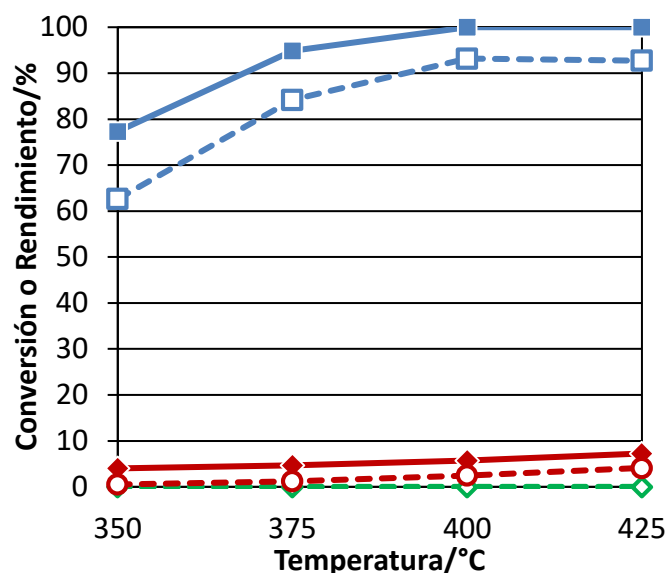


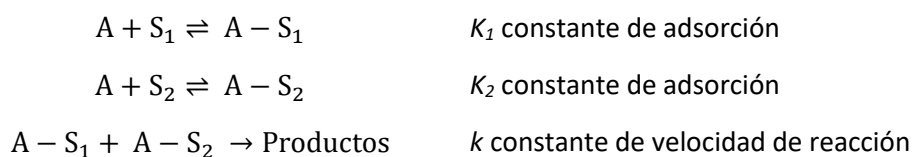
Figura 3.11. Descarboxilación cetónica de una mezcla equimolecular de ácido pentanoico y ácido piválico sobre ZrO_2 a diferentes temperaturas. ■ conversión ácido pentanoico, ◆ conversión ácido piválico, □ rendimiento 5-nonanona, ○ rendimiento 2,2-dimetil-3-heptanona, ◇ rendimiento 2,2,4,4-tetrametil-3-pentanona.

El estudio de la reacción de descarboxilación cetónica empleando como sustratos dos ácidos orgánicos diferentes permite conocer mejor el mecanismo de reacción cuando uno de ellos no contiene H_α . Como se ha visto, en presencia de un catalizador como el ZrO_2 , al hacer reaccionar una mezcla de un ácido con al menos un H_α y un ácido sin H_α (p. ej. el ácido piválico) se obtienen como productos dos tipos de cetonas diferentes. Por un lado la cetona simétrica u homogénea proveniente de la combinación de dos ácidos con H_α . Por el otro lado la cetona cruzada debido a la combinación de un ácido con H_α con un ácido sin H_α . Este segundo compuesto da información sobre el mecanismo de reacción cuando se marca con ^{13}C uno de los dos sustratos. Pestman *et al.* hicieron reaccionar una mezcla de ácido acético marcado con ^{13}C en el carbono del grupo carbonilo y de ácido piválico sin marcar.^[78] El producto cruzado obtenido no estaba marcado,

siendo pues el CO₂ el que sí estaba. Según el mecanismo basado en el β-cetoácido (Esquema 3.7), el sustrato con H_α es capaz de formar el dianión, mientras que el catión acilo se crea a partir del que no contiene H_α. El CO₂, que está marcado con ¹³C, tiene que provenir obligatoriamente del carbono del dianión.

A continuación se va a estudiar las velocidades iniciales de reacción para la descarboxilación cetónica de los ácidos pentanoico y 2-metilbutanoico empleando ZrO₂ como catalizador.

Se puede considerar que la reacción de descarboxilación cetónica es biomolecular, en la que dos moléculas de ácido (A) se adsorben sobre dos centros catalíticos diferentes (S₁ y S₂). Además, las dos moléculas adsorbidas sobre los centros reaccionan de forma irreversible y la desorción de los productos es rápida (Esquema 3.14).



Esquema 3.14. Ecuaciones de las etapas de adsorción y reacción de la descarboxilación cetónica.

Cuando la etapa controlante es la reacción, la velocidad de reacción inicial puede escribirse conforme la Ecuación 3.10.

$$r_0 = k \frac{K_1 K_2 [A]_0^2}{(1 + K_1 [A]_0)(1 + K_2 [A]_0)}$$

Ecuación 3.10. Ecuación de velocidad de reacción inicial para la reacción de descarboxilación cetónica. Siendo *k* la constante cinética o de velocidad, *K*₁ y *K*₂ las constantes de adsorción del ácido sobre los centros catalíticos y [*A*]₀ la concentración inicial del ácido en la alimentación.

Suponiendo que la adsorción del ácido sobre los dos centros catalíticos (S_1 y S_2) es fuerte, es decir $K_1 [A]_0 \gg 1$ y $K_2 [A]_0 \gg 1$ entonces la Ecuación 3.10 se puede simplificar (Ecuación 3.11). De este modo, la velocidad inicial de reacción es independiente de la presión parcial del ácido alimentado.

$$r_0 \sim k$$

Ecuación 3.11. Ecuación de velocidad simplificada para la reacción de descarboxilación cetónica cuando la adsorción del sustrato sobre la superficie es fuerte.

Primero que todo, para realizar cualquier ensayo catalítico correctamente es necesario asegurarse que no haya problemas de difusión. Es decir, hay que asegurarse que la etapa controlante no es ni la transferencia externa de materia del seno del fluido hacia la superficie externa del catalizador, ni la transferencia interna de materia por los poros del catalizador hacia los centros activos situados en la superficie interna del catalizador. Para ello se realizaron dos ensayos diferentes en los que se descartó que cualquiera de las difusiones fuesen la etapa limitante. En un primer ensayo, se empleó ácido pentanoico sobre ZrO_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y una $WHSV$ de 84.5 h^{-1} , de modo que la conversión del ácido rondase el 30% cuando no hubiese problemas de difusión externa. Al aumentar la cantidad de catalizador, manteniendo la $WHSV$, la conversión permaneció estable (ver Figura 9.1 del anexo 9.1). De esta manera, se comprobó que en las condiciones de trabajo no había problemas de difusión externa.

En un segundo ensayo se varió el tamaño de los pellets del catalizador utilizados en la reacción, con la conclusión que la fracción 0.4–0.8 mm es adecuada para el experimento al quedar constante la conversión (ver Figura 9.2 del anexo 9.1), y por esto, no mostrar problemas de difusión interna en sus poros. El procedimiento experimental seguido se encuentra en el apartado 6.5.1.2.

Es imprescindible verificar la suposición anterior, en la que se dice que la etapa controlante es la reacción y no la adsorción del sustrato. Si la adsorción del sustrato sobre la superficie es fuerte, toda superficie estará cubierta de él. Por esto, es necesario asegurarse que en las condiciones de reacción la superficie del catalizador está completamente saturada por el ácido utilizado como sustrato. Para ello, se estudió la reacción de descarboxilación cetónica empleando diferentes presiones parciales de los ácidos puros, cambiando el ratio sustrato : N_2 en la alimentación. Con este experimento se quiere evaluar qué impacto tiene la variación de la presión parcial en la velocidad de reacción. Al aumentar la presión parcial del sustrato se está aumentando la cantidad de moléculas en el entorno del catalizador y la velocidad de reacción se podrá ver afectada o no por este cambio. Si la adsorción del sustrato sobre el catalizador no fuese fuerte y hubiese un equilibrio entre las moléculas libres y las adsorbidas, por el principio de Le Châtelier al aumentar la presión del sustrato se incrementaría el número de moléculas adsorbidas. Este incremento del sustrato adsorbido a su vez conllevaría un aumento del número de moléculas susceptibles a reaccionar por lo que se vería reflejado en un incremento de la velocidad de reacción. Por el contrario, si la adsorción del sustrato es fuerte y no hay equilibrio, la superficie del catalizador estará saturada y por tanto la cantidad de moléculas de ácido susceptibles a reaccionar será relativamente constante e independiente de la presión parcial. Por ello, la velocidad de reacción será también independiente de la presión parcial.

La velocidad inicial de reacción en función de la presión parcial ($P_{ácido}$) de los ácidos pentanoico y 2-metilbutanoico se muestran en la Figura 3.12. En ambos casos un incremento de 15 veces la presión parcial del sustrato implica un incremento aproximado de 1.3 veces en la velocidad inicial de reacción. Es por ello que se puede deducir que en las condiciones de reacción empleadas la superficie del catalizador está completamente saturada del sustrato. De este modo la velocidad inicial de reacción se puede aproximar a la constante cinética, es decir $r_0 \sim k$.

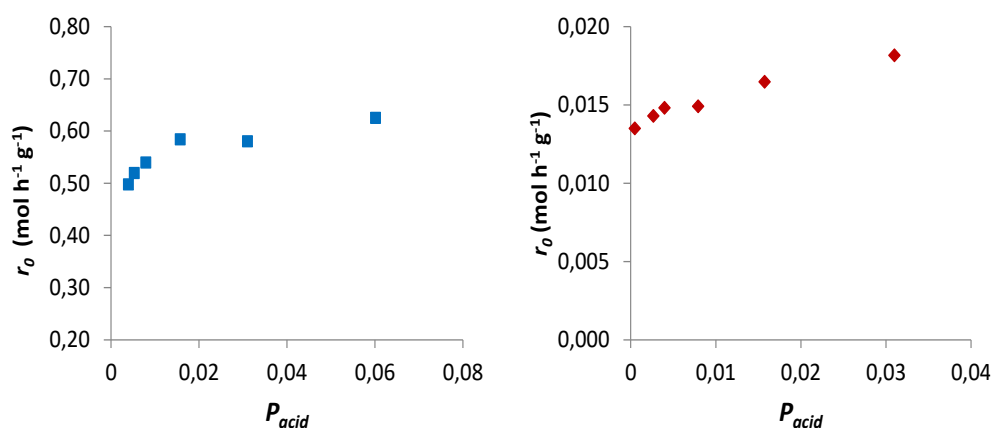


Figura 3.12. Velocidades iniciales de reacción (r_0) para la descarboxilación cetónica de ácido pentanoico (■) y del 2-metilbutanoico (◆) sobre ZrO_2 en función de la presión parcial del ácido ($P_{\text{ácido}}$).^[154]

Con el objetivo de cuantificar la diferencia existente entre los ácidos con uno o dos H_α se determinaron las velocidades iniciales de la reacción de descarboxilación cetónica del ácido pentanoico y del 2-metilbutanoico, en reacciones separadas a distintas temperaturas (Figura 3.13, Tabla 3.7). En el anexo 9.1 se precisan los experimentos y los cálculos de las velocidades iniciales para ambos ácidos. Se observa una clara diferencia en los valores de las velocidades iniciales de reacción como ya se había observado. A una misma temperatura, la velocidad de reacción del ácido pentanoico es considerablemente más alta (unas 30 veces más) que la del 2-metilbutanoico. Así pues, queda claro el efecto de desaceleración que tiene la sustitución de uno de los H_α por un grupo metilo.

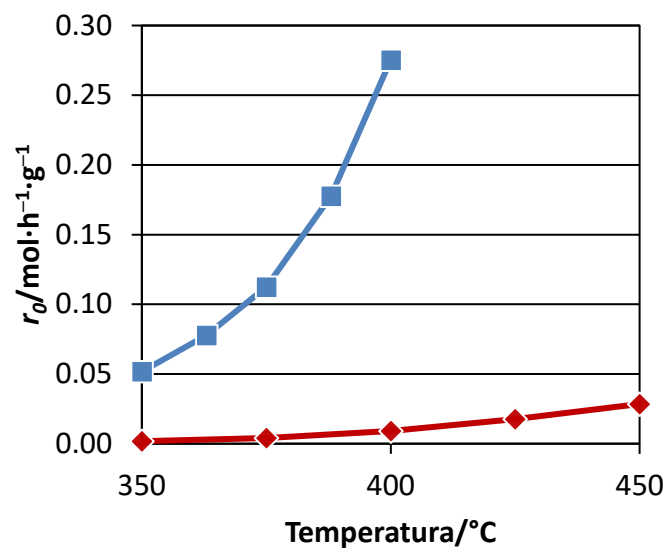


Figura 3.13. Velocidades iniciales de reacción (r_0) para la descarboxilación cetónica de ácido pentanoico (■) y del ácido 2-metilbutanoico (◆) sobre ZrO_2 .

Tabla 3.7. Velocidades iniciales de reacción (r_0) para la descarboxilación cetónica de ácido pentanoico y del 2-metilbutanoico sobre ZrO_2 a diferentes temperaturas.

$T/^\circ C$	$r_0/\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$		$r_{0,\text{pentanoico}} \cdot r_{0,2\text{MB}}^{-1}$
	Ácido pentanoico	Ácido 2-metilbutanoico	
350	$5.172 \cdot 10^{-2}$	$1.781 \cdot 10^{-3}$	29.0
363	$7.788 \cdot 10^{-2}$		
375	$1.125 \cdot 10^{-1}$	$4.126 \cdot 10^{-3}$	27.3
388	$1.776 \cdot 10^{-1}$		
400	$2.753 \cdot 10^{-1}$	$9.092 \cdot 10^{-3}$	30.3
425		$1.756 \cdot 10^{-2}$	
450		$2.845 \cdot 10^{-2}$	

Según la teoría del estado de transición la constante de velocidad, k , puede expresarse en la ecuación de Eyring (Ecuación 3.12).

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$$

Ecuación 3.12. Ecuación de Eyring. Con k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, R la constante de los gases ideales y ΔG la energía libre de Gibbs.

Sustituyendo la energía libre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$) en la ecuación de Eyring se tiene la Ecuación 3.13.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

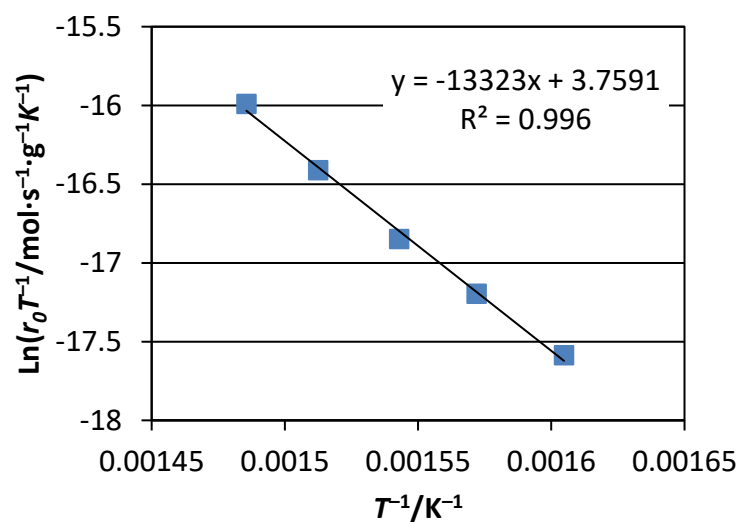
Ecuación 3.13. Ecuación de Eyring transformada. Siendo ΔH^\ddagger la energía de activación aparente de la reacción y ΔS^\ddagger la entropía en el estado de transición.

Se linealiza la ecuación de Eyring transformada (Ecuación 3.14). A partir de las velocidades iniciales de reacción se puede calcular la energía de activación aparente y la entropía de la reacción. Se representa gráficamente $\ln(r_0/T)$ (recordar que $r_0 \sim k$) frente a la inversa de la temperatura ($1/T$) dando una línea recta. La pendiente corresponde a $-\Delta H^\ddagger/R$ y la ordenada en el origen a $\ln(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R$ donde R , k_B y h son constantes conocidas con un valor de $8.314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $1.381 \cdot 10^{-26} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ y $6.626 \cdot 10^{-37} \text{ kJ} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente. De este modo se determinan el valor de ΔH^\ddagger y de ΔS^\ddagger .

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

Ecuación 3.14. Linealización de la ecuación de Eyring modificada para calcular el valor de ΔH^\ddagger y de ΔS^\ddagger .

a)



b)

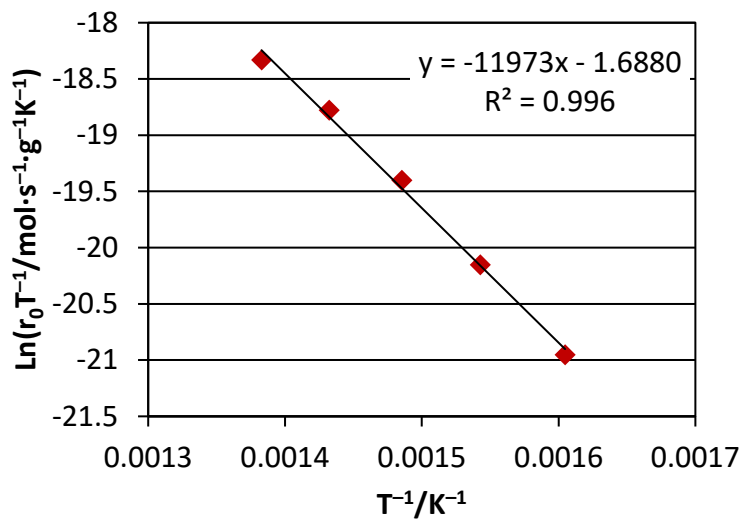


Figura 3.14. Representación gráfica del $\ln (r_0/T)$ frente a $1/T$ para el a) ácido pentanoico (■) y b) 2-metilbutanoico (◆). Se muestran también los parámetros de regresión para un ajuste lineal.

En la Figura 3.14 se muestran las representaciones gráficas para los ácidos pentanoico y 2-metilbutanoico. La energía de activación calculada para las reacciones es de 111 kJ mol^{-1} para el ácido pentanoico y 100 kJ mol^{-1} para el 2-metilbutanoico. En contra de lo cabría esperar son unos valores muy similares entre ellos, incluso se observa un valor más bajo para el ácido ramificado. Los valores no explican las diferencias de velocidades de reacción observadas.

Revisando trabajos anteriores en los que se determinaron las energías de activación para varios ácidos sobre diferentes catalizadores de óxidos de metal (reacción superficial, no en *bulk*) se concluye que los valores obtenidos están en concordancia con los de la bibliografía. La formación de acetona a partir de ácido acético es de 161 kJ mol^{-1} , 140 kJ mol^{-1} , 120 kJ mol^{-1} y 117 kJ mol^{-1} para el CeO_2 ^[155], $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[52], Cr_2O_3 ^[156] y el ZrO_2 ^[157] respectivamente. En la obtención de 2,4-dimetil-3-pentanona con ácido 2-metilpropanoico (isobutanoico) sobre ZrO_2 ^[157] es de 192 kJ mol^{-1} . Para la descarboxilación cetónica de ácido hexanoico a 6-undecanona sobre $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ^[118] de 134 kJ mol^{-1} .

A partir de la ordenada en el origen de las representaciones gráficas de la Figura 3.14 se determina la entropía en el estado de transición. En este caso los valores son de -166 y de $-212 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para los ácidos pentanoico y 2-metilbutanoico respectivamente. Esto indica que las diferencias de reactividad entre el ácido lineal y el ramificado se pueden atribuir en parte a efectos entrópicos, es decir, a la probabilidad de que las moléculas reactivas se adsorban sobre el catalizador y se activen de forma adecuada.

Se consideró la posibilidad de una relación entre la estructura del catalizador y la actividad catalítica de éste. Se prepararon tres muestras de ZrO_2 con diferentes tamaños de cristal y diferentes superficies, por calcinación de la muestra original a temperaturas de 650, 750 y 850 °C. Se buscó obtener tamaños de cristal cada vez mayores y áreas superficiales más pequeñas. El catalizador original y las tres muestras preparadas fueron caracterizados. En la Figura 3.15 se enseñan las micrografías TEM y en la Figura 3.16 las DRX de las cuatro muestras. En ambos casos se demuestra que el incremento de la temperatura de calcinación del ZrO_2 implica un aumento del tamaño de cristal del catalizador. En la Tabla 3.8 se muestran las características de los diferentes ZrO_2 . A partir de la información proporcionada por

la DRX y mediante la ecuación de Scherrer se estimó el tamaño de cristal promedio. Se determinó el área BET de las muestras que están en concordancia con los resultados anteriores, reduciéndose la superficie del óxido al aumentar el tamaño de cristal. Se calculó el número de átomos de Zr superficial para cada muestra asumiendo una densidad de $1.0144 \cdot 10^{19}$ átomos de Zr por m^2 , es decir, $1.6842 \cdot 10^{-5}$ moles por m^2 . Este valor de densidad atómica superficial fue obtenido de la superficie ($\bar{1}11$) del modelo DFT para el ZrO_2 monoclinico.

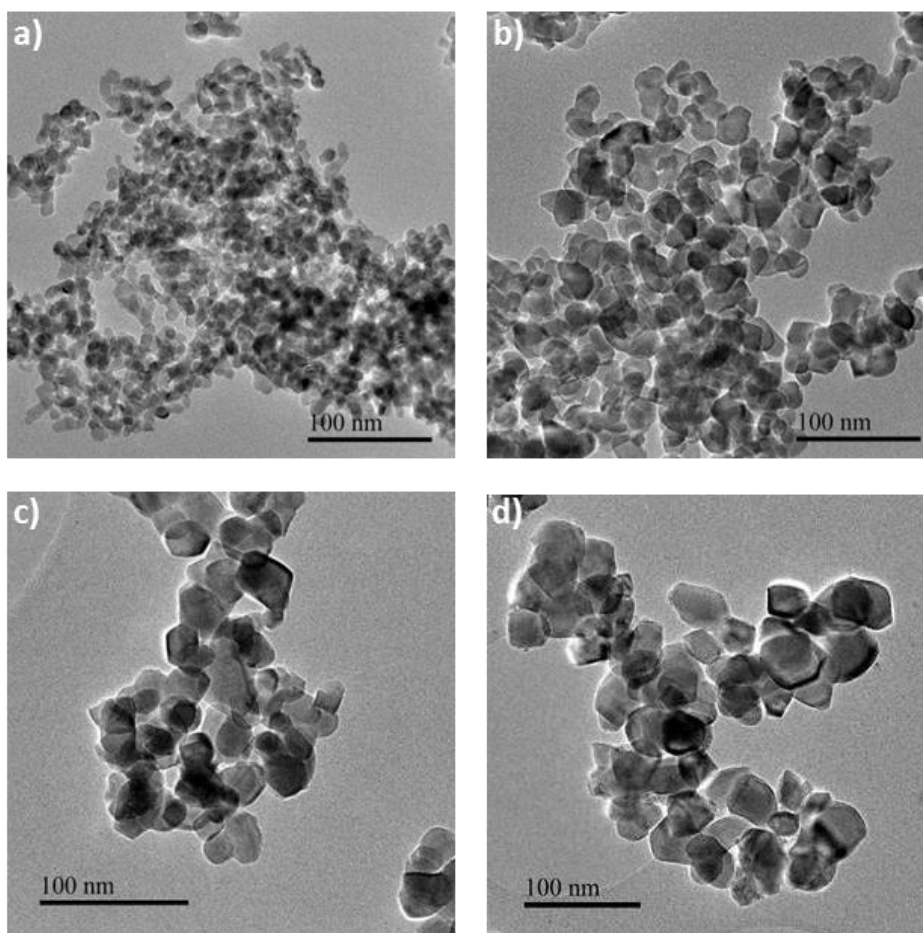


Figura 3.15. Micrografías TEM de las muestras de ZrO_2 a) sin calcinar y calcinadas a b) $650\text{ }^\circ\text{C}$, c) $750\text{ }^\circ\text{C}$ y d) $850\text{ }^\circ\text{C}$.

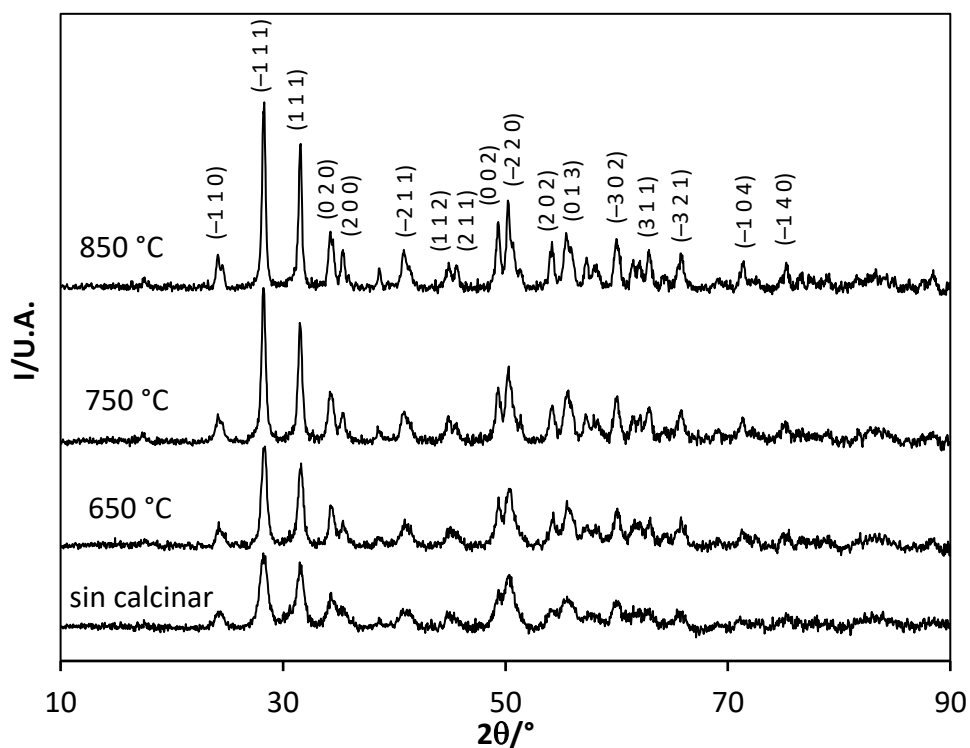


Figura 3.16. Difractogramas de rayos X de las muestras de ZrO_2 sin calcinar y calcinadas a diferentes temperaturas.

Tabla 3.8. Caracterización de las muestras de ZrO_2 .

Muestra de catalizador	Temperatura de calcinación/°C	Tamaño de cristal/nm	Área BET / $m^2 g^{-1}$	Zr superficiales $\times 10^4/mol g^{-1}$
1	No calcinada	9.5	104.0	17.516
2	650	14.4	53.4	8.994
3	750	20.1	35.4	5.962
4	850	24.5	21.7	3.655

Se estudió la actividad catalítica de las cuatro muestras de ZrO_2 en la reacción de descarboxilación cetónica de ácidos pentanoico y 2-metilbutanoico a baja conversión. Se obtuvo la frecuencia de conversión (*turnover frequency, TOF*) al dividir el número de reacciones de descarboxilación por el número de sitios de Zr superficiales (Tabla 3.9). En todos los casos la velocidad de reacción sigue siendo sensiblemente más alta en el caso del ácido lineal (pentanoico) que en el del ramificado (2-metilbutanoico). Al comparar los *TOF* entre los dos ácidos mediante el cociente $TOF_{pent} \cdot TOF_{2MB}^{-1}$ se observa como éste aumenta progresivamente con el tamaño de los cristales del catalizador. El incremento del tamaño de cristal del catalizador implica un incremento del número de átomos de Zr que se encuentran en los planos con respecto al número de átomos que se encuentran en las aristas y los vértices, aunque el número total de átomos en la superficie disminuya. Esto permite suponer que la descarboxilación cetónica del ácido 2-metilbutanoico ocurre preferentemente en los átomos de Zr situados en las aristas y los vértices. En estos sitios cabe esperar que las repulsiones estéricas entre los grupos metilo en posición alfa se verán reducidas cuando el ácido ocupa dichas posiciones. Por ello, estará más facilitado el estado de transición para la formación de los enlaces C–C que transcurren entre las dos moléculas ácido.

Tabla 3.9. Velocidades iniciales de reacción (r_0) y frecuencias de conversión (*TOF*) para la descarboxilación cetónica de los ácidos pentanoico y 2-metilbutanoico sobre el ZrO_2 con diferente tamaño de cristal y área superficial.

Muestra catalizador	$r_{0, pent}/$ $mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$	$r_{0, 2MB}/$ $mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$	$TOF_{pent}/$ h^{-1}	$TOF_{2MB}/$ h^{-1}	$TOF_{pent} \cdot TOF_{2MB}^{-1}$
1	0.27525	0.00909	157.1	5.20	30.3
2	0.12590	0.00356	140.0	3.96	35.4
3	0.08997	0.00183	150.9	3.07	49.2
4	0.04617	0.00096	126.3	2.62	48.2

En este apartado se ha puesto de manifiesto que en la reacción de descarboxilación cetónica es necesario que al menos uno de los ácidos implicados posea un H_α para que pueda llevarse a cabo. La conversión de los ácidos se ve favorecida cuando mayor número de H_α posea el ácido. Comparado la velocidad de reacción del ácido pentanoico (con dos H_α) con la del ácido 2-metilbutanoico (con un H_α), la del pentanoico es unas 30 veces superior a la del 2-metilbutanoico. Quedó demostrado que cuando se sustituye uno de los H_α por un grupo metilo, se ralentiza de forma sensible la velocidad de reacción. Las energías de activación de la reacción de descarboxilación cetónica para los ácidos pentanoico y 2-metilbutanoico son similares, siendo de 111 kJ mol^{-1} para el ácido pentanoico y 100 kJ mol^{-1} para el 2-metilbutanoico, lo que no explica la diferencia de velocidades de reacción. En cambio, las entropías son de $-166 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para el pentanoico y de $-212 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para el 2-metilbutanoico, que sí que puede explicar la diferencia de velocidades ya que la molécula de pentanoico se ve más favorecida que la de 2-metilbutanoico que está más impedida debida al metilo en posición alfa. Se comprobó que la reactividad del ácido 2-metilbutanoico es mayor en las aristas y vértices que en los planos al estar la molécula menos impedida estéricamente.

3.4 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS SIN H_α : LOS CASOS DEL ÁCIDO PIVÁLICO Y ÁCIDO 2,2,5,5-TETRAMETILADÍPICO

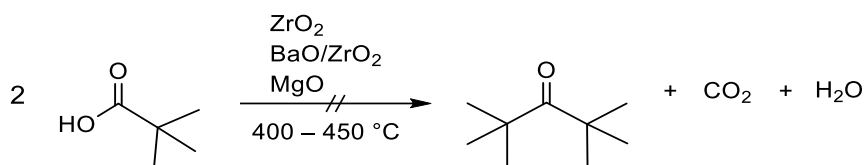
En el presente apartado se estudia la descarboxilación cetónica de dos tipos de ácidos sin H_α : los ácidos piválico y 2,2,5,5-tetrametiladípico (2,2,5,5-tetrametilhexanodioico). El ácido piválico, como ya se ha comentado, es el ácido carboxílico más simple, con cinco carbonos, que no contiene H_α en su estructura al ser substituidos por grupos metilo. El ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico es un ácido dicarboxílico derivado del ácido adípico (hexanodioico) al que también han sido substituidos los cuatro H_α por grupos metilo. En principio, según lo expuesto con anterioridad, la descarboxilación cetónica de este tipo de ácidos sin H_α no puede

producirse. A lo largo de este apartado se aportará un poco de luz respecto a estos dos casos en concreto.

3.4.1 ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DEL ÁCIDO PIVÁLICO EN CONDICIONES FORZADAS

Como se ha visto, en las condiciones de reacción usadas hasta el momento el ácido piválico requiere de un ácido co-partícipe para descarboxilarlo cetónicamente. Esto es debido a la barrera que supone la falta de H_{α} en la formación de la cetona según la ruta del β -cetoácido. Catalizadores activos como el Fe_2O_3 ,^[65] V_2O_5 ^[65] y $CeO_2-Mn_2O_3$ ^[68] fueron testados con el ácido piválico sin obtener conversión a la 2,2,4,4-tetrametil-3-pentanona (Ecuación 3.15). Del mismo modo, y al contrario de los que sucede con el acetato de calcio, el pivalato de calcio tampoco reacciona para generar la cetona.^[77] Las condiciones típicas en las que suele estudiar la reacción de descarboxilación suelen estar entre los 350 °C y los 450 °C, y en muchos casos no suelen superar los 400 °C.

El ácido piválico fue testado sobre tres catalizadores diferentes (ZrO_2 , BaO/ZrO_2 y MgO) en las temperaturas típicas a las que suele realizarse la descarboxilación cetónica (400 y 450 °C en este caso). En ninguno de los tres catalizadores se apreció la formación de la correspondiente cetona.



Ecuación 3.15. Hipotética descarboxilación cetónica del ácido piválico.

Con el objetivo de saber que le sucede al ácido piválico sobre el ZrO_2 cuando se intensifican las condiciones de reacción se estudió la reacción a temperaturas

más severas que las empleadas típicamente, a 500 y 550 °C. Se trabajó en estas condiciones con el propósito de forzar las condiciones de reacción, facilitando la descarboxilación cetónica mediante vías cinéticamente menos favorecidas o para identificar y permitir rutas de reacción alternativas a las que no se puede acceder a la temperatura estándar. Las conversiones del sustrato se presentan en la Tabla 3.10 y los rendimientos se indican en la Tabla 3.11. Los principales compuestos carbonílicos obtenidos como productos se enseñan en la Figura 3.17.

Se aseguró que las reacciones del piválico con el ZrO_2 como catalizador a 500 y 550 °C estuvieran realmente catalizadas y no se debían exclusivamente a la temperatura. Para ello se pasó el ácido piválico sobre un material inerte como es el SiC a 550 °C. Se obtuvo solo un rendimiento del 3% al anhidro piválico, con lo que se descartó que se estuviesen produciendo reacciones térmicas y los productos observados sí se podrían atribuir al efecto catalítico del ZrO_2 .

Empleando ZrO_2 como catalizador, a 500 °C se observa una pequeña conversión del 11% y a los 550 °C ésta aumenta hasta el 63% (Tabla 3.10). En el crudo obtenido no se observó la cetona simétrica, la 2,2,4,4-tetrametil-3-pentanona, descartando su formación ya que no se detecta ni por CG-EM ni tampoco comparando los tiempos de retención en la CG con una muestra auténtica. En cambio, se obtuvo una mezcla de más de 15 productos diferentes, entre los que se incluyen gases, hidrocarburos y compuestos carbonílicos (Tabla 3.11). A 550 °C los rendimientos a los compuestos gaseosos fueron: 20% de CO_2 , 14% de CO, 10% de H_2 , 12% de *iso*-buteno y en menor medida un 2% de isobutano y un 3% de metano. El producto condensado (fase líquida) contiene una gran variedad de compuestos carbonílicos que fueron identificados por CG-EM (y en los casos que fue posible comparando con una muestra auténtica). Entre estos compuestos se incluye el pivaldehído, ácido 3-metilbutírico, metilcetonas y otras cetonas. Se destaca que la mayoría de ellas tienen un peso molecular inferior al hipotético producto de descarboxilación cetónica simétrica (2,2,4,4-tetrametil-3-pentanona).

Tabla 3.10. Conversión del ácido piválico a 500 y 550 °C con ZrO₂.

Catalizador	ZrO ₂	ZrO ₂	ThO ₂ ^a
Temperatura de reacción/°C	500	550	490
Conversión/%	11	63	79

^a Miller *et al.*^[80]

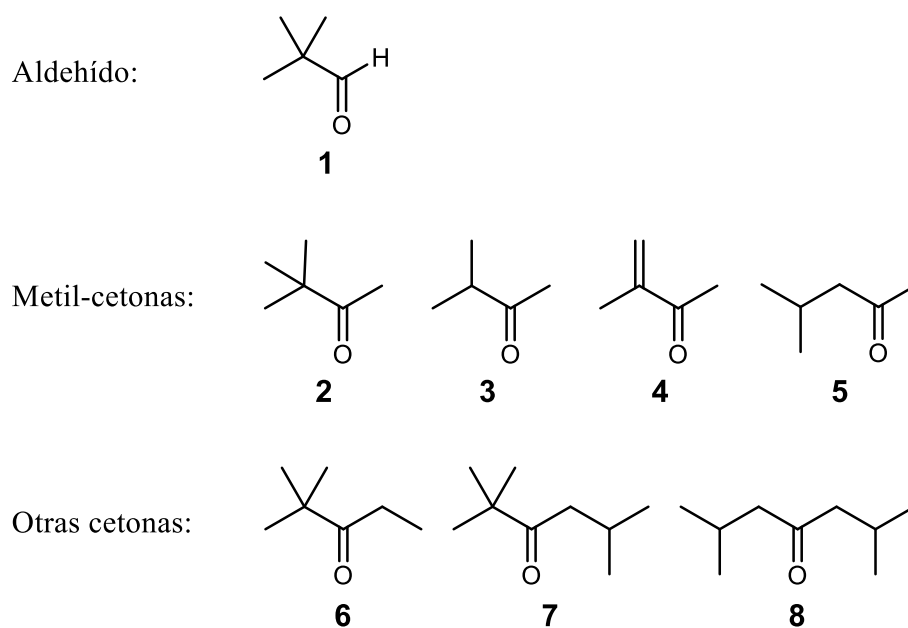


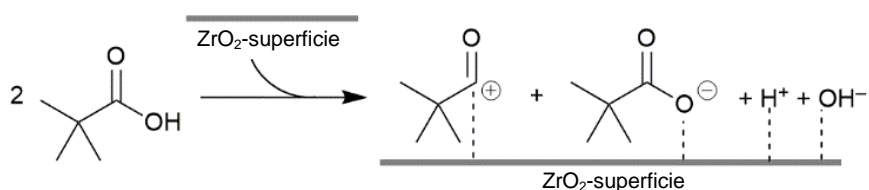
Figura 3.17. Principales compuestos carbonílicos obtenidos como productos del ácido piválico a 500 y 550 °C con ZrO₂.

Tabla 3.11. Rendimientos de los productos del ácido piválico a 500 y 550 °C con ZrO₂. Los rendimientos de productos en la fase gaseosa se estiman usando como patrón interno el gas de arrastre (N₂). Los productos de la fase orgánica condensada se cuantifican por CG con dodecano como patrón externo. Los rendimientos a los productos gaseosos, aldehído y ácido 3-metilbutírico se relacionan con un equivalente de ácido piválico y las cetonas a dos equivalentes.

	Rendimiento/%		
	ZrO ₂ 550 °C	ZrO ₂ 550 °C	ThO ₂ 490 °C ^a
Productos en la fase gaseosa			
dióxido de carbono	1.6	20.1	20.0
monóxido de carbono	1.5	13.7	2.7
hidrógeno	0.0	9.8	0.3
<i>iso</i> -buteno	1.3	11.8	(2.6) ^b
isobutano	0.3	2.0	(5.0) ^c
metano	0.2	2.9	0.6
propileo	0.1	1.0	0.03
otros	0.3	0.3	0.3
Productos en la fase condensada			
2,2,4,4-tetrametil-3-pentanona	0.00	0.00	0
2,2-dimetilpropanal (1)	0.33	4.14	3
3,3-dimetilbutanona (2)	0.00	6.86	9
3-metilbutanona (3)	0.00	0.70	^d
3-metil-3-butenona (4)	1.78	5.25	^d
4-metil-2-pentanona (5)	0.00	0.52	^d
2,2-dimetil-3-pentanona (6)	0.00	2.09	0.7
2,2,5-trimetil-3-hexanona (7)	0.83	2.56	15
2,6-dimetil-4-heptanona (8)	0.09	0.68	^d
(total cetonas y aldehído)	(3.03)	(22.8)	(27)
Ácido 3-metilbutírico	0.09	0.53	^d
otros	1.83	1.95	20

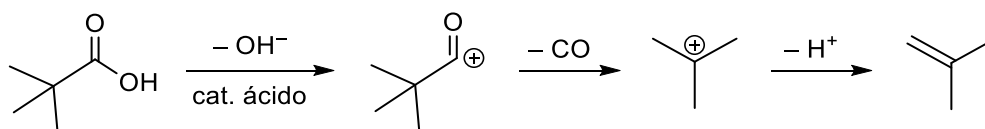
^a Miller *et al.*^[80] ^b Indicado como butanos. ^c Indicado como butenos. ^d No especificado.

Para intentar explicar el origen de cada uno de los compuestos observados, se supone que el ácido piválico se adsorbe sobre la superficie del ZrO_2 y se puede disociar de dos formas diferentes: o bien se desprotona formando un anión carboxilato o bien se deshidroxila formando el catión acilo (Ecuación 3.16).



Ecuación 3.16. Adsorción y disociación del ácido piválico sobre la superficie de ZrO_2 .

A la temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$, se observó un 12% de rendimiento al CO, un valor muy próximo al 14% del *iso*-buteno (Tabla 3.11). Esta similitud prácticamente equimolecular entre el CO y el *iso*-buteno lleva a pensar que ambos productos se forman a partir de una reacción tipo retro-Koch (Ecuación 3.17). En esta reacción, típicamente catalizada por ácidos, se supone que el ácido piválico se adsorbe sobre la superficie del ZrO_2 deshidroxilándose al catión acilo. Éste se descarbonila perdiendo una molécula de CO y formándose el carbocatión *tert*-butilo que a su vez pierde un protón produciéndose el *iso*-buteno. Esta fragmentación del ácido piválico fue también observada en presencia de un ácido Brönsted fuerte como es el HBr.^[158] Destacar que la reacción Koch se emplea para producir ácido piválico a nivel industrial a partir *iso*-buteno, CO y agua y empleando HF como catalizador.^[159]



Ecuación 3.17. Reacción retro-Koch del ácido piválico.

Se confirmó la capacidad del ácido piválico para experimentar una reacción retro-Koch al hacerlo reaccionar sobre SiO_2 , $\text{FeSO}_4/\text{SiO}_2$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Se detectó la formación del *iso*-buteno y del CO con selectividades de más del 90% en los tres casos (Figura 3.18).

En el presente caso, la reacción retro-Koch sobre ZrO_2 requiere de altas temperaturas para producirse. Este hecho se podría explicar debido a la ausencia de centros ácidos Brönsted fuertes en la superficie del ZrO_2 . Es por ello que los centros ácidos Lewis que sí que están presentes en el catalizador necesitan de mayor temperatura para catalizar la reacción. Por otro lado, la reacción retro-Koch podría ser “asistida” por los centros básicos que también se encuentran en la superficie del ZrO_2 . Éstos pueden estabilizar el carbocatión *tert*-butilo y/o abstraer un protón para formar la olefina.

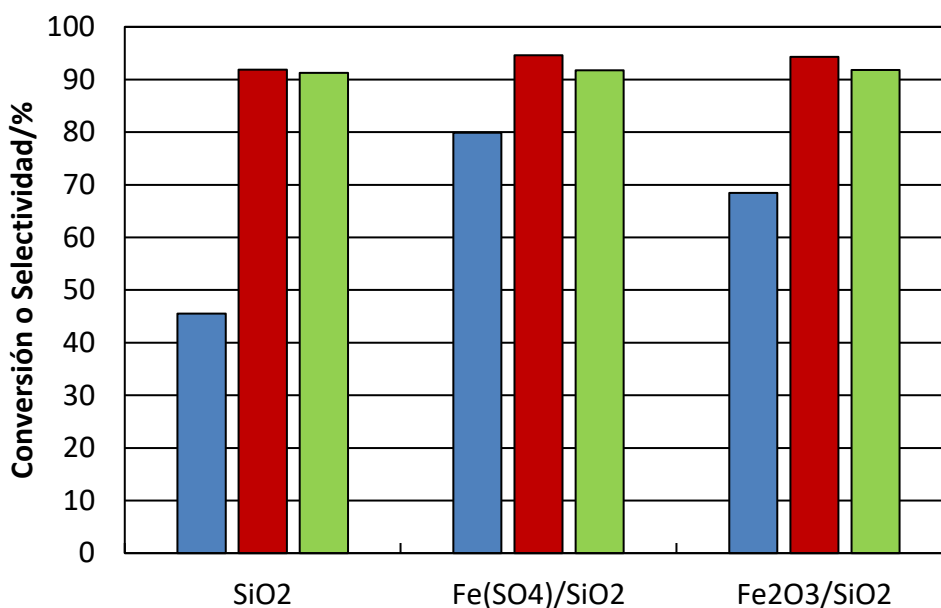
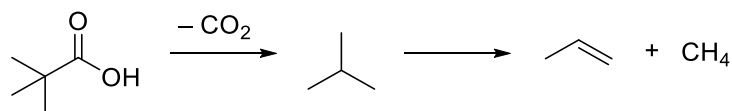


Figura 3.18. Reacción retro-Koch del ácido piválico sobre catalizadores de SiO_2 , $\text{FeSO}_4/\text{SiO}_2$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$. La conversión del ácido piválico se indica en azul, la selectividad al *iso*-buteno en rojo y la selectividad al CO en verde.

El isobutano también se observa como producto de la reacción, aunque en bajas cantidades, con un 2% de rendimiento a 550 °C (Tabla 3.11). Lo más probable es que éste se forme por descarboxilación del ácido piválico obteniéndose como co-producto CO₂ (Ecuación 3.18). El ácido piválico se debe desprotonar al carboxilato que se estabilizará sobre la superficie del catalizador para seguidamente descarboxilar. Una vez formado el isobutano, se puede fragmentar en propileno y metano (Ecuación 3.18), compuestos que también se observan en los gases de escape con un rendimiento del 1.0% y del 2.9% respectivamente (Tabla 3.11). Esta fragmentación fue observada a altas temperaturas en otros materiales.^[160-162] Esta reacción no explica la formación de todo el metano que se observa, ya que hay casi tres veces más metano que propileno. La aclaración se podría encontrar en que existen otras fuentes de metano, como podrían ser la pérdida de metilos por parte de algunas de las cetonas detectadas (compuestos del **2** al **6**) o por sus precursores. Un claro ejemplo sería la cetona **4** que se podría formar a partir de la **2**.

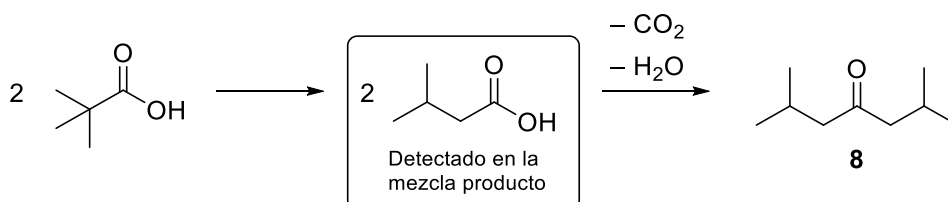


Ecuación 3.18. Descarboxilación del ácido piválico a isobutano y descomposición del isobutano a propileno y metano.

Las cetonas observadas en el crudo de reacción (productos **2** a **8**) pueden tener su origen en la reacción de descarboxilación cetónica. Hay que destacar que todas ellas poseen al menos un H en posición α respecto al carbonilo. Esto lleva a la hipótesis que parte del ácido piválico sufre un reordenamiento y/o fragmentación con pérdida de algún o algunos metilos. De este modo se forman ácidos diferentes al piválico que poseen H _{α} y que a su vez tienen la facultad de reaccionar por descarboxilación cetónica, bien con otros ácidos que también se han reordenado y/o fragmentado, o bien con moléculas de ácido piválico. La reacción se produciría vía el mecanismo con el β -cetoácido originando las cetonas

observadas. A su vez, a 550 °C se obtiene un rendimiento del 20% de CO₂, que se explica en parte por la descarboxilación cetónica con un rendimiento a las cetonas del 23% (produciendo un 12% de CO₂, según las definiciones de los rendimientos a CO₂ y cetonas; ver también leyenda de la Tabla 3.11).

Una clara evidencia de la reordenación del ácido pivalico es la presencia del ácido 3-metilbutanoico detectado en muy bajas cantidades en el líquido producto de la reacción. El rendimiento a este ácido es de solo un 0.09% a 500 °C y del 0.53% a 550 °C (Tabla 3.11). Este reordenamiento del ácido pivalico debe de transcurrir en la superficie del ZrO₂, aunque no se entró a estudiar en más detalle cómo transcurre y cuáles son los centros activos que hacen posible esta transformación. El ácido 3-metilbutanoico sí contiene H_α, lo que hace que al contrario del ácido pivalico sí que puede reaccionar, vía el mecanismo del β-cetoácido, con otros ácidos o consigo mismo para formar cetonas. La cetona simétrica **8** (rendimiento del 0.7%, Tabla 3.11) es el resultado del acoplamiento de dos moléculas de ácido 3-metilbutanoico (Ecuación 3.19). Por otro lado, la cetona **7** (rendimiento del 2.6%, Tabla 3.11) se forma a partir de la reacción cruzada entre una molécula de ácido 3-metilbutanoico con una de pivalico.



Ecuación 3.19. Reordenamiento del ácido pivalico a ácido 3-metilbutírico y posterior descarboxilación cetónica.

Las otras cetonas observadas (de la **2**, **3**, **5** y **6**) poseen un menor número de átomos de carbono en su estructura de lo que cabría esperar si solo se diese la reordenación del ácido pivalico. Este hecho indica que están trascurriendo reacciones de fragmentación de las moléculas: o bien en el sustrato o en la cetona producto que se habrá formado previo reordenamiento del sustrato. Si las

reacciones de fragmentación ocurren en el ácido pivalico, éste perdería uno o varios metilos que serían sustituidos por átomos de H. De modo que el ácido resultante debe poseer H_{α} , por lo que sí tendría la capacidad de reaccionar con otros ácidos por descarboxilación cetónica formando cetonas.

La formación del pivaldehído (compuesto **1**, Figura 3.17) se puede explicar fácilmente por la hidrogenación del ácido pivalico. La capacidad reductora la proporcionaría el H_2 que también aparece como producto y la reacción sería catalizada por el ZrO_2 . A 400 °C, se probó que esta reducción es posible, con una conversión del pivalico y rendimiento al aldehído, ambos del 32%. Otros autores también describieron la capacidad catalítica del ZrO_2 en reacciones de reducción, en concreto en la hidrogenación de ácido benzoico a benzaldehído.^[163]

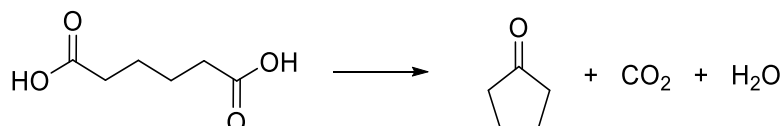
Ha quedado demostrado la capacidad del ZrO_2 en transformar el ácido pivalico a altas temperaturas, pero no es el único catalizador capaz de realizar dicha transformación. Miller *et al.*^[80] estudiaron la reacción del ácido pivalico sobre óxido de torio (ThO_2) a 490 °C. Los resultados que obtuvieron (ver Tabla 3.11) fueron similares a los que se han obtenido con el ZrO_2 , aunque la conversión fue más alta, del 79%, a una menor temperatura. La cetona simétrica del ácido pivalico (2,2,4,4-tetrametil-3-pentanona) tampoco se detectó en la mezcla producto. Como cetonas principales destacan la 2,2,5-trimetil-3-hexanona (**7**) y la 3,3-dimetilbutanona (**2**) con rendimientos del 15% y del 9%. Entre los gases detectaron principalmente CO_2 y en menor cantidad CO , butanos, butenos y otros. A la vista de estos resultados, todo parece indicar que el ácido pivalico reacciona de manera muy similar para el ThO_2 y para el ZrO_2 .

Los resultados experimentales de la reacción de ácido pivalico sobre ZrO_2 indican que ni en condiciones más forzadas se produce la descarboxilación cetónica entre dos moléculas de pivalico. Sin embargo se producen otros tipos de reacciones sobre la superficie del catalizador tales como la reto-Koch, descarboxilación, hidrogenación y el reordenamiento y fractura del ácido pivalico. Esta reactividad sigue a la predicción de los cálculos de DFT que muestran altas barreras para reacciones de descarboxilación cetónicas con ácidos sin H_{α} . Las energías de activación requeridas para las vías alternativas son tan altas que la reacción compite con la escisión de los enlaces carbono-carbono. Las reacciones de

reordenamiento y fractura del ácido pivalico conducen a la formación de otro(s) ácido(s) con capacidad de reaccionar por la descarboxilación cetónica. Todas las cetonas observadas poseen al menos un H_{α} , lo que resulta coherente con el mecanismo del β -cetoácido. A pesar de todo, no es posible identificar y establecer cada una de los caminos de reacción que se producen debido a las numerosas reacciones de fragmentación.

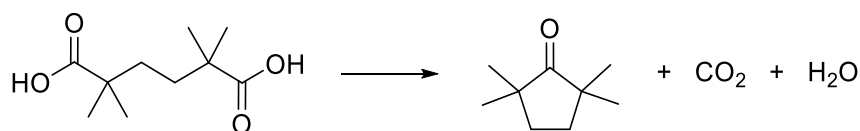
3.4.2 ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DEL ÁCIDO 2,2,5,5-TETRAMETILADÍPICO

Los ácidos dicarboxílicos también pueden descarboxilar cetónicamente formando una molécula de cetona cíclica, una de agua y otra de CO_2 por cada molécula de sustrato. En la literatura se pueden encontrar numerosos ejemplos de esta reacción^[40,76,140,164] siendo el más extendido el ácido adípico como sustrato (Ecuación 3.20). Como catalizadores se suelen emplear sólidos básicos como son los hidróxidos, óxidos de metal o carbonatos entre otros.



Ecuación 3.20. Descarboxilación cetónica del ácido adípico a ciclopentanona.

Rand *et al.*^[79] describen la ciclación de un ácido dicarboxílico sin H_{α} , el ácido 2,2,5,5-tetrametilhexanodioico (ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico) obteniendo 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona como producto (Ecuación 3.21). Como catalizadores usaron un 15 %mol de BaO (320 – 330 °C, 5h) o un 45%mol de KF (320 – 340 °C, 8h) con rendimientos del 75% y del 52% respectivamente. Este resultado entra directamente en conflicto con el mecanismo del β -cetoácido.



Ecuación 3.21. Hipotética descarboxilación cetónica del ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico a 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona.

Por otro lado Ebersson^[165] estudió la misma reacción con los mismos catalizadores y no obtuvo la 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona. Empleando el BaO y el KF obtuvo en ambos casos una mezcla de compuestos similar, formada por el ácido no reaccionado, el anhídrido del ácido y una cetona α,β -insaturada como producto principal que identificó como 3,6,6-trimetilciclohexen-2-ona.

Ante dicha controversia se estudió la reacción con el ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico. Debido a que este ácido no puede volatilizarse sin descomponerse, las reacciones se llevaron a cabo en condiciones diferentes a las anteriores. Se empleó un reactor discontinuo (*batch*) en lugar de uno de lecho fijo. El reactor se carga con el sustrato y el catalizador y se calienta hasta la temperatura de reacción. Conforme transcurre la reacción los gases generados escapan del reactor y a su vez se van destilando los productos formados que son condensados y recogidos. La evolución de la reacción con el tiempo se siguió mediante volumetría, midiendo la cantidad de gases permanentes generados. En este apartado el cálculo de los rendimientos a los gases permanentes generados y la conversión del sustrato se lleva a cabo considerando una relación estequiométrica de 1 : 1 de molécula de sustrato por molécula de gas (CO₂ o CO, según reacción).

Con el objetivo de asegurarse que las condiciones de reacción son las adecuadas y la reacción de descarboxilación cetónica transcurre de forma satisfactoria en el dispositivo experimental, se realizó una prueba inicial empleando ácido adípico (sin sustituir los H _{α} por metilos) cuya reacción es bien conocida. En la Figura 3.19 se muestra el rendimiento al gas (CO₂) para la descarboxilación del adípico a ciclopentanona usando un 10 %mol de NaOH como catalizador a una temperatura de 350 °C. La reacción funcionó tal y como se esperaba con un

rendimiento final del 85% después de 46 minutos de reacción. El líquido obtenido en la destilación se analizó por CG siendo ciclopentanona como único compuesto.

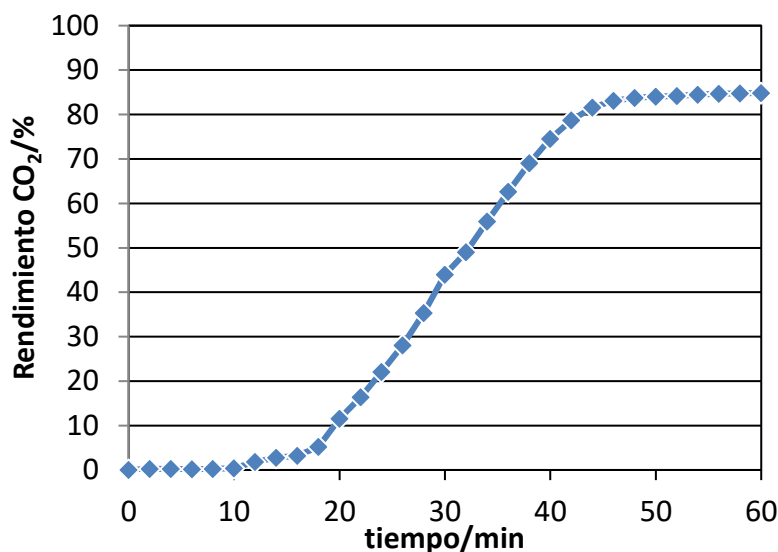


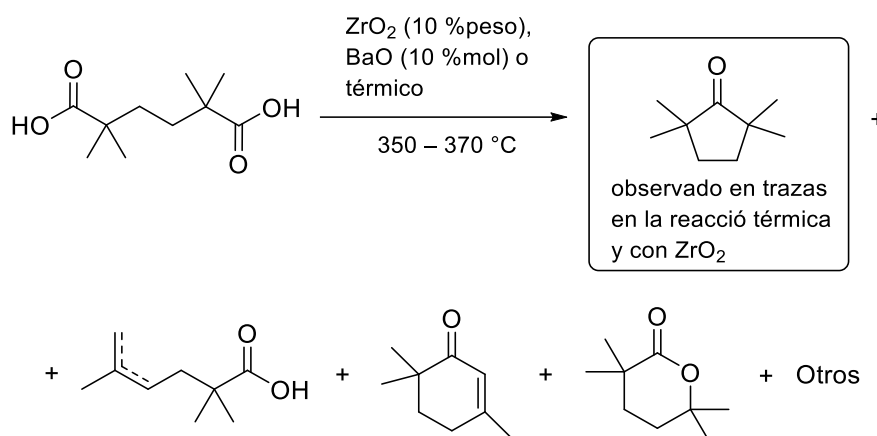
Figura 3.19. Rendimiento al CO₂ en la reacción de ácido adípico con un 10 %mol de NaOH a 350 °C.

Una vez comprobado el buen funcionamiento del aparato experimental, se empleó ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico como sustrato usando BaO como catalizador (Figura 3.20). La conversión del reactivo (determinada por los gases generados) hasta una temperatura de 350–370 °C, fue ligeramente superior al 60% en 380 min de reacción. El gas generado durante la reacción fue analizado por cromatografía de gases resultando ser en un 97 %mol CO y solo un 2.5 %mol de CO₂. Este análisis de la composición de los gases dio una primera aproximación de que no se está ante una reacción de descarboxilación cetónica estándar ya que mayoritariamente se produjeron reacciones de descarbonilación. Se generó agua y un producto orgánico (sólido y líquido a temperatura ambiente) cuya composición

estuvo formada por 4 compuestos principales (Tabla 3.12), además de quedar un residuo marrón-negro en el reactor que no destiló.

Como productos orgánicos destilados se obtuvieron dos ácidos insaturados isoméricos (2,2,5-trimetil-5-hexenoico y 2,2,5-trimetil-4-hexenoico) proveniente de la reacción retro-Koch del ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico (Ecuación 3.23) que representan el producto principal. Como segundo compuesto mayoritario se obtiene la cetona 3,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-ona que podría obtenerse por acilación intramolecular del doble enlace con deshidratación a partir del uno de los ácidos insaturados formados (Ecuación 3.24). Este compuesto fue observado anteriormente por Ebersson.^[165] El último compuesto mayoritario fue una lactona, la $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetrametil- δ -valerolactona (tetrahydro-3,3,6,6-tetrametil-2H-piran-2-ona), formada por la ciclación de uno de los ácidos insaturados por adición del grupo carboxílico al doble enlace (Ecuación 3.25).^[166] No se observó la presencia de 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona como producto en esta reacción con el BaO como catalizador (ni se observó por masas ni comparando los tiempos de retención en CG con una muestra auténtica), lo que confirmó que no se produjo la reacción de descarboxilación cetónica.

La identificación de los ácidos 2,2,5-trimetilhex-4-enoico y 2,2,5-trimetilhex-5-enoico se realizó mediante su aislamiento de la mezcla de productos y se confirmó su estructura por RMN por comparación con datos de la literatura. La 3,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-ona y la $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetrametil- δ -valerolactona se sintetizaron según la bibliografía y los datos experimentales (tiempos de retención en CG, EM y RMN) de las muestras auténticas coinciden perfectamente con los de las sustancias en el crudo producto de la reacción.



Ecuación 3.22. Productos mayoritarios observados en la reacción de ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico empleando ZrO_2 o BaO como catalizadores y en la reacción térmica (sin catalizador).

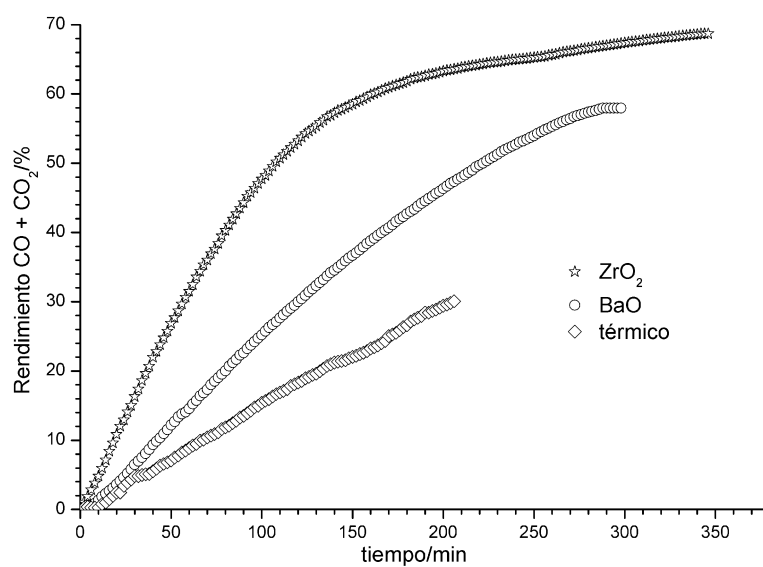
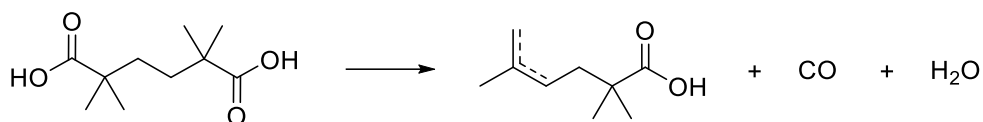


Figura 3.20. Rendimiento del gas durante el tratamiento térmico del ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico en presencia de ZrO_2 (10 %peso), BaO (10 %mol) o sin catalizador a 350 – 370 °C. La composición del gas se especifica en la Tabla 3.12.

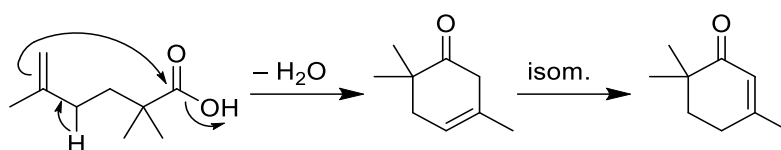
Tabla 3.12. Resultados para la destilación de ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico solo (térmico) o en presencia de ZrO₂ (10 %peso) o BaO (10 %mol) a 350 – 370 °C.

	Térmico	ZrO ₂	BaO
Rendimiento			
Productos gaseoso/%peso ^a	6.6	11.8	8.0
Orgánico destilado/%peso	26.0	60.5	51.2
Agua/%peso	4.4	5.3	8.3
Residuo/%peso ^b	51.6	21.7	29.7
Balance de masas/%	88.4	99.3	97.2
Rendimiento a los gases			
CO/%mol	36.0	60.1	60.6
CO ₂ /%mol	7.0	8.7	1.5
Distribución de los productos orgánicos			
Ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico (sustrato)/%	9.70 ^c	0.59	4.9
2,2,4,4,-Tetrametilciclopentanona/%	0.44	0.34	n. d. ^d
Ácido 2,2,5-Trimetil-4-hexenoico y ácido 2,2,5-trimetil-5-hexenoico/%	6.10	57.1	35.3
3,6,6-Trimetilciclohex-2-en-1-ona/%	47.8	12.2	19.7
α,α,δ,δ-Tetrametil-δ-valerolactona/%	0	17.5	15.4
Otros/%	36.0	12.3	24.7

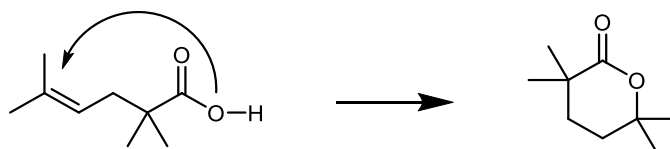
^a Estimado a partir del volumen recogido y su composición. ^b Contiene el catalizador utilizado y residuo de productos no destilados. ^c Un 9.11% se recupera como anhídrido. ^d El compuesto no se detectó por CG-EM ni por CG en comparación con una muestra auténtica.



Ecuación 3.23. Descarboxilación del ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico a ácidos 2,2,5-trimetil-5-hexenoico y 2,2,5-trimetil-4-hexenoico (retro-Koch).



Ecuación 3.24. Ciclación del ácido 2,2,5-trimetil-5-hexenoico e isomerización a 3,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-ona.



Ecuación 3.25. Ciclación del ácido 2,2,5-trimetil-4-hexenoico a $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetrametil- δ -valerolactona.

Se repitió el experimento de descarboxilación de ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico usando como catalizador ZrO_2 (10 %peso, 25 %mol) a temperaturas de 350 – 370 °C. Se siguió la evolución de la reacción por volumetría de gases (Figura 3.20) formándose en su mayoría CO, aunque la cantidad de CO_2 (8.5% aproximadamente) es ligeramente mayor que con el caso del BaO. Como productos además de los gases se obtiene agua y compuestos orgánicos (Tabla 3.12). La cantidad de ácido no convertido es bastante baja (<1%).

No hay grandes diferencias respecto a los resultados empleando BaO como catalizador. Los rendimientos a las diferentes fracciones son similares y la composición de los gases también es parecida. Sí hay ligeras diferencias en cuanto

a la distribución de los productos orgánicos. Sin embargo, hay que destacar que se detecta la cetona supuestamente procedente de la condensación cetónica del sustrato, la 2,2,4,4-tetrametilciclopentanona, aunque en cantidades bajas (0.34%) y sin ser el producto predominante. Al igual que con el BaO, el producto mayoritario son los ácidos 2,2,5-trimetil-5-hexenoico y 2,2,5-trimetil-4-hexenoico que representan un 57% del producto orgánico obtenido. Se obtienen en menor cantidad la 3,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-ona y mayor cantidad de $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetrametil- δ -valerolactona.

Es muy destacable que se detecta la cetona 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona, que es la que se debería obtener por descarboxilación cetónica del sustrato. La cantidad obtenida es muy baja, solo representa el 0.6%. La presencia de esta cetona resulta un poco ambigua ya que podría ser solo *otro* más de los subproductos que se forman (12.3%) en lugar de producirse vía descarboxilación cetónica.

Finalmente se realizó una reacción térmica sin la presencia de ningún catalizador. La mayor parte del reactivo no reaccionó se quedó como anhídrido del ácido. Se recogió también agua y productos orgánicos como en los dos casos anteriores (Tabla 3.12). Como con el ZrO₂, también se obtiene una baja cantidad de 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona (0.4%). Hay que destacar que la distribución de los productos mayoritarios es diferente a los dos casos anteriores. En la reacción térmica, la 3,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-ona es el producto mayoritario (48%), mientras que el contenido de ácidos insaturados se reduce al 6% y no se observa nada de la $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetrametil- δ -valerolactona. La cantidad de otros compuestos es elevada, llegando a representar el 36% del total de los compuestos.

En la Figura 3.20 se muestra la variación del rendimiento de los gases con el tiempo. Estos gases son principalmente CO, procedente en buena medida de la descarboxilación del ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico a los ácidos insaturados (Ecuación 3.23). Al observar la figura se aprecian los efectos catalíticos de los óxidos en la reacción. La reacción térmica es la que más lenta transcurre seguida de la del BaO y la del ZrO₂ es la más rápida.

De los resultados anteriores se puede concluir que la reacción de descarboxilación cetónica del ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico a la 2,2,5,5-

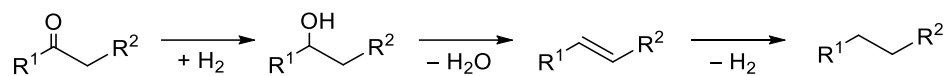
tetrametilciclopentanona no se produce de forma importante. La pequeña cantidad de esta cetona que se observa en dos de los casos (reacción térmica y con ZrO_2), pero no en el caso del BaO. Estos resultados indican que el ácido dicarboxílico sin H_α no se convierte en la cetona correspondiente de una manera selectiva bajo condiciones de descarboxilación cetónicas clásicas (por ejemplo, temperatura por debajo de 400 °C). Las trazas de la 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona probablemente se deban a otro tipo de reacciones diferentes a la descarboxilación cetónica. En la mezcla de productos se observaron moléculas que podrían ser precursoras de la cetona. Un ejemplo es la 2,2,5-trimetilciclopentanona que se puede producir por desmetilación del sustrato, posterior descarboxilación cetónica clásica que implica el β -cetoácido y finalmente una remetilación. Una vía alternativa transcurre a partir de la 3,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-ona. Al hacer reaccionar el ácido 2,2,5-trimetil-4-hexenoico en lugar del isómero 2,2,5-trimetil-5-hexenoico, se forma el ciclo de cinco miembros. La hidrogenación del doble enlace, o reducción del carbonato intermedio, desembocaría en la 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona. Es evidente que ambas vías no son adecuadas para formar selectivamente la 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona, pero sí pueden explicar la formación del compuesto en trazas.

Ya en el año 1966 Ebersson puso en entredicho los resultados de Rand, presentando un compuesto alternativo como producto del tratamiento de 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona en condiciones de descarboxilación cetónica, la cetona 3,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-ona en vez de 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona. En la presente tesis se confirmaron los resultados de Ebersson y tampoco se pudo reproducir los de Rand. Además se aislaron dos mono-ácidos isoméricos, 2,2,5-trimetil-5-hexenoico y 2,2,5-trimetil-4-hexenoico. Esto fue fundamental para entender el mecanismo de formación del producto descrito anteriormente y aporta un gran apoyo a la reacción alternativa. Una acilación del doble enlace en los mono-ácidos, liberando una molécula de agua, proporciona la cetona. Otra ciclación por adición del grupo carboxílico forma la lactona detectado en la mezcla de productos. Por otro lado, también por comparación con la reacción con el ácido piválico, se puede atribuir la formación de estos mono-ácidos a una descarboxilación estilo retro-Koch. De esta manera, con dos pasos fundados se puede explicar la formación de la cetona que a primera vista puede parecer sorprendente.

3.5 VALORIZACIÓN DE DERIVADOS DE LA BIOMASA A TRAVÉS DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA Y LA HIDRODESOXIGENACIÓN

El siguiente paso en la conversión de biomasa a carburantes fue estudiar la hidrodeshoxigenación de la cetona obtenida por descarboxilación cetónica hasta el correspondiente alcano.

La hidrodeshoxigenación de cetonas consiste en una serie de tres reacciones consecutivas: la hidrogenación de la cetona, la deshidratación del alcohol y la hidrogenación del alqueno (Esquema 3.15). Estas reacciones pueden transcurrir en cascada sobre un catalizador heterogéneo multifuncional como un metal noble soportado (p. ej. sobre un óxido de metal o carbón activo).^[60]



Esquema 3.15. Hidrodeshoxigenación de cetonas.

3.5.1 EL ZrO_2 COMO HERRAMIENTA PARA LA CREACIÓN DE ENLACES CARBONO-CARBONO

La combinación de la descarboxilación cetónica con una hidrodeshoxigenación se propuso para producir alcanos lineales a partir de ácidos carboxílicos. Esta transformación se llevó a cabo en dos lechos específicos, uno para el primer paso de la descarboxilación y el segundo para la eliminación del oxígeno y la hidrogenación.^[60]

Se planteó la posibilidad de realizar la reacción de descarboxilación cetónica y de hidrodeshoxigenación sobre un catalizador bifuncional. Un buen soporte para ello es el ZrO_2 ya que demostró ser un buen catalizador para la reacción de descarboxilación cetónica. Como catalizador de hidrodeshoxigenación

se pensó en el platino metálico, que posee buenas propiedades hidrogenantes, asistido por el soporte que puede aportar sitios ácidos Brønsted y Lewis que facilitan la eliminación de agua. Para un estudio preliminar, se prefirió el ácido decanoico sobre ácido pentanoico, ya que los productos obtenidos son más fáciles de condensar y analizar *off-line*. Éste se pasó sobre un catalizador con un 3% (en peso) de Pt sobre ZrO_2 a 400 °C variando la presión total de H_2 entre 1 y 20 bar.

En la Figura 3.21 se muestra que el compuesto obtenido en mayor proporción en la fase orgánica es el noneno, con una selectividad variando entre el 55 a casi el 80% en el rango de presiones de hidrógeno estudiado. El decano es el otro compuesto presente en la fase orgánica, aunque en una menor proporción. (6 – 11% de selectividad). La cantidad de 10-nonadecanona obtenida fue muy baja con un 5% de selectividad en el mejor de los casos (1 bar) al igual que la nonadecano (2.5%) que sería el producto de hidrodeseoxigenación de la cetona.

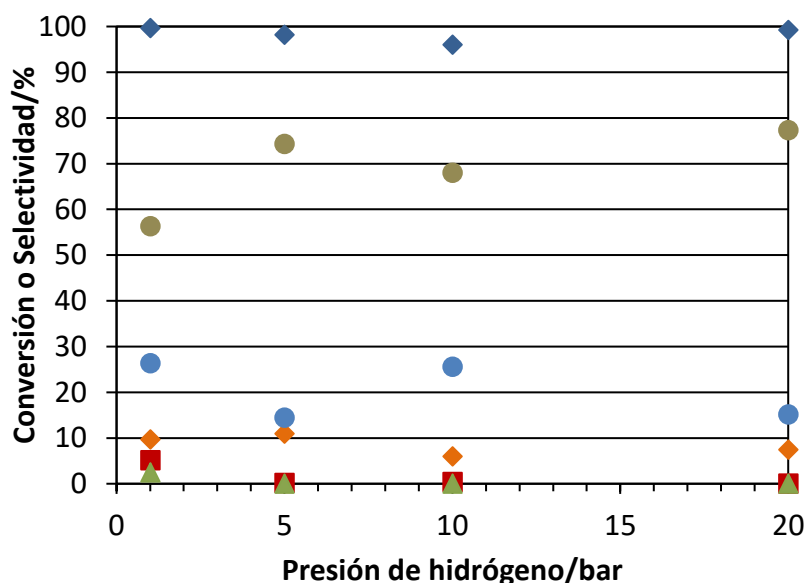
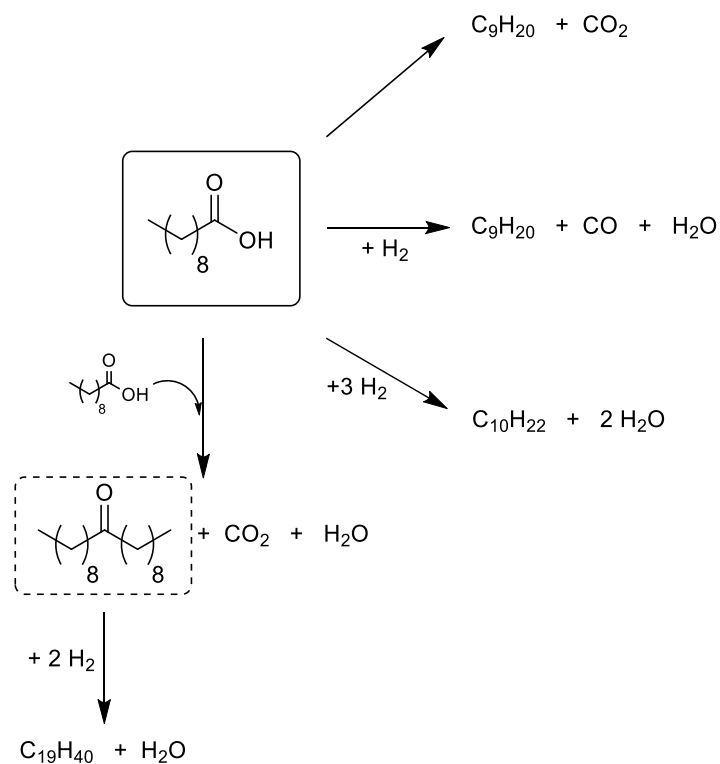


Figura 3.21. Productos obtenidos en la reacción de ácido decanoico sobre $Pt(3\%)/ZrO_2$ a 400 °C. \blacklozenge conversión ácido decanoico, \blacksquare selectividad 10-nonadecanona, \blacktriangle selectividad nonadecano, \bullet selectividad noneno, \bullet selectividad decano, \bullet selectividad otros hidrocarburos.

En el Esquema 3.16 se presentan los posibles caminos de reacción. La formación del nonano se puede explicar por dos vías diferentes, por la simple descarboxilación (no cetónica) del ácido decanoico o por la hidrogenación del ácido seguido de una descarbonilación. El decano se puede formar por hidrogenación del ácido decanoico en el que se generan también dos moléculas de agua. A la presión de 1 bar de H₂ se observa la 10-nonadecanona generada a partir de dos moléculas de ácido carboxílico mediante descarboxilación cetónica. A esa misma presión se observa una cantidad muy baja de nonadecano que se forma por hidrogenación de la cetona. El balance másico de la fase orgánica osciló entre el 55 – 70%, lo que indica que existe cierta fragmentación de las moléculas y producción de gases, aunque en este caso no se analizaron los gases producidos durante la reacción. De estos resultados se puede concluir que el contacto directo del ácido carboxílico con un lecho catalítico con función hidrogenante metálico induce descarboxilación directa. Esto es deseado y aplicado industrialmente para los ácidos grasos ya que el producto son alcanos lineales con 15 o 17 carbonos que resultan tener un excelente índice de cetano.^[167] Sin embargo, la reacción es tan rápida que la descarboxilación cetónica no puede competir y el aumento del número de carbonos en la cadena no resulta efectivo.

Se demostró que con el catalizador bifuncional Pt(3%)/ZrO₂ es difícil encadenar la reacción de descarboxilación cetónica y la de hidrogenación. Se ven favorecidas reacciones en las que se elimina el grupo funcional ácido (descarboxilación/descarbonilación/hidrogenación) y la fragmentación de moléculas en detrimento de la formación de enlaces C–C. Se podía haber bajado la carga de Pt del catalizador, para reducir el número de centros metálicos e intentar aumentar los centros activos del ZrO₂. Esto es un trabajo laborioso que implica buscar el balanceo óptimo de todos los centros activos y viendo la casi nula obtención de cetona cabe esperar que las reacciones no deseadas a partir del ácido estuvieran siempre presentes en mayor o menor proporción. Por todo ello, se cambió la estrategia y se decidió hacer el proceso con un doble lecho catalítico realizando las dos reacciones por separado, aunque consecutivamente. En el primer lecho se colocó el ZrO₂ y en el segundo un catalizador de hidrogenación como es el Pt/Al₂O₃. Como ensayos previos al uso del doble lecho catalítico se estudió la segunda etapa de hidrogenación por separado.



Esquema 3.16. Posibles caminos de reacción del ácido decanoico sobre el catalizador bifuncional Pt(3%)/ZrO₂ a 400 °C bajo flujo de H₂. No se incluyen las reacciones de fragmentación que pudiesen producirse.

3.5.2 EL Pt/Al₂O₃ COMO CATALIZADOR DE HIDRODESOXIGENACIÓN

Se estudió la hidrodesoxigenación de una cetona (5-nonanona) sobre un catalizador al 2 % peso de Pt sobre Al₂O₃ (Pt/Al₂O₃) a temperaturas de reacción de 100 a 400 °C y presiones de entre 1 y 40 bar de hidrógeno. En primer lugar se muestra la caracterización del catalizador y en segundo lugar los resultados que se obtuvieron.

3.5.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR DE Pt/Al₂O₃

Se caracterizó la Al₂O₃ empleada como soporte del catalizador. Por DRX Se midió el tamaño promedio de cristal resultando ser de 4.9 nm. El área específica medida por adsorción de N₂ (BET) del soporte del catalizador (antes de depositar el metal) fue de 222 m²·g⁻¹. Ambos resultados son coherentes, el soporte presenta tamaños de cristal pequeños y una área específica aceptablemente grande.

El catalizador se preparó por impregnación a volumen de poro de la Al₂O₃ con la carga adecuada del precursor de Pt (H₂PtCl₆·6H₂O) para llegar a un 2% en peso del metal (ver apartado 6.5.1.1 para el procedimiento seguido). Se estudió la temperatura de reducción del catalizador impregnado mediante una reducción a temperatura programada (TPR) con H₂. El resultado se presenta en la Figura 3.22. El metal del catalizador se reduce con facilidad, mostrando un máximo sobre los 175 °C y estando completamente reducido a partir de los 260 °C. Es por ello que la temperatura para reducir el catalizador de hidrodeseoxigenación (400 °C en presencia de H₂) fue más que suficiente. Se estudió por quimisorción de H₂ el catalizador de Pt/Al₂O₃ una vez activado. El Pt mostraba una dispersión excelente, del 97.1%, con una área activa del metal de 4.795 m²·g⁻¹ y un tamaño promedio de cristal del metal de 11.67 Å.

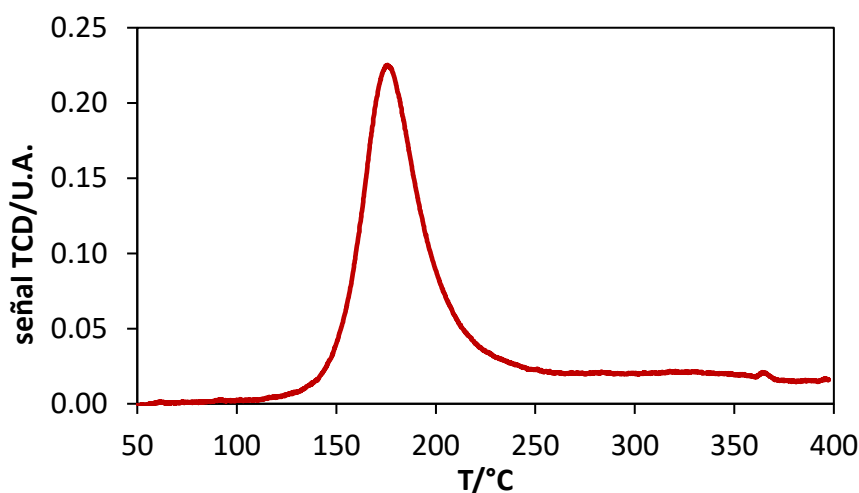
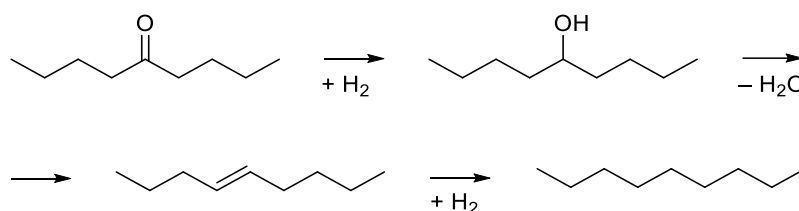


Figura 3.22. Perfil de TPR de la reducción del catalizador de Pt/Al₂O₃ con H₂.

3.5.2.2 HIDRODESOXIGENACIÓN DE LA 5-NONANONA MEDIANTE Pt/Al₂O₃ Y OPTIMIZACIÓN DE LA REACCIÓN

Los resultados de la hidrogenación de la 5-nonanona entre 100 a 400 °C de temperatura y entre 1 y 40 bar de presión de hidrógeno se exponen en la Figura 3.23. Se demostró que tanto la temperatura de reacción como la presión influyen claramente en la hidrodeshidrogenación. En la reacción, la 5-nonanona se hidrogena a 5-nonanol, el alcohol se deshidrata y la olefina resultante se hidrogena de nuevo obteniéndose n-nonano (Esquema 3.17).

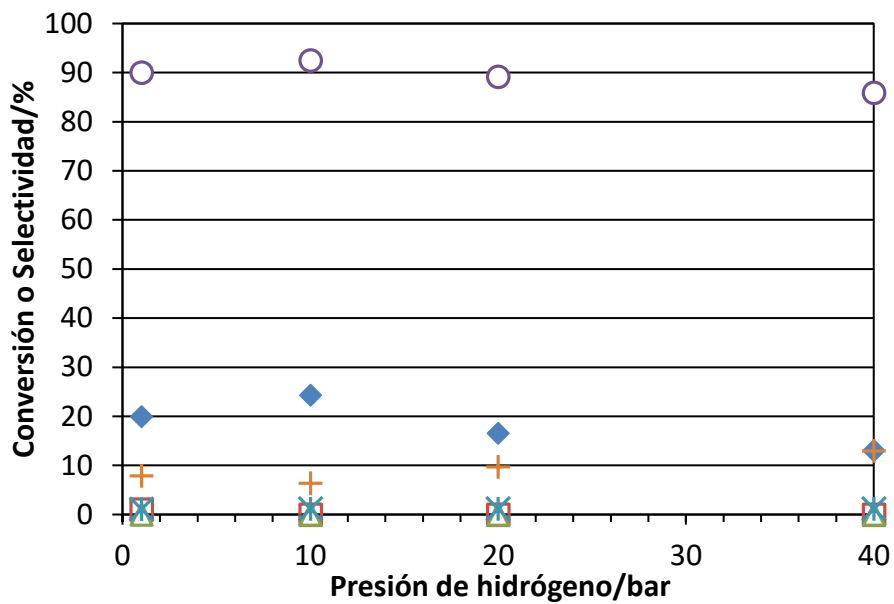


Esquema 3.17. Hidrodeshidrogenación de la 5-nonanona a nonano mediante un catalizador activo (p. ej. 2%Pt/Al₂O₃) en presencia de H₂.

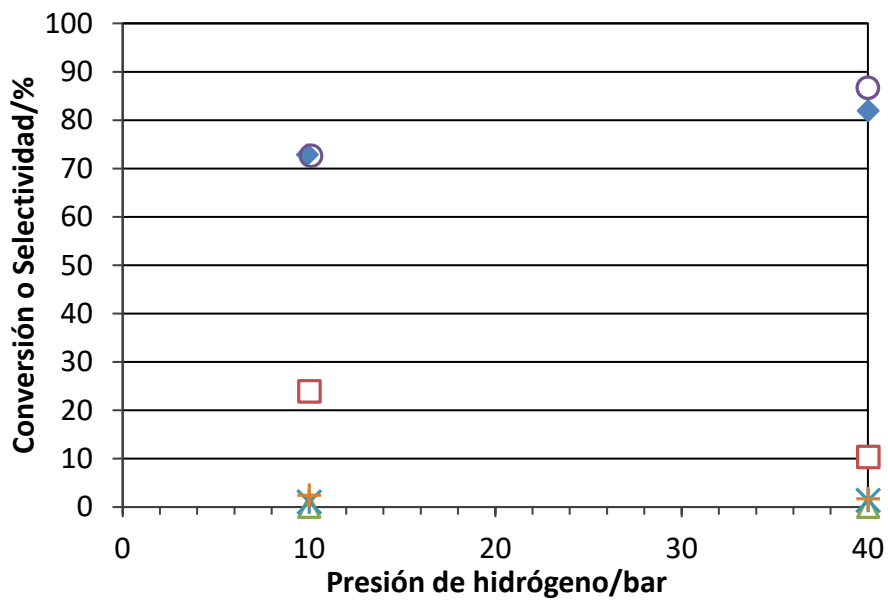
A 100 °C la conversión de la 5-nonanona oscila entre el 13% al 24% dependiendo de la presión. El compuesto mayoritario es el alcohol (5-nonanol) con unas selectividades de entre el 86% al 92%.

Al aumentar la temperatura a 200 °C la conversión de la cetona sube al 73% y al 82% para 10 y 40 bar de presión, observándose un cierto efecto positivo de la presión en la conversión. Mayoritariamente se sigue obteniendo alcohol, 73% y 87% a 10 y 40 bar respectivamente, pero a esta temperatura se consigue ya el nonano con una selectividad del 24% a 10 bar y del 10% a 40 bar. No se observa la olefina en cantidades significativas, lo que indica que la hidrogenación de esta es más rápida que la eliminación del agua en las condiciones de reacción.

a)



b)



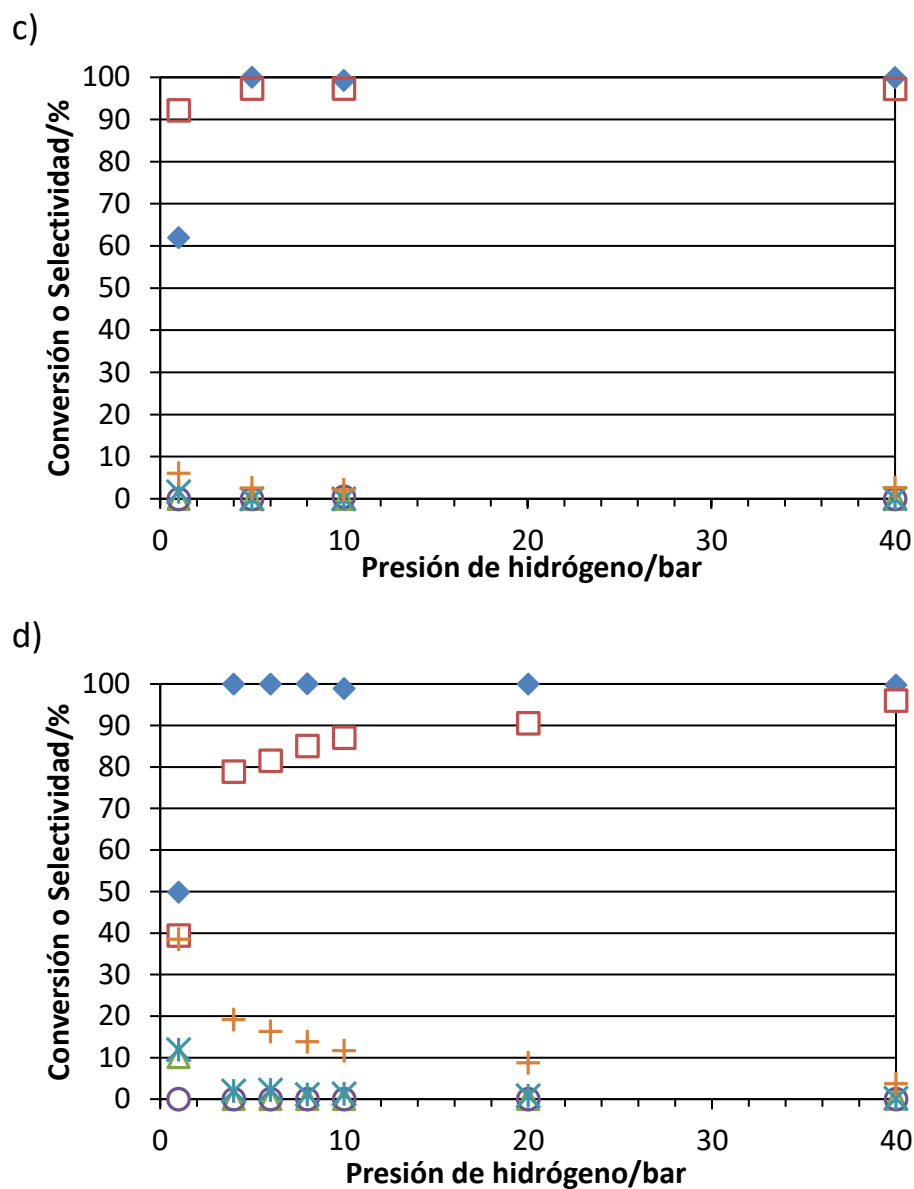


Figura 3.23. Conversión de 5-nonanona sobre Pt/Al₂O₃ a diferentes temperaturas: a) 100 °C, b) 200 °C, c) 300 °C y d) 400 °C. ◆ conversión de 5-nonanona, □ selectividad n-nonano, △ selectividad 4-noneno, ○ selectividad 5-nonanol, + selectividad a otros hidrocarburos, * selectividad a otros compuestos oxigenados.

A 300 °C la conversión de la 5-nonanona es del 62% a 1 bar y del 100 % a 5 o más bares de presión. Así pues, se ve un claro efecto de la presión en la hidrogenación de la cetona. Se obtiene una elevada selectividad al nonano, del 92% a 1 bar y >97% a mayores presiones. No se observan cantidades significativas de 5-nonanol, lo que indica que la reacción de deshidratación a 300 °C es completa y no representa ninguna barrera.

Para temperaturas de 400 °C la conversión de la cetona es del 50% a 1 bar y completa a 5 bar o más. La selectividad al alqueno sube paulatinamente con la presión, pasando de solo un 39% a 1 bar a un 79% a 5 bar y un 96% a 40 bar. A presiones de 1 bar se observan la olefina (noneno, 10% selectividad) y otros compuestos oxigenados (12% selectividad), pero no el 5-nonanol. Por ello se puede decir que la temperatura ha empezado a afectar de forma negativa a la hidrogenación, posiblemente porque las deshidrogenaciones están favorecidos a mayores temperaturas, existiendo un equilibrio termodinámico entre el alcano y la olefina.^[168-169] Se observa también una elevada cantidad de otros hidrocarburos (alcanos, cicloalcanos de diferente número de carbonos en el ciclo y aromáticos) a bajas presiones (39% de selectividad a 1 bar) cuya proporción se va reduciendo gradualmente con el aumento de la presión hasta representar solo el 4% de la selectividad a 40 bar.

La cantidad de noneno formado en la mayoría de los casos es muy baja (próxima a cero) lo que indica que la etapa crucial en la hidrodeshidrogenación es la hidrogenación de la cetona al alcohol o la deshidratación de éste (a menos de 300 °C) pero no la hidrogenación de la olefina. En el único caso observado (a 400 °C) basta una ligera presión de hidrógeno para su conversión completa.

De los resultados anteriores se desprende que las mejores condiciones para llevar a cabo la hidrodeshidrogenación se encuentran a una temperatura de reacción de 300 °C y 5 bar de presión de H₂. Sin embargo, como se ha visto en anterioridad (apartado 3.2.3) también es posible llevar a cabo la hidrodeshidrogenación de la cetona en un doble lecho con alta actividad y selectividad a 400 °C (y 40 bar). Pero en este último caso, la temperatura requerida para la hidrodeshidrogenación debe de coincidir con la temperatura para conseguir que la descarboxilación cetónica sea completa.

3.6 CONCLUSIONES

Se comprobó que el ZrO_2 es un excelente catalizador para la reacción de descarboxilación cetónica con alta estabilidad durante tiempos de reacción largos. Al testar el ZrO_2 ajustando la *WHSV* para conseguir conversiones por debajo del 100% se observó cierta desactivación del catalizador, pasando de un rendimiento del 85% a un 73% a los 420 min. En el tercer reuso inicialmente hay una pérdida de rendimiento del 5% respecto a la del catalizador fresco. Este descenso de actividad después de las regeneraciones se atribuye a la pérdida de área superficial del catalizador, mermando también el número de centros activos. En total, en los cuatro ciclos se alimenta 372 g de sustrato por gramo de catalizador y el rendimiento cae del 85% inicial con el catalizador fresco al 64% al final del 3^r reuso.

La actividad catalítica del ZrO_2 fue estudiada para ácidos ramificados. Se emplearon tres tipos de ácidos, todos ellos con cinco átomos de carbono, que fueron el ácido piválico (sin H_α), el ácido 2-metilbutanoico (con un H_α) y el ácido pentanoico (con dos H_α). Se comprobó que no es posible obtener la cetona simétrica a partir de dos moléculas de ácido piválico al no poseer H_α , pero sí a partir del pentanoico y del 2-metilbutanoico. En cambio, sí es posible obtener las cetonas asimétricas si se combina el ácido piválico con el pentanoico que posee dos H_α .

En las reacciones a los productos simétricos, entre dos moléculas de mismo ácido, se comprobó que la velocidad inicial de reacción para del ácido pentanoico es del orden de treinta veces superior a la del ácido 2-metilbutanoico. No se observaron diferencias en la energía de activación que justificasen velocidades iniciales tan distintas, sino se llegó a la conclusión que este resultado se debía a un efecto entrópico. Al emplear ZrO_2 con diferente tamaño de cristal se comprobó que la descarboxilación cetónica del ácido 2-metilbutanoico ocurre preferentemente en las aristas y los vértices del catalizador ya que las repulsiones estéricas entre los grupos metilo del ácido deben verse reducidas.

Se estudiaron las reacciones que se producen con los ácidos α,α -disustituídos en contacto con catalizadores activos para la reacción de descarboxilación cetónica con los ácidos piválico y 2,2,5,5-tetrametiladípico. En ningún caso se detectaron las correspondientes cetonas, formadas supuestamente

por la descarboxilación cetónica en cantidades significativas. En ambos casos la reacción principal que se producía fue la retro-Koch, en la que se produce una olefina con desprendimiento de monóxido de carbono y agua. En el caso del piválico, además, se produjeron reacciones de hidrogenación, reordenamiento y fractura del ácido. Con el 2,2,5,5-tetrametiladípico, sí se detectó la cetona cíclica proveniente del ácido en trazas. Es probable que éstas se formasen por un camino de reacción alternativo en el que se ven involucradas reacciones de desmetilación y de metilación o ciclación del producto primario (por la reacción retro-Koch) seguido de hidrogenación. Se presentó un esquema de reacciones plausibles para la formación de los productos mayoritarios, en el que primero se forma por retro-Koch los ácidos 2,2,5-trimetil-5-hexenoico y 2,2,5-trimetil-4-hexenoico a partir del 2,2,5,5-tetrametiladípico. A continuación el ácido 2,2,5-trimetil-5-hexenoico cicla por acilación intramolecular del doble enlace con deshidratación para seguidamente isomerizarse a 3,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-ona. Por otro lado, el 2,2,5-trimetil-4-hexenoico cicla a la $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetrametil- δ -valerolactona por adición del grupo carboxílico al doble enlace. Éste esquema está acorde con las observaciones documentadas en la literatura. Es por ello que los resultados obtenidos refuerzan el mecanismo del β -cetoácido como mecanismo universal para la descarboxilación cetónica.

Finalmente se buscó la optimización de una transformación en dos pasos que puede convertir el ácido pentanoico en un producto líquido tipo keroseno mediante las reacciones de descarboxilación cetónica y de hidrodeseoxigenación. El intento de intensificación del proceso llevando a cabo los dos pasos en un único lecho sobre un catalizador bifuncional de Pt/ZrO₂ no fue exitoso ya que el producto principal obtenido fue el de descarboxilación a alcanos de $n-1$ átomos de carbono, sin la formación deseada de un enlace carbono-carbono. Por lo tanto, se optó por realizar la reacción en dos pasos catalíticos diferentes, primero la descarboxilación cetónica seguida de la hidrodeseoxigenación. Se determinó que las condiciones óptimas para el segundo paso, empleando 2%Pt/Al₂O₃ como catalizador, fueron 300 °C y 5 bar de presión de hidrógeno. Anteriormente se confirmó que para llevar a cabo la descarboxilación cetónica con la hidrodeseoxigenación en un único reactor a 400 °C, consiguiendo una intensificación en el proceso en la transformación de ácido pentanoico, es necesario subir la presión de hidrógeno a 40 bar.

CAPÍTULO 4

TRANSFORMACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL Y DEL ÉSTER METÍLICO DE UN ÁCIDO GRASO EN CERAS

4. TRANSFORMACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL Y DEL ÉSTER METÁLICO DE UN ÁCIDO GRASO EN CERAS

4.1 INTRODUCCIÓN

Las ceras son materiales versátiles, con una larga tradición de uso a lo largo de la Historia. Se trata de un grupo de materiales que engloban un elevado número de compuestos químicos. Una característica común de las ceras es que se tratan de mezclas de compuestos orgánicos alquílicos caracterizados por poseer en su estructura largas cadenas alquílicas. A pesar de esta característica no hay una definición exacta de lo que se considera una cera. Se suelen incluir en el grupo de las ceras compuestos como los alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos grasos libres o compuestos con enlaces éster, todos ellos de “elevado” peso molecular.

Existe un nexo común entre todas las ceras: sus características físicas y técnicas. Entre ellas destaca la hidrofobicidad y su carácter sólido a temperatura ambiente, con un punto de goteo mayor a 40 °C que no suele sobrepasar los 90 °C. Posen baja viscosidad, son maleables a temperatura próxima a la ambiente, estables con la temperatura (no se desvirtúan con facilidad), son susceptibles a la formación de pastas y geles y son buenos aislante del calor y la electricidad.^[170] Estas características comunes de las ceras marcan la diferencias respecto a otros materiales como resinas, grasas o polímeros de alto peso molecular.

La versatilidad de las ceras como material hace que tengan una multitud de aplicaciones. Son empleadas como agentes de recubrimiento para proteger la superficie de materiales y alimentos, aislante en componentes eléctricos y electrónicos, lubricantes, combustible en lámparas, ingrediente en un gran número de compuestos formulados, modificadores de las propiedades de bitúmenes asfálticos, etc.^[171]

Las ceras se pueden clasificar en cuatro grupos en base a su origen. Las que provienen de los animales como la cera de abejas, procedente de los panales, que han sido empleada durante miles de años,^[172] o la lanolina, obtenida de la lana de animales como las ovejas. La cera de origen vegetal, que se consigue de plantas como la carnauba, candelilla, oricury, caña de azúcar o jojoba.^[170] Un nexo en común que tienen las ceras de origen animal como las vegetales es que provienen de fuentes renovables. Luego están aquellas de origen mineral que se obtienen a partir del lignito o de la destilación del petróleo entre otros casos. Un ejemplo son las ceras parafínicas, uno de los derivados típicos del petróleo crudo, o la ceresina, el producto refinado de la ozoquerita, un mineral que contiene hidrocarburos de forma natural.^[170] Finalmente se encuentran las ceras sintéticas, que se preparan mediante procesos químicos utilizando como precursores sustratos de bajo peso molecular,^[170] en muchos casos de origen fósil. Se incluyen en el grupo de las ceras sintéticas, entre otras, aquellos productos procedentes de la polimerización Ziegler-Natta de 1-alquenos^[173-174] o de la síntesis de alcanos mediante el proceso de Fischer-Tropsch a partir de gas de síntesis.^[175-176]

Algunas plantas producen cera de forma natural como mecanismo de respuesta a determinadas condiciones climáticas. Un ejemplo sería aquellas plantas que se encuentran en regiones áridas que sintetizan ceras con el fin de reducir la evaporación del agua o protegerse contra los rayos UV.^[177] Este tipo de ceras de elevado valor añadido hace tiempo que son comercializadas, pero, tienen ciertas limitaciones por su mayor precio y son substituidas por las ceras sintéticas económicamente más baratas.^[177] En algunos casos la producción de ceras de algunas especies vegetales, como en la candelilla, están sobreexplotadas.^[178] Es por ello que es necesario buscar alternativas que empleen sustratos renovables para responder a la demanda.

La cera de candelilla se obtiene de un arbusto, la *Euphorbia cerifera* también conocida como *Euphorbia antisiphilitica*, que crece en algunas zonas áridas de México y Estados Unidos. Esta cera se utiliza como agente de acristalamiento, como aglutinante para gomas de mascar, como componente del bálsamo labial o de barnices para proporcionar estabilidad y textura, substituyendo a la cera de abeja.^[177,179-180] Está constituida por aproximadamente un 50% de *n*-alcanos que cuentan con entre 29 a 33 átomos de carbono, 28 – 30% de ésteres de

alto peso molecular, 7 – 9% de ácidos y alcoholes libres y 12 – 14% de ésteres triterpenoides.^[177]

El volumen de producción de ceras vegetales es relativamente bajo si se compara con otros productos. Por ejemplo, se estima que la producción mundial anual de cera de carnauba, la de mayor volumen de todas las ceras, es del orden de 10 – 16 mil toneladas o en el caso de la cera de candelilla sobre las 400 – 500 toneladas.^[171] Estos volúmenes son mucho menores que los 177 millones de toneladas de aceites vegetales que se produjeron mundialmente en 2016.^[181] Por ello es interesante el estudio de procesos en los que los que se pueda transformar en ceras aceites vegetales o derivados de éstos, p. ej. ésteres metílicos o ácidos grasos libres. Estas ceras además tendrían un origen renovable, por lo que su sostenibilidad en el tiempo no se vería cuestionada, al contrario de lo que pasa con aquellas de origen fósil. A lo largo del presente trabajo se ha buscado transformar un aceite vegetal, el de girasol, en ceras de forma sencilla, además de intentar entender dicha transformación.

Un paso clave en la transformación sería la reacción de descarboxilación cetónica a partir de los ácidos grasos que contiene el aceite. De este modo, se obtiene una molécula lineal de $2 \cdot n - 1$ átomos de carbono a partir de la unión de dos ácidos grasos con n carbonos.

En el caso de los ácidos palmítico y esteárico, que se pueden encontrar en algunos aceites como el de palma o en la manteca de cacao respectivamente, se demostró que se puede proceder con la reacción de descarboxilación cetónica. A partir de una mezcla de éstos ácidos se obtiene una mezcla de cetonas con entre 31 y 35 átomos de carbono.^[60] Este rango de carbonos es similar al que se puede hallar en las parafinas de la cera de candelilla. El paso siguiente sería la hidrogenación de la mezcla de cetonas a alcanos empleando un catalizador de hidrogenación con metal noble. (p. ej. Pt). Este paso también se demostró factible. Los aceites suelen estar formados por una mezcla de ácidos grasos saturados e insaturados. Los dobles enlaces que deben mantener durante la transformación a las cetonas^[63] podrían saturarse a la vez que se desoxigena la mezcla de cetonas.

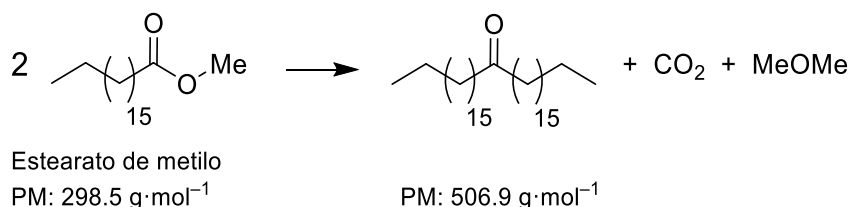
Existe una diferencia notable entre los ácidos grasos libres y los ácidos grasos de los aceites. Resulta que, en estos últimos, tres ácidos grasos están unidos a una molécula de glicerina mediante un enlace éster. Está comprobado que la reacción de descarboxilación cetónica también transcurre con ésteres alifáticos y aromáticos.^[81-83,85,182] Por el contrario, la selectividad a la cetona a partir del éster suele ser menor que con el ácido análogo.

Por todo lo anterior, los aceites pueden resultar una buena materia prima para su transformación en ceras. En este capítulo se va a estudiar la transformación de los aceites vegetales en ceras, en concreto el aceite de girasol. Además, el estudio se amplía a los esteres metílicos de ácidos grasos, que se pueden obtener por transesterificación de aceites o grasas con metanol en presencia de catalizadores y que se lleva a cabo a escala industrial para producir biodiesel. En el estudio, como ejemplo de éster se tomó el estearato de metilo. La temperatura de reacción se situaría entre los 350 y los 450 °C, que es el rango típico para la reacción de descarboxilación cetónica. Como catalizador de la reacción se emplea el *m*-ZrO₂, que, como se ha visto en el presente trabajo, resulta un excelente catalizador para la reacción de descarboxilación. Se analizó el crudo obtenido en las reacciones, considerando que las fracciones de menor número de átomos de carbono que las ceras pueden ser empleados como combustible diésel desoxigenado con un origen renovable. Finalmente se estudió el posible mecanismo por el que transcurren los procesos de degradación de la cadena de las ceras, intentando aportar algo de luz a todo ello.

4.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.2.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

En el caso de la transformación del estearato de metilo la reacción de descarboxilación cetónica se puede describir como en la Ecuación 4.1.



Ecuación 4.1. Descarboxilación cetónica del estearato de metilo.

El dióxido de carbono y el dimetiléter son productos de reacción no condensables en el sistema experimental empleado y no son recogidos como fase líquida. Por ello solo cabe esperar un 85% de balance de masas para la fase líquida (rendimiento a la fase líquida). Este valor se reduce a un 82% al considerar la completa desoxigenación de la cetona (hidrocarburo C₃₅). El rendimiento teórico al CO₂ es de un 7.4 %peso y al dimetiléter del 7.7 %peso.

Los descriptores utilizados en este apartado en el cálculo de los rendimientos fueron los siguientes:

$$Rto. a \text{ líquido } (\%) = \frac{\text{masa de líquido recolectado}}{\text{masa sustrato alimentado}} \cdot 100$$

Ecuación 4.2. Rendimiento a la fase líquida.

$$Rto. prod. \text{ líq. } (\%) = BM_{\text{líq}} (\%) \cdot \text{concentración } (\% \text{ peso}) \text{ prod. en líq.} / 100$$

Ecuación 4.3. Rendimiento a los productos (compuestos) de la fase líquida.

$$Rto. a \text{ gases } (\%) = \frac{\text{masa de gas}}{\text{masa sustrato alimentado}} \cdot 100$$

Ecuación 4.4. Rendimiento a los gases.

En el caso de los gases, se normalizaron las concentraciones de las diferentes sustancias según:

$$\begin{aligned} \text{Concentración producto gas, normalizada (\%)} &= \\ &= \frac{\text{Rto. (masa) del compuesto gas}}{\text{Rto. total (masa) gases a la temp. de referencia}} 100 \end{aligned}$$

Ecuación 4.5. Concentración de los productos en fase gas normalizados respecto al rendimiento de gases a una temperatura de referencia.

Para los cálculos de los rendimientos de los gases marcados isotópicamente, se empleó una combinación entre los rendimientos a los productos gaseosos determinada por GC de gas de refinería con la distribución de compuestos ¹²C y ¹³C determinada por espectroscopia de masas.

Se ha utilizado la destilación simulada como parte del análisis de los productos líquidos. En la Tabla 4.1 se muestran los rangos de temperatura asignados a cada grupo en función de la temperatura de ebullición para este capítulo, dividiéndose en tres grupos: gasolina, diésel y ceras.

Tabla 4.1. Cortes de los productos usados en función de la temperatura de ebullición del producto.

	Intervalo de temperaturas/°C
Gasolina	36 – 171
Diésel	171 – 359
Ceras	> 359

En las reacciones estudiadas en este capítulo se obtienen multitud de productos, debido a ello estos productos se han agrupado como se indica en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Agrupación de los productos obtenidos en el estudio.

Grupo	Descripción
$\leq C_{10}$ -hidrocarburos	Hidrocarburos recogidos como líquido con 10 o menos átomos de carbono que corresponde aproximadamente a la fracción de gasolina. En otro corte parte de esta fracción se puede incluir al keroseno.
C_{11} – C_{20} -hidrocarburos	Hidrocarburos de 11 a 20 carbonos, que recaen en la fracción de diésel. En otro corte parte de esta fracción se puede incluir al keroseno.
C_{21} – C_{34} -hidrocarburos	Hidrocarburos de 21 a 34 átomos de carbono que pueden tener aplicaciones como ceras o como diésel pesado. De esta manera se genera un sustituto renovable de la cera de petróleo. ^[170]
C_{35} -hidrocarburos	Alcanos y alquenos con 35 carbonos que provienen directamente de la C_{35} -cetona.
C_{35} -cetona	La 18-pentatriacontanona.
Compuestos oxigenados	Suma de los compuestos que cuentan con átomos de oxígeno en su estructura (p. ej. aldehídos, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, etc.) y que no son ni el sustrato ni la C_{35} -cetona.

Además, en las gráficas de rendimiento en el que aparece sustrato con un determinado rendimiento se refiere a la parte no convertida. Por ejemplo, si se muestra un rendimiento al 10%, significa que el 90% se ha convertido; o si el

rendimiento es del 0% es porque hay conversión completa del sustrato. Se ha elegido este criterio para que los gráficos presentados sean más claros.

4.2.2 TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE ACEITE DE GIRASOL EN PRESENCIA DEL CATALIZADOR DE ZrO_2

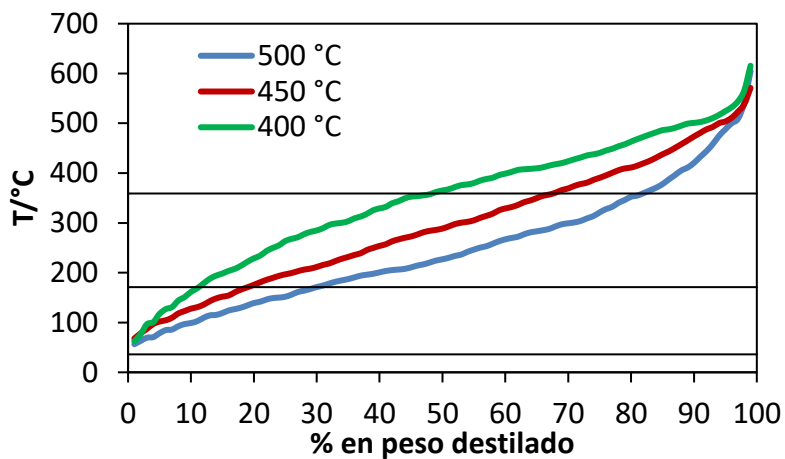
El objetivo de transformar el aceite vegetal como sustrato en ceras (alcanos de cadena larga) se busca llevarlo a cabo con el mínimo número de etapas. El aceite de girasol empleado tiene una distribución típica de un 93% de ácidos grasos con 18 átomos de carbono (como el oleico) y de un 7 % de ácidos con 16 átomos. Si los ácidos grasos del aceite se comportasen como ácidos libres el producto principal de las reacciones de descarboxilación cetónica sería la cetona con 35 carbonos ($2n-1$): la 18-pentatriacontanona ($C_{35}H_{70}O$; probablemente con dos insaturaciones). Junto a esta cetona, se deberían obtener cantidades más pequeñas de 16-tritriacontanona ($C_{33}H_{66}O$) y de 16-hentricontanona ($C_{31}H_{62}O$), ambas parcialmente insaturadas. Los alcanos correspondientes deberían tener puntos de fusión entre los 68 y 75 °C y temperaturas de ebullición en el rango de los 458 a 490 °C.

El aceite se pasó sobre un lecho de ZrO_2 , empleado como catalizador, a temperaturas de 350, 375, 400, 450 y 500 °C. A temperaturas de 350 y 375 °C la conversión del aceite no fue completa, siendo del 55 y del 87% del respectivamente. A partir de los 400 °C la conversión sí fue completa. En ninguno de los casos la reacción fue selectiva a las cetonas mencionadas anteriormente, obteniéndose una mezcla compleja como producto de la reacción. Para un primer análisis, en la Figura 4.1.a se muestran las curvas de destilación de los productos líquidos obtenidos a las tres temperaturas en las que la conversión del aceite es completa. En la Figura 4.1.b se muestran los rendimientos a las diferentes fracciones clásicas de refino: gasolina, diésel y ceras. A simple vista, destaca que en las curvas de destilación simulada del producto no se aprecia ningún tipo de meseta que pudiese asociarse a una concentración elevada de un solo compuesto, indicando el predominio de reacciones de pirólisis no controladas.

En el tratamiento del aceite de girasol sobre ZrO_2 a 400 °C se observa el mayor rendimiento a la fracción de ceras con un rendimiento del 43%, menor del que cabría esperar. A esa misma temperatura, el rendimiento a la fracción diésel es del 31% y a la gasolina del 9%. Al aumentar la temperatura a 450 °C el rendimiento a la fracción de ceras cae al 26%, mientras que la fracción de diésel marca un máximo de rendimiento en casi un 40%. Por otro lado la cantidad de gasolina sube al 15%. A la temperatura de 500 °C el rendimiento de la fracción de ceras sigue cayendo hasta un 11%, la de diésel también cae hasta otra vez al 31%, mientras que la gasolina experimenta un ligero aumento hasta el 18%. La suma de los tres rendimientos (gasolina, diésel y ceras) sigue una clara tendencia a la baja con el aumento de la temperatura de reacción. Queda claro que el aumento de la temperatura de reacción se refleja en un producto más fragmentado, de modo que las reacciones de craqueo se ven aceleradas a mayores temperaturas.

Debido a esta mayor fragmentación del aceite la cantidad de gases obtenidos es mayor al incrementarse la temperatura de reacción, siendo los rendimientos (a los gases) del 17%, 20% y 41% a 400, 450 y 500 °C respectivamente. En la Figura 4.2 se muestra la composición de los gases de salida. A la menor temperatura predominan los dos óxidos de carbono, mientras que a 500 °C son los hidrocarburos ligeros los que prevalecen.

a)



b)

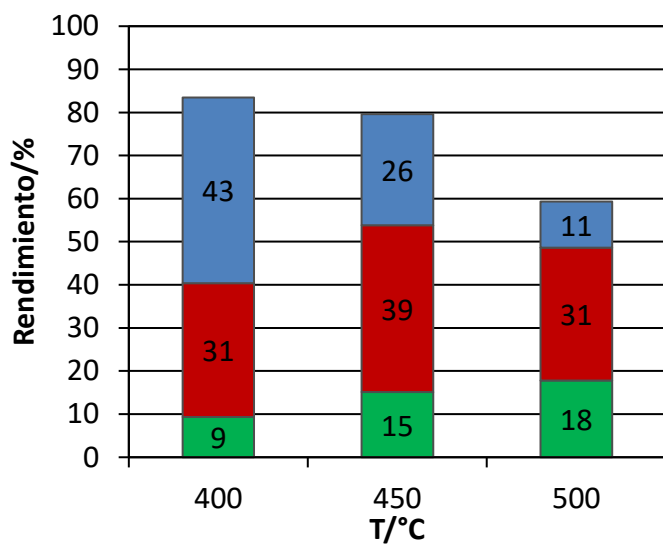


Figura 4.1. a) Curvas de destilación simulada del producto líquido obtenido en la transformación de aceite de girasol sobre ZrO_2 a diferentes temperaturas de reacción. b) Rendimientos a las fracciones de gasolina (verde), diésel (rojo) y ceras (azul). Mediante CG *on-column* se comprobó que la conversión del aceite de girasol fue completa en el rango de temperaturas entre 400 y 500 °C.

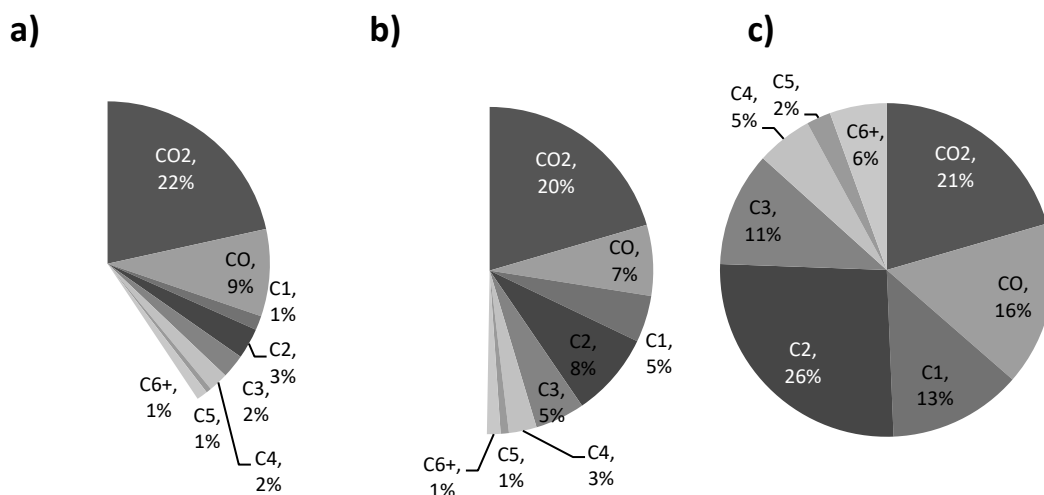


Figura 4.2. Composición de los gases de salida (%peso) para la transformación de aceite de girasol mediante ZrO_2 a diferentes temperaturas: a) 400 °C (16.5% de rendimiento total; normalizado a 40.7%), b) 450 °C (20.4% de rendimiento total; normalizado a 40.7%) y c) 500 °C (40.7% de rendimiento total, normalizado a 40.7%). El hidrógeno utilizado como gas portador se excluyó.

La evaluación del producto de reacción por destilación simulada tiene en cuenta el punto de ebullición de una molécula, pero no su composición. Este tipo de análisis no considera si las moléculas tienen heteroátomos como el oxígeno o no. Sin embargo, en las ceras estos heteroátomos no son deseados ya que deterioran la estabilidad de ellas. En consecuencia, el contenido de oxígeno fue un dato importante que hubo que determinar. Por esto, el producto obtenido por el tratamiento del aceite de girasol fue estudiado por cromatografía bidimensional (CGxCG). Este análisis reveló que el producto consiste en una mezcla de diferentes tipos de hidrocarburos (alcanos, alquenos, cicloalcanos y aromáticos con uno o varios anillos de benceno) y compuestos oxigenados. Se estimó que el contenido total de las moléculas oxigenadas ronda el 65 %peso. Entre los compuestos oxigenados se incluyen aldehídos, alcoholes y cetonas pero su naturaleza no se pudo establecer inequívocamente. Se excluyó la presencia de ésteres de ácidos grasos tales como mono- o diglicéridos en la fracción de cera. Estos productos

intermedios deben de considerarse como material de partida convertido de forma incompleta en lugar de productos ya que todavía implican una cadena de carbono corta de máximo 18 átomos de carbono y son menos estables que los alcanos lineales.

Debido al elevado contenido de compuestos oxigenados que presentaba el producto obtenido del tratamiento del aceite de girasol sobre ZrO_2 , se realizó un tratamiento de hidrodesoxigenación de dicho producto. Se juntaron varias muestras del crudo producto de la reacción para con el fin de tener suficiente cantidad para el test de hidrodesoxigenación. Se seleccionó el catalizador de $2\%Pt/Al_2O_3$ que, tal y como se demostró en el capítulo 3.5, ha dado buenos resultados en esta reacción.

Las reacciones se realizaron a $400\text{ }^\circ\text{C}$, 40 bar y empleando un WHSV de 4.94 h^{-1} . La hidrogenación de los compuestos oxigenados presentes en la mezcla fue completa, recuperándose un 97% de la alimentación introducida en el reactor como producto líquido. En la Figura 4.3.a se muestra una comparativa de las destilaciones simuladas de la alimentación empleada en la hidrodesoxigenación y del producto obtenido después de este tratamiento. Las dos curvas son muy similares, no se aprecian grandes cambios entre ambas a excepción de una pequeña diferencia entre la fracción de destilado correspondiente entre 30 y 55 %peso en la que el producto hidrogenado presenta menor temperatura de destilación.

El contenido de ceras del producto líquido desciende un 10%, pasando de representar el 58% del contenido antes del hidrotratamiento al 47% (Figura 4.3.b). Por otro lado, se favorece la fracción de diésel pasando del 36% antes del tratamiento al 43% de después. Los compuestos obtenidos son una indicación clara de la formación de enlaces carbono-carbono ya que el hidrotratamiento de triglicéridos o ésteres de ácidos grasos proporciona alcanos lineales de hasta 17 átomos de carbono que corresponden a la fracción diésel (punto de ebullición máximo de $302\text{ }^\circ\text{C}$).^[183-186]

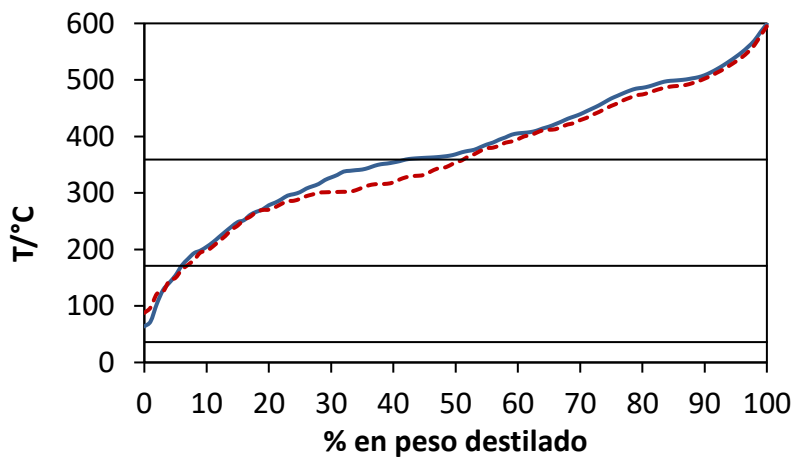
El producto líquido después de la hidrodesoxigenación fue analizado por CGxCG (Tabla 4.3). Se confirmó que el tratamiento fue óptimo, ratificando la ausencia de compuesto oxigenados en el crudo de reacción. El líquido está constituido mayoritariamente por alcanos (72.4 %peso, en su gran mayoría

lineales) y en menor cantidad (15.5 %peso) por compuestos aromáticos con un solo anillo de benceno (monoaromáticos). En menores cantidades se encuentran los cicloalcanos, con un 4.8 %peso, que se tratan mayoritariamente de ciclohexenos con una o varias cadenas alifáticas de diferente longitud. Un 3.3 %peso del producto crudo lo componen los compuestos diaromáticos, es decir, aquellos que contienen en su estructura un naftaleno. Finalmente un 4.0% del producto hidrogenado son otros compuestos no oxigenados que o no son representados por los grupos anteriores o no se han podido identificar. Una explicación a la formación de los compuestos aromáticos podría ser las reacciones de Diels-Alder a partir de fragmentos de alquilo insaturados, seguido de deshidrogenación y aromatización.^[187]

Tabla 4.3. Análisis por CGxCG del producto obtenido en el tratamiento de hidrodesoxigenación agrupado los compuestos en función de su naturaleza química.

Tipo de compuesto	%peso
Alcanos	72.4
Cicloalcanos (principalmente ciclohexanos)	4.8
Monoaromáticos	15.5
Diaromáticos (naftalenos)	3.3
Otros productos (No oxigenados)	4.0

a)



b)

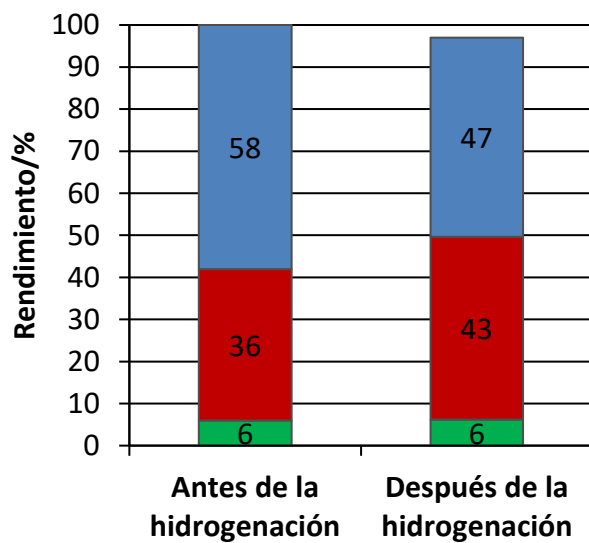
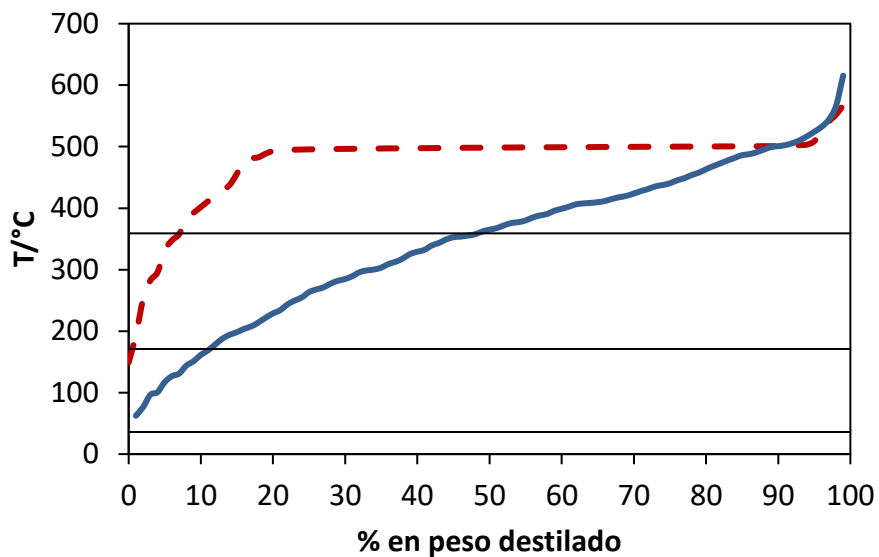


Figura 4.3. a) Curvas de destilación simulada de la mezcla de productos obtenido en el tratamiento de aceite de girasol sobre ZrO_2 (línea continua) y del producto después de la hidrogenación empleando como catalizador de 2%Pt/ Al_2O_3 a 400 °C y 40 bar (línea discontinua, balance másico del 97%). b) Contenido de las fracciones de gasolina (verde), diésel (rojo) y ceras (azul) en el producto líquido, antes y después del tratamiento.

Los resultados del hidrotreatmento demuestran que es factible la obtención de ceras vegetales además de gasolina y diésel, todos libres de compuestos oxigenados. El rendimiento relativamente alto de diésel indica la predominancia de reacciones de fragmentación u otras reacciones secundarias. Teniendo en mente que el ácido esteárico (graso saturado) a 400 °C y empleando ZrO_2 como catalizador reacciona por descarboxilación cetónica con un rendimiento del 92% a la correspondiente cetona, es evidente la diferencia de los productos que se obtienen empleando el aceite vegetal y el ácido esteárico. Como se ha dicho anteriormente, el aceite está compuesto de ácidos grasos insaturados unidos a una molécula de glicerina mediante un enlace éster. Caben dos posibilidades que expliquen el diferente comportamiento entre los ácidos libres y el aceite. Las reacciones de degradación pueden ser inducidas por los dobles enlaces de las cadenas alquílicas de los ácidos grasos o por la parte de glicerol del triglicérido.

Para estudiar el efecto de los dobles enlaces que poseen las cadenas alquílicas se pasó ácido oleico sobre ZrO_2 a 400 y 450 °C (Figura 4.4). A ambas temperaturas la conversión del ácido fue completa. Al comparar las destilaciones simuladas de los productos obtenidos con el aceite de girasol y con el oleico, a 400 °C se observa una meseta (sobre la temperatura de destilación de 500 °C) que corresponde a la cetona C_{35} doblemente insaturada (rendimiento del 70%), mientras que con el aceite se produce claramente la fragmentación. A 450 °C la cantidad de cetona doblemente insaturada es relevante, aunque menor que a 400 °C. (rendimiento del 28%). Se observa una mayor fragmentación, pero aun así, casi el 80% cae dentro de la fracción de ceras. En cualquier caso, el comportamiento del ácido oleico se asemeja más al de un ácido saturado libre que al del aceite. De los resultados se puede concluir que la introducción de un doble enlace en la cadena de ácido graso no explica totalmente las diferencias observadas, aunque sí que hay que admitir cierto impacto.

a)



b)

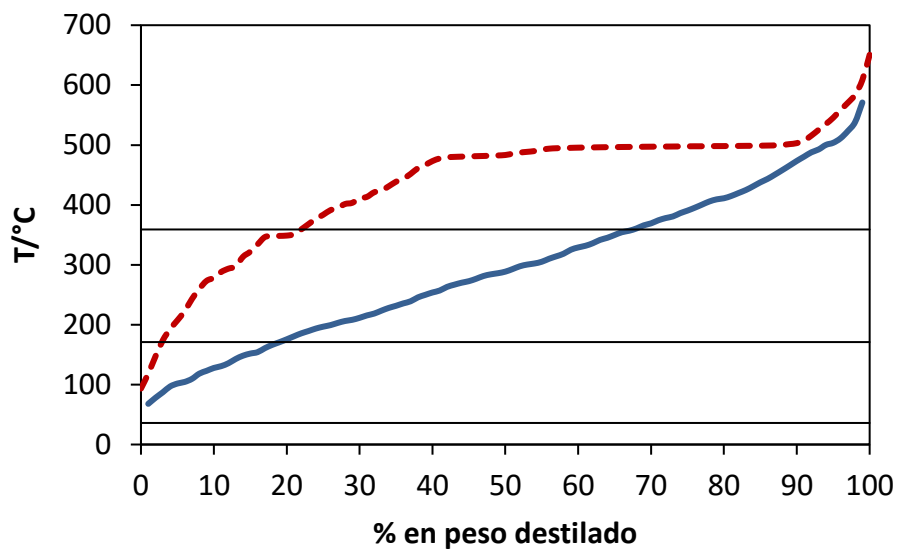


Figura 4.4. Curvas de destilación simuladas de la mezcla de productos obtenida cuando se pasaron el aceite de girasol (línea continua) y el ácido oleico (línea discontinua) sobre óxido de zirconio a a) 400 °C y b) 450 °C.

Como consecuencia, se puede afirmar que la parte alcohólica del aceite tiene gran impacto en los productos que se obtiene. Con el objetivo de determinar las reacciones que se producen en las presentes condiciones se empleó una molécula prueba más simple, el estearato de metilo, que sustituye el glicerol por metanol. Además, el estearato de metilo está constituido por una única molécula de ácido graso y no por tres moléculas como en el caso del aceite.

El sustrato se pasó sobre el ZrO_2 en un intervalo de temperaturas extendido entre los 400 a 550 °C (Figura 4.5). Los resultados demostraron que la temperatura de reacción es un factor clave. Se observó conversión del éster del 94% a los 400 °C y conversión completa a partir de los 425 °C. La composición de los productos obtenidos depende mucho de la temperatura de reacción. La cetona C_{35} se formó a partir del éster con un rendimiento de solo el 30% a los 400 °C. Este valor dista mucho del que se obtiene a esa misma temperatura cuando se usa directamente el ácido esteárico. En el caso del esteárico el rendimiento a la cetona a 400 °C fue del 92% (Tabla 3.5), notablemente superior (con la salvedad que se usó N_2 como gas de arrastre y caudales menores del gas de arrastre).

Con el estearato a 400 °C se obtuvo un 15% a hidrocarburos C_{35} (alcano más alquenos) y menos de un 10% de otros compuestos oxigenado diferentes a la cetona C_{35} (p. ej. cetonas de menos de 35 carbonos) y de los otros hidrocarburos de menos de 35 carbonos. Al aumentar la temperatura el rendimiento a la cetona C_{35} disminuye progresivamente hasta que a los 450 °C resulta cero. Sin embargo, los hidrocarburos C_{35} suben paulatinamente marcando un máximo de rendimiento (> 40%) a los 450 °C, para luego bajar al ir aumentando la temperatura hasta ser prácticamente nulo a partir de los 525 °C.

El rendimiento a los hidrocarburos entre 11 y 20 carbonos (aproximadamente la fracción diésel) aumentó progresivamente con la temperatura hasta llegar a casi el 50% a los 525 – 550 °C. También se produjo un incremento en los hidrocarburos de entre 21 a 34 átomos de carbono hasta un 10% a los 525 – 550 °C. Los compuestos oxigenados (principalmente alcoholes, aldehídos y metilcetonas de 17 a 19 carbonos) mostraron un rendimiento máximo del 10% (425 °C) que se redujo paulatinamente hasta ser nulos a los 475 °C, indicando que la desoxigenación fue exitosa.

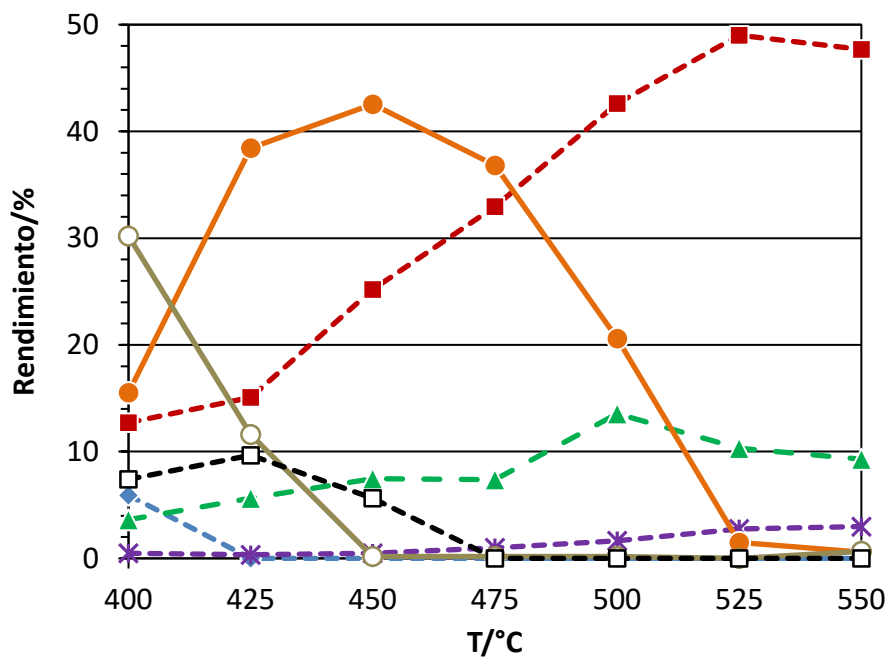
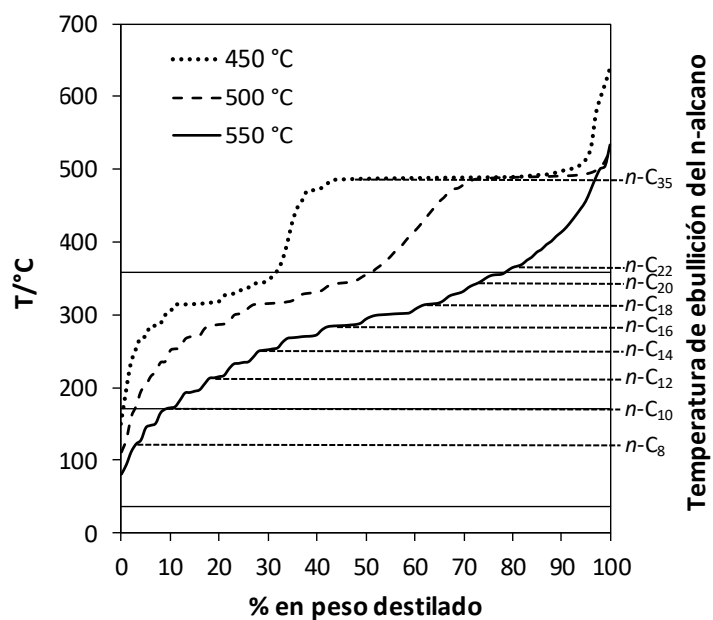


Figura 4.5. Rendimientos a los productos de craqueo/transformación de estearato de metilo sobre ZrO_2 a diferentes temperaturas. ◆ estearato de metilo no convertido, * $\leq C_{10}$ -hidrocarburos, ■ C_{11} - C_{20} -hidrocarburos, ▲ C_{21} - C_{34} -hidrocarburos, ● C_{35} -hidrocarburos, ○ C_{35} -cetona, □ compuestos oxigenados.

Los productos líquidos obtenidos a 450, 500 y 550 °C fueron analizados mediante destilación simulada (Figura 4.6), apreciándose de forma clara la notable influencia que tiene la temperatura en los productos obtenidos. La Figura 4.6.a muestra las curvas de destilación de los productos. A la temperatura de reacción de 450 °C y en menor medida de 500 °C se observa la meseta a unos 500 °C (temperatura de destilación) correspondiente a los compuestos C_{35} (hidrocarburos y cetona). A la temperatura de reacción de 550 °C esta meseta desaparece y es sustituida por un aumento continuado de la temperatura de ebullición.

a)



b)

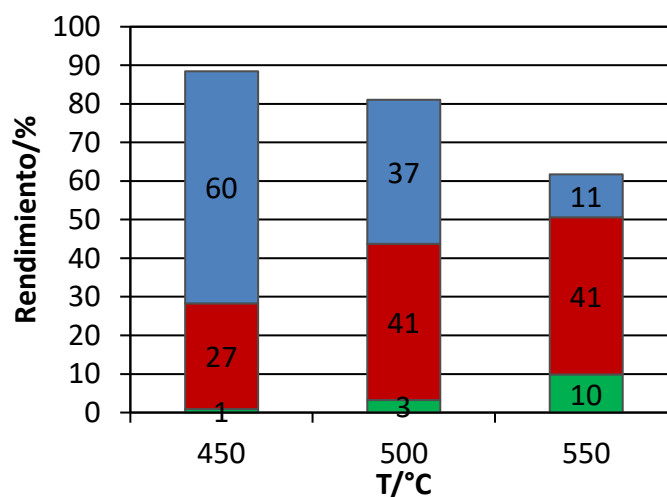


Figura 4.6. a) Curvas de destilación simulada del producto líquido obtenido en la transformación de estearato de metilo sobre catalizador de ZrO_2 a diferentes temperaturas de reacción. b) Rendimientos a las fracciones gasolina (verde), diésel (rojo) y ceras (azul).

A partir de las curvas de destilación simulada del producto crudo, la composición de la mezcla se puede clasificar en tres fracciones en función del rango del punto de ebullición: gasolina (36 – 171 °C), diésel (171 – 359 °C) y ceras (> 360 °C). Empleando la información de la composición del producto crudo y del rendimiento total a dicho crudo se puede determinar el rendimiento a cada una de las fracciones. En la Figura 4.6.b se muestra los rendimientos a cada fracción. La suma de los rendimientos de las tres fracciones líquidas sufre un descenso con la temperatura de reacción, pasando de un 88% a los 450 °C a un 81% a los 500 °C y a un 63% a los 550 °C. Por el contrario, la cantidad de gases formados aumenta con un rendimiento del 12%, 19% y 38% a 450, 500 y 550 °C respectivamente.

En la composición del líquido se ve claramente como aumenta la rotura de las moléculas con la temperatura. A 450 °C predomina la fracción de ceras, correspondiente a moléculas de mayor temperatura de ebullición (que es equivalente a un mayor número de carbonos). El rendimiento a la fracción diésel resulta de casi el 60%, mientras que el rendimiento a los compuestos que entran en el rango de la gasolina es casi nulo. Al aumentar la temperatura se reduce significativamente el rendimiento a las ceras, representando un 37% a 500 °C y un 11% a 550 °C. El rendimiento a diésel se mantiene constante sobre el 40% a ambas temperaturas. Mientras que el rendimiento a la gasolina es del 3% a 500 °C y sube al 10% a los 550 °C.

Es destacado que en esta curva de la Figura 4.6.a se aprecian pequeñas marcas que corresponden a hidrocarburos con diferentes longitudes de cadena. Estos resultados indican que no existe una fragmentación selectiva de la cetona C₃₅ en un solo punto sino que lo hace en mayor o menor medida a lo largo de toda la molécula. Es decir, la cetona no se rompe solo de forma preferencial formando solamente una metilcetona y una olefina según la reacción de transposición de McLafferty (Esquema 3.13).

En el crudo de reacción se detecta olefinas de diferente longitud de cadena (Figura 4.5). Estas olefinas deben producirse a partir de la correspondiente cetona de modo similar a la formación de monoalquenos a partir de metilcetonas reportado en presencia de alúmina^[127,188-189] o en presencia de titanía (ver el capítulo 5). Además, lo más probable que la vía por la que se forman los

hidrocarburos sea la reducción de la cetona a alcohol y la posterior deshidratación de éste. El agente reductor no se ha estudiado en esta ocasión, pero opción no descartable es que los diferentes componentes de la mezcla de productos contribuyen a la reducción (de un modo similar a lo que se da cuenta en el capítulo 5 con el TiO_2). Además, en este caso, es muy posible que la parte alcohólica del éster juegue un papel muy importante en la reducción, oxidándose y descomponiéndose a CO y H_2 . Aunque en la reacción se empleó hidrógeno como gas portador, experimentalmente se determinó que el hidrógeno no era el principal reductor ya que la composición del producto no se alteró significativamente al cambiar el gas portador de hidrógeno a nitrógeno.

4.2.3 REACCIONES DE ESCISIÓN ENTRE ENLACES CARBONO-CARBONO

En la transformación del aceite de girasol se vio que múltiples reacciones de degradación consumieron los productos con la cadena de 35 átomos de carbono ya a $400\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura de reacción. Para estudiar la naturaleza de estas reacciones se eligió un sustrato más simple, el estearato de metilo. Sin embargo, el producto crudo de reacción del estearato de metilo posee un rango de temperaturas de ebullición mayores que el del producto crudo obtenido con el aceite vegetal. Por ejemplo, para la reacción a $450\text{ }^\circ\text{C}$, se obtuvo el 60% de ceras en el caso del éster (Figura 4.6), mientras que el valor disminuyó a 36% cuando se empleó el aceite vegetal (Figura 4.1). Por ello, se optó por estudiar las reacciones de fragmentación a mayor temperatura con el estearato de metilo.

En la reacción del estearato, al observar la curva de destilación simulada del líquido obtenido a $550\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.6) se puede apreciar en la curva marcas que corresponden a las diferentes longitudes de cadena de hidrocarburos lineales que conforman el producto. Esto se aprecia a lo largo de todo el intervalo, sugiriendo una fragmentación indiferenciada de la cadena carbonada. Ésta diferenciación de las cadenas con los diferentes carbonos no se aprecia en el crudo del aceite vegetal ni en el crudo hidrogenado, aunque la forma de curva es similar en ambos casos careciendo de una meseta (Figura 4.3). Hay que destacar también que la producción de gas se incrementó al más del doble para la transformación del

estearato a 550 °C (Figura 4.7): el rendimiento al gas fue del 38% mientras que con el aceite vegetal solo fue de 17% a 400 °C. En ambos casos se observó dióxido de carbono, co-producto de la descarboxilación cetónica. El monóxido de carbono es otro de los gases principales que se obtiene. Para el caso de estearato casi triplica el rendimiento de dióxido de carbono (rendimiento de masa de CO de 14.5%, 1.54 equivalentes) mientras que en caso del aceite, el rendimiento (8%) no llega ni a la mitad del rendimiento del dióxido de carbono.

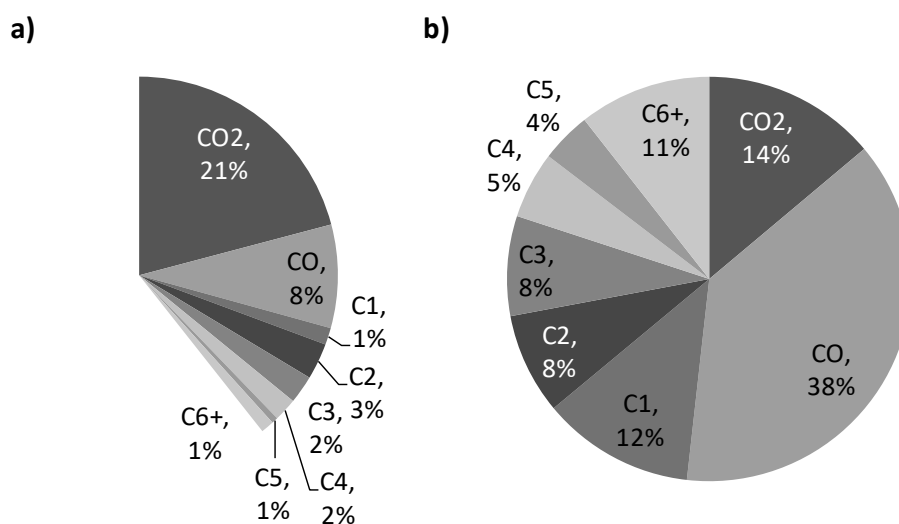


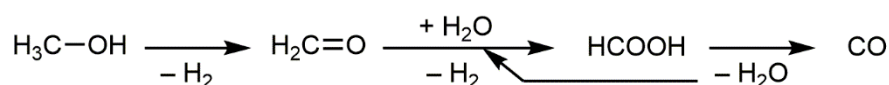
Figura 4.7. Composición de los gases de salida (%peso) para a) transformación de aceite de girasol sobre el catalizador de ZrO₂ a 400 °C (16.5% de rendimiento total; normalizado a 38.3%) y b) transformación de estearato de metilo sobre ZrO₂ a 550 °C (38.3% de rendimiento total; normalizada a 38.3%). El hidrógeno utilizado como gas portador se excluyó en los cálculos.

Con el objetivo de aclarar los mecanismos de degradación y distinguir los productos formados del grupo metoxi y del grupo carbonilo, se diseñó un experimento con el éster marcado isotópico. Se preparó el éster metílico del ácido estearico marcado isotópicamente a partir de cloruro de estearoilo y metanol

desorbido están disponibles para la formación de metano marcado y monóxido de carbono marcado. Ambas transformaciones son sencillas y existen ejemplos en la bibliografía que se va a detallar a continuación.

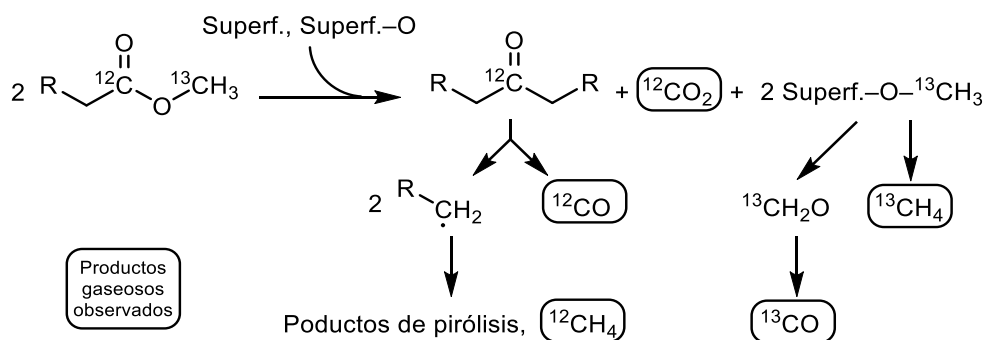
La formación de metano a partir de éter dimetílico mediante óxido de tungsteno soportado sobre alúmina a temperaturas de 300 y 350 °C con un rendimiento del 40% fue reportado por Olah *et al.*^[190] Por lo tanto, no es descabellado sugerir que lo mismo ocurre con el ZrO₂ a temperaturas elevadas, de 550 °C, y que es confirmado por los resultados experimentales. Además, se identificó teóricamente que se puede formar metano por descomposición de metanol en presencia de sílice.^[191]

La deshidrogenación de metanol a formaldehído (Esquema 4.2) puede resultar un mecanismo competidor. En una reacción endotérmica^[192] que ocurre en presencia de catalizadores metálicos soportados a una temperatura menor de 400 °C.^[193] Además, también se reportó la deshidrogenación de un alcohol primario a un aldehído sobre ZrO₂ a 450 °C.^[194-195] En una etapa posterior, el formaldehído se puede oxidar al ácido fórmico que consume una molécula de agua (Esquema 4.2), de manera análoga a la descrita para la oxidación de heptanal a ácido heptanoico sobre ZrO₂ a 450 °C.^[194] La molécula de agua se recupera inmediatamente por deshidratación del ácido fórmico al monóxido de carbono, que es uno de los productos observados experimentalmente en la reacción del éster. En un experimento adicional, se pasó metanol sobre el catalizador fresco a 550 °C generándose CO y H₂ (33% en volumen de CO, junto con 2 equivalentes de hidrógeno, 63% en volumen).



Esquema 4.2. Propuesta de conversión de metanol en monóxido de carbono por deshidrogenación de metanol a formaldehído, oxidación de este último en presencia de agua y posterior deshidratación del ácido fórmico.

El metano y el monóxido de carbono marcados pueden formarse a partir de la parte de metanol marcada del éster (Esquema 4.3). Aparte de una pequeña cantidad de carbono marcado que aparece en forma de dióxido de carbono (4%), el resto del carbono marcado no pudo ser detectado en la mezcla del producto. Se supone que, debido a las múltiples posibilidades de alquilación de olefinas para la especie metoxi de superficie, el carbono no cuantificado se incorporó en diversos productos diferentes de manera que no es posible una detección clara. Además, parte del metanol puede convertirse en coque que quedaría sobre la superficie del catalizador.



Esquema 4.3. Propuestas de formación de productos gaseosos marcados y no marcados a partir de estearato de metilo marcado isotópicamente.

Además del monóxido de carbono y metano marcados isotópicamente también se detectaron ambos compuestos en su forma no marcada (Esquema 4.1). Éstos tienen que proceder de la parte del ácido graso del sustrato y, teniendo en cuenta la cantidad de dióxido de carbono no marcado producido, después de sufrir decarboxilación cetónica, es decir, de la cetona grasa formada (Esquema 4.3). Por lo tanto, la formación de monóxido de carbono puede explicarse por la ruptura homolítica del enlace carbono-carbono en la cetona, entre el grupo carbonilo y el grupo metileno adyacente (Esquema 4.3).

Un comportamiento similar ha sido reportado para cetonas cíclicas que contrajeron el anillo por la extrusión de monóxido de carbono.^[196-197] A diferencia

de los derivados cíclicos, las cadenas alquílicas no se recombinan pero sufren otras reacciones en cadena de radicales libres. En estas condiciones, también se puede suponer la formación de metano no marcado.

De forma resumida, el experimento con el sustrato marcado demuestra que la vía de fragmentación predominante se rige por un mecanismo de radicales libres, evidenciado por la formación de monóxido de carbono no marcado. También en el caso de la transformación del aceite vegetal se observó monóxido de carbono como producto, aunque con un rendimiento mucho menor.

Esto sugiere también la fragmentación radical de la cetona formada a partir del triglicérido, a pesar de la temperatura más baja, de 400 °C. Hutchings *et al.*^[198] reportaron unos resultados en la misma línea, en los que indicaron que el glicerol puede dividirse en metanol y una molécula C₂ en presencia de óxidos metálicos a temperaturas alrededor de 340 °C mediante un mecanismo radical.

4.3 CONCLUSIONES

Se estudió la producción de ceras compuestas por alcanos lineales a partir de materias primas renovables. Se utilizó el aceite de girasol en un proceso en dos etapas. La primera es la transformación del aceite sobre el ZrO₂ a temperatura de 400 °C. En este proceso se obtuvo un crudo con un rendimiento a ceras del 43%. El crudo contuvo sobre un 65% de compuestos oxigenados. La segunda etapa consistió en la desoxigenación del crudo mediante un catalizador de 2%Pt/Al₂O₃ a 400 °C y 40 bar de presión de H₂. El crudo hidrotratado se desoxigenó completamente, obteniéndose el producto con un balance másico del 97%. Éste estuvo compuesto principalmente de alcanos lineales (72 %peso) y en menor medida de cicloalcanos, compuestos aromáticos y otros compuestos. En la primera etapa se observó una fragmentación elevada del aceite y los productos objetivos, los alcanos con cadenas con más de 30 átomos de carbonos, se obtuvieron solamente en cantidades marginales.

Se estudió el efecto de los dobles enlaces de las cadenas alquílicas al pasar ácido oleico sobre el ZrO_2 a 400 y 450 °C. Se demostró que los dobles enlaces de las cadenas grasas no explicaron satisfactoriamente la fragmentación del producto obtenido a partir del aceite, aunque sí se les atribuyo cierto efecto.

Se analizó la influencia que tiene el glicerol en la transformación. Por ello se empleó estearato de metilo como materia de partida. Al reaccionar el éster sobre ZrO_2 a 450 °C, se obtuvo un rendimiento de más del 40% a ceras C_{35} lineales. Además se obtuvo gasóleo de alta calidad, en un rendimiento de más del 25%, formado principalmente de alcanos lineales y casi libre de oxígeno. Al aumentar la temperatura de reacción, se iba perdiendo selectividad al alcano de cadena larga.

Se comprobó que, a temperaturas altas de reacción, se produjo un proceso radicalario de degradación del estearato, explicando la pérdida de selectividad observada. En el caso del triglicérido, se supuso que la parte alcohólica de la molécula (glicerol) puede actuar como iniciador de los radicales que conllevó la reducción del rendimiento a las ceras y la pérdida de selectividad hacia el alcano de cadena larga. Es por ello, que es preferible que los sustratos que se empleen en esta transformación para obtener ceras lineales de cadena larga sean los ácidos grasos o sus ésteres con un mono-alcohol en lugar de los triglicéridos (aceite vegetal).

CAPÍTULO 5

**CONVERSIÓN DIRECTA DE ÁCIDOS
CARBOXÍLICOS EN ALQUENOS MEDIANTE
ÓXIDO DE TITANIO EN AUSENCIA DE
METALES NOBLES**

5. CONVERSIÓN DIRECTA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN ALQUENOS MEDIANTE ÓXIDO DE TITANIO EN AUSENCIA DE METALES NOBLES

5.1 INTRODUCCIÓN

El TiO_2 es un óxido metálico que ha sido empleado con cierta regularidad para catalizar reacciones químicas de forma comercial.^[7,21-25]

Como se ha visto con anterioridad (capítulo 3), es posible emplear TiO_2 como catalizador de la reacción de descarboxilación cetónica, que también ha sido documentada por otros autores.^[55,65,121-122,129-130] Se ha reportado la transformación de diversos ácidos carboxílicos a sus respectivas cetonas, como los ácidos acético,^[55,123] propanoico^[70,122], isobutírico,^[65] heptanoico^[121] o mezclas de ácidos como el acético con benzoico.^[146]

El TiO_2 es un material que en los estudios de la reacción de descarboxilación cetónica suele utilizarse más bien como soporte de otros óxidos activos como el MnO_2 , CeO_2 , ThO_2 y UO_2 en vez de usarse como catalizador propiamente dicho.^[55,122] En otros casos, el TiO_2 se ha modificado con óxidos alcalinos (Na_2O y K_2O) con el objetivo de mejorar sus propiedades catalíticas.^[70] El uso del TiO_2 solo, sin que le acompañe ningún otro óxido, no es la norma ya que los rendimientos a las cetonas suelen ser moderados o bajos en las condiciones habituales de reacción, con rangos de temperaturas entre los 350 – 450 °C. Por ejemplo rendimientos a las correspondientes cetonas del 52% para el ácido acético,^[72] del 42% para el propanoico^[122] o del 68% para el heptanoico.^[121] Por el contrario, por ejemplo sobre el TiO_2 modificado con un 2.5% de Na_2O se obtiene un rendimiento del 99% a propiofenona empleando como sustrato una mezcla de ácido acético y benzoico.^[70]

Se ha sugerido el uso del TiO_2 , entre otros óxidos, para la reducción de emisiones de efluentes gaseosos con compuestos orgánicos volátiles que incluyan ácidos carboxílicos mediante la reacción de descarboxilación cetónica.^[199]

En este apartado se presentan los resultados del estudio de la reacción de descarboxilación cetónica en presencia de TiO_2 , confrontando los resultados con los que se obtienen con el ZrO_2 . Además, se focalizó en una serie de reacciones que transcurren secuencialmente después de que los ácidos carboxílicos reaccionen a las cetonas. Esto desemboca en la aparición de una olefina en lugar de la típica cetona a la temperatura de reacción de 400 °C. Finalmente se describe una propuesta para el mecanismo de la formación de olefinas en la ausencia metal noble y de hidrógeno molecular.

5.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

El catalizador de TiO_2 (ChemPur) empleado en la mayoría de las reacciones de este capítulo fue caracterizado mediante diversas técnicas. La fase cristalina se evaluó mediante la difracción de rayos X. En la Figura 5.1 se muestra el patrón de DRX que indica que el catalizador solo presenta fase cristalina anatasa. La baja intensidad de las señales (se puede observar el ruido de la medida) es un indicio que el catalizador está formado por cristales muy pequeños. El catalizador presenta un área superficial de $151 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ medida mediante adsorción de nitrógeno (BET). Este valor es bastante elevado para un óxido de metal, lo que corrobora el bajo tamaño de sus cristales. El diámetro de los poros fue determinado mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) con un valor de 79 Å, típico del espacio interparticular para los óxidos.

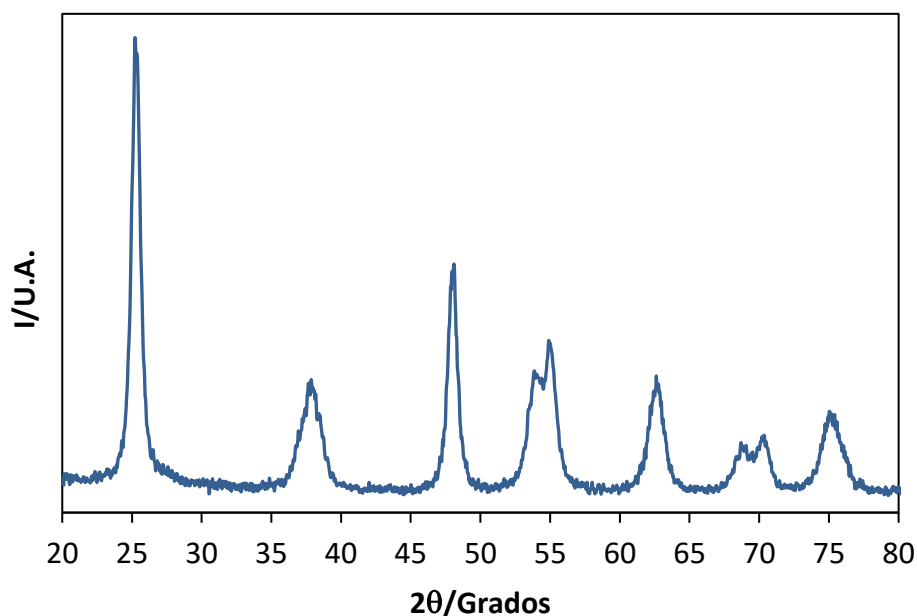


Figura 5.1. Patrón de DRX del TiO_2 empleado en los experimentos.

La acidez del catalizador se evaluó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IRTF) usando piridina como molécula sonda (Figura 5.2). En el apartado 6.1.2.4, se explica con detalle la realización del experimento. Se observan cuatro bandas principales a 1610 , 1575 , 1492 y 1447 cm^{-1} todas ellas correspondiente a los diferentes modos de vibración de la expansión del anillo (ν_{CCN}) de la piridina. Estas bandas son asignables a la coordinación de la piridina con un centro ácido Lewis.^[200-201] Se aprecian dos tipos de centros Ti^{4+} en el óxido metálico. Uno más débil que se observa claramente a 150 °C correspondiente a las frecuencias de 1575 y 1492 cm^{-1} y que desaparece a los 350 °C y otro más fuerte que corresponde a las bandas de 1610 y 1447 cm^{-1} que siguen presentes después de la desorción de la piridina a 350 °C en vacío. Por otro lado, no se observa acidez Brønsted importante al carecer de señal reseñable en las bandas de $1640 - 1630$, $1550 - 1530$ y 1580 cm^{-1} .^[200] En todo caso, la acidez Brønsted (hidroxilos superficiales y moléculas de agua coordinadas) resulta poco significativa en el

presente estudio. Debido a las temperaturas de reacción a las que se ejecutan las reacciones, no va a haber acidez Brønsted en la superficie del catalizador al ser térmicamente menos estables con respecto a los centros Lewis.^[200]

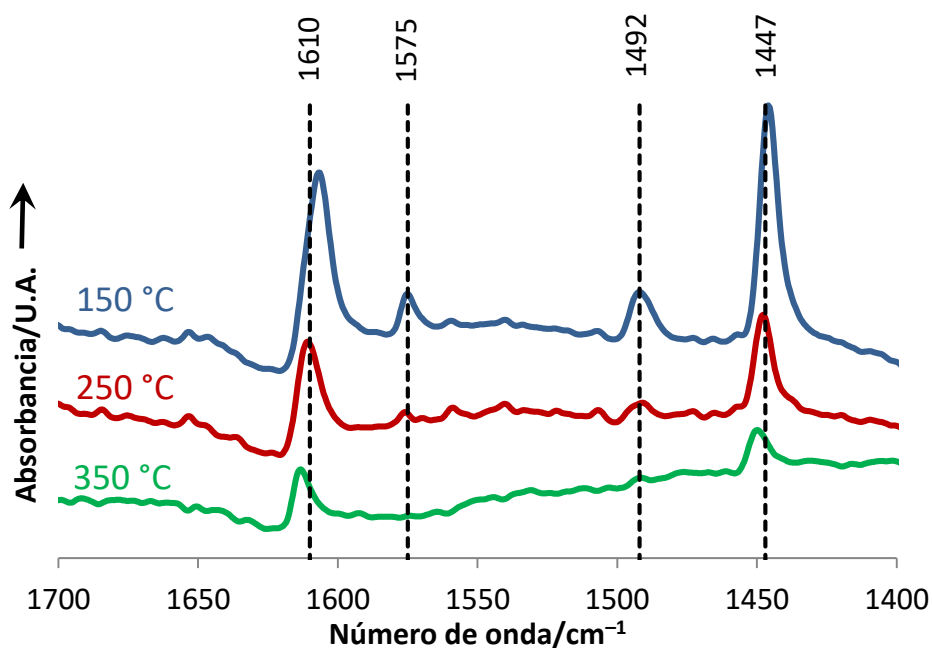


Figura 5.2. Espectro de IRTF de absorción de piridina en TiO₂.

En uno de los experimentos se sustituyó el TiO₂ de ChemPur por el TiO₂ P25 de Evonik-Degussa que posee un área BET de 55 m² g⁻¹. Este valor es notablemente inferior con respecto al TiO₂ de ChemPur, siendo solo casi una tercera parte de la superficie. Además resulta ser una mezcla de dos fases cristalinas: fases anatasa que es la fase predominante y una menor cantidad de fase rutilo (Figura 5.3).

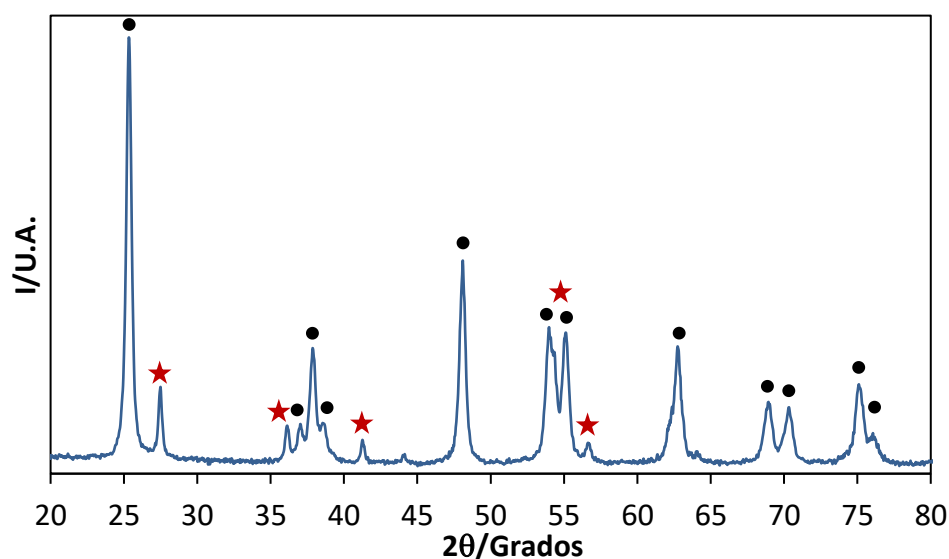
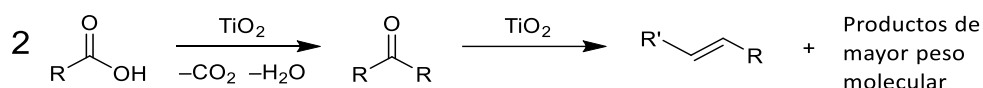


Figura 5.3. Patrón de DRX del TiO₂ P25 (Evonik-Degussa). ● fase anatasa, ★ fase rutilo.

5.2.2 COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DEL TiO₂

La actividad catalítica del TiO₂ para la descarboxilación cetónica fue evaluada en un reactor continuo de lecho fijo. Como sustrato se empleó ácido decanoico que se pasó a través del lecho catalítico a temperaturas de entre 300 y 450 °C (Figura 5.4). La conversión del ácido a 300 °C está por debajo del 20%, a 325 °C del 56%, y es completa a partir de los 350 °C. A 300 y 325 °C el único producto observado es la cetona 10-nonadecanona proveniente de la descarboxilación cetónica. A 350 °C esta cetona presenta un máximo en su rendimiento, bajando éste conforme aumenta la temperatura hasta ser prácticamente nulo a partir de los 400 °C. Además de la cetona, como otro producto principal con un rendimiento del 10% se obtiene una mezcla de isómeros de nonadeceno (moléculas con el mismo número de átomos de carbono que la cetona, pero con un doble enlace en

diferentes posiciones de la cadena en el lugar del carbonilo). Al aumentar la temperatura aumenta también el rendimiento a la olefina (mezcla de isómeros) hasta cerca del 35% a los 400 °C para después bajar al seguir aumentando la temperatura hasta los 450 °C. Debido a la forma de evolución de los rendimientos de los dos productos mayoritarios con la temperatura es de suponer que se producen reacciones consecutivas siendo la olefina un producto secundario proveniente de la reducción de la cetona en alcohol y posterior deshidratación (Ecuación 5.1).



Ecuación 5.1. Descarboxilación cetónica de un ácido y su transformación en alqueno y otros productos de mayor peso molecular.

Comparando la actividad catalítica del TiO₂ con la del ZrO₂ (Figura 5.4) en las mismas condiciones de reacción, se observa semejanzas y diferencias significativas. Ambos catalizadores catalizan la reacción de descarboxilación cetónica del ácido decanoico. El ZrO₂ a 400 °C llega a conversión completa y presenta un rendimiento del 95% a la cetona. A temperaturas inferiores a las 400 °C el ZrO₂ muestra una menor actividad que el TiO₂ presentando en todos los casos una menor conversión. A temperaturas mayores de 400 °C el rendimiento a la cetona baja ligeramente debido a la rotura de la molécula de cetona. Con el ZrO₂ no se observa nonadeceno en cantidades significativas en el rango de las temperaturas estudiadas.

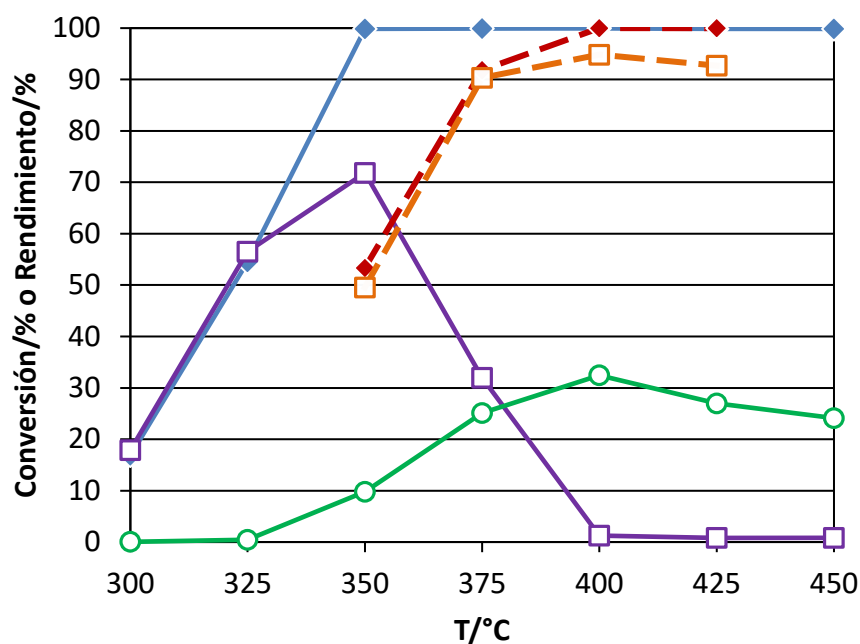


Figura 5.4. Transformación de ácido decanoico sobre TiO_2 (línea continua) y ZrO_2 (línea discontinua) a diferentes temperaturas. ◆ conversión, □ rendimiento 10 nonadecanona, ○ rendimiento nonadeceno (solo TiO_2). Condiciones de reacción: 2.50 g de óxido de metal, $WHSV = 3.17 \text{ h}^{-1}$, 50 mL min^{-1} de N_2 .

La obtención de la olefina- C_{19} en cantidades significativas usando TiO_2 como catalizador y sin otro reactivo que el ácido carboxílico, ni tan siquiera bajo atmósfera reductora (se empleó N_2 como gas portador), son unos resultados inesperados. En la literatura se describe la obtención de cetonas de forma selectiva^[130] o la obtención de subproductos que incluyen la eliminación de agua y formación de alquitrán (*tar*) por encima de los 350 °C.^[55] Por ello, los resultados resultan interesantes y se siguió indagando con el objetivo de esclarecer las reacciones que suceden.

Se repitió el experimento anterior, pero en lugar de utilizar el TiO_2 de ChemPur ($151 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) se empleó el TiO_2 P25 de Evonik-Degussa, con un área BET de $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y mezcla de fases anatasa y rutilo con predominio de la primera. Las condiciones de reacción fueron idénticas y el rango de temperaturas estudiado fue menor, entre $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y $425 \text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura 5.5 se enseñan los resultados obtenidos con los dos óxidos. En ella se pueden observar diferencias en cuanto a la conversión del ácido decanoico y a los rendimientos de los productos, pero no respecto al tipo de productos obtenidos. Empleando el TiO_2 P25 se aprecia una menor conversión del reactivo a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (58%) frente a la conversión completa del TiO_2 de ChemPur. A $375 \text{ }^\circ\text{C}$ se observa conversión completa y el rendimiento máximo a la cetona del 91% frente al 72% del TiO_2 de ChemPur alcanzado a los $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Del mismo modo que con el TiO_2 de ChemPur, al seguir aumentando la temperatura el rendimiento a la cetona cae drásticamente a favor de la olefina, llegando a un rendimiento máximo de olefina del 27% a $425 \text{ }^\circ\text{C}$.

De los resultados anteriores se puede concluir que el TiO_2 de Evonik-Degussa requiere unos 25 K más de temperatura para obtener resultados similares a los del TiO_2 de ChemPur. Quizás la menor área superficial del TiO_2 de Evonik-Degussa y la presencia de dos fases en lugar de una pura expliquen este fenómeno, aunque estos dos puntos no fueron estudiados cuidadosamente. A partir de este punto del estudio se empleó el TiO_2 de ChemPur como catalizador aunque ambos óxidos muestran un comportamiento similar se prefirió emplear el que presenta mayor actividad por unidad de masa lo que permite trabajar a menores temperaturas y, además, presenta una fase cristalina pura (anatasa) eliminando cualquier sombra de dudas del papel que pudiese jugar la fase rutilo que contiene el TiO_2 P25.

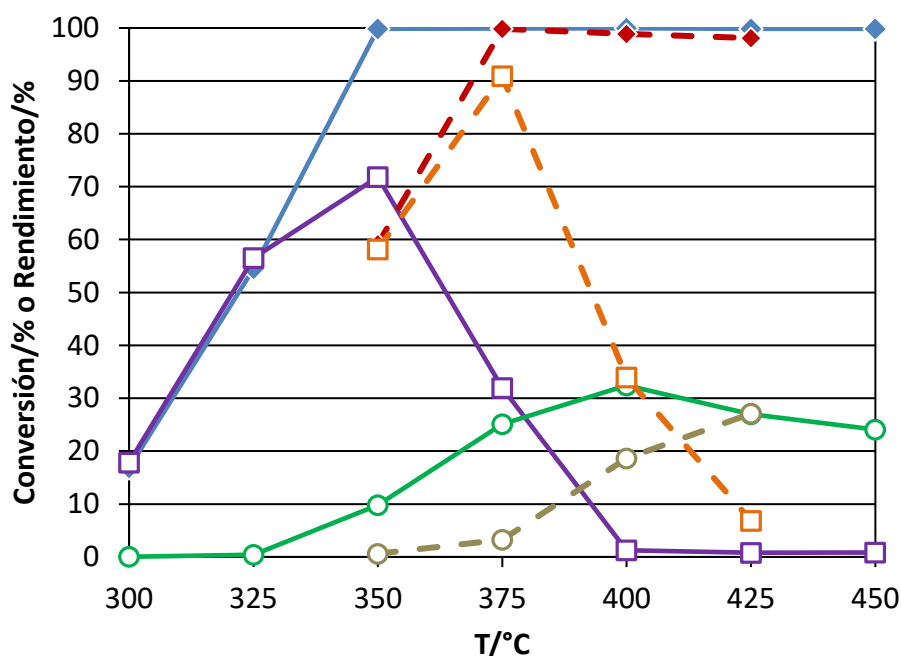


Figura 5.5. Transformación de ácido decanoico sobre TiO₂ de ChemPur (línea continua) y TiO₂ P25 de Evonik-Degussa (línea discontinua) en el intervalo de temperatura de 300 a 450 °C. ◆ conversión, □ rendimiento 10-nonadecanona, O rendimiento nonadeceno. Condiciones de reacción: 2.50 g de óxido de titanio, $WHSV = 3.17 \text{ h}^{-1}$, 50 mL min^{-1} de N₂.

Al observar con detenimiento las formas de los rendimientos a la 10-nonadecanona y al nonadeceno empleando el TiO₂ como catalizador (Figura 5.6) éstas parecen indicar que la cetona es un producto primario. Al aumentar la temperatura de reacción ésta se transforma en la olefina (producto secundario) tal y como se indica en la Ecuación 5.1. Con el objetivo de confirmar esta suposición se utilizó la 2-undecanona, una cetona comercial, como sustrato sometiénolo a 425 °C en las condiciones de reacción anteriores (empleando N₂ como gas portador). La correspondiente olefina (undeceno) fue observada durante un tiempo de reacción de unas 2.5 h (Figura 5.7) con un rendimiento del 25% aproximadamente. Sin embargo, la conversión de la cetona pasa de ser completa durante los primeros 60

min a caer al 90% al final de la reacción. Con este experimento se confirma que la olefina procede de la reducción de la cetona.

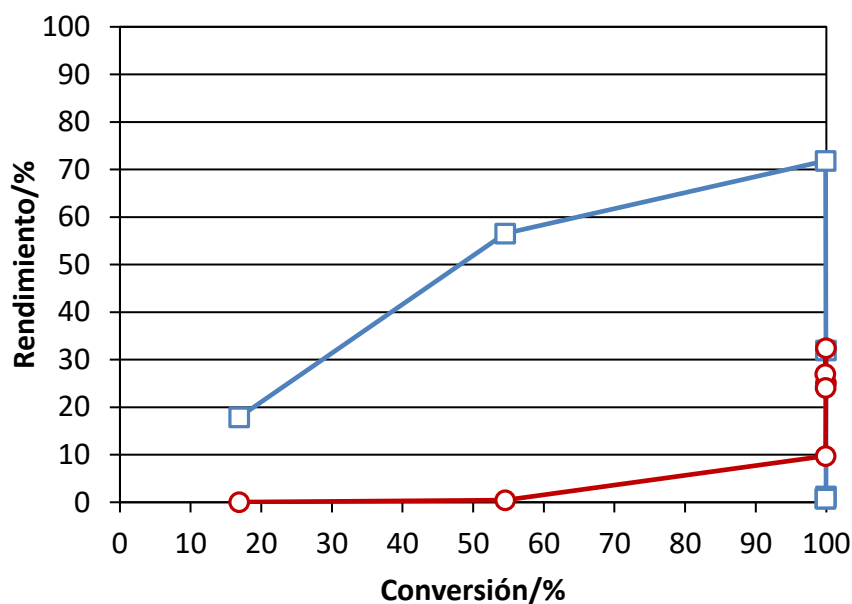


Figura 5.6. Rendimiento de 10-nonadecanona y nonadeceno frente a la conversión de ácido decanoico para la transformación del ácido sobre TiO_2 entre 300 a 450 °C (cf. Figura 5.4). □ 10-nonadecanona, ○ nonadeceno. Condiciones de reacción: 2.50 g de óxido de titanio (ChemPur), $WHSV = 3.17 \text{ h}^{-1}$, 7.92 g h^{-1} de alimentación, 50 mL min^{-1} de N_2 .

Con el objetivo de conocer la estabilidad de la olefina durante la reacción, el undeceno obtenido en el experimento anterior fue aislado del crudo de reacción por destilación con un 90% de pureza y reintroducido de nuevo al reactor en las mismas condiciones de reacción. La olefina mostró una conversión inferior al 2% a otros productos (craqueo de la molécula), pero sí se observó una isomerización del doble enlace. Por tanto, se puede concluir que la olefina es estable en las condiciones de reacción y que no se producen de manera importante reacciones

de hidrogenación del doble enlace, ni oligomerizaciones con formación de enlaces carbono-carbono.

A continuación se estudió la influencia que tiene el gas portador utilizando hidrógeno en lugar de nitrógeno para la transformación de la 2-undecanona sobre el TiO_2 . En ambos experimentos, empleando o bien N_2 o bien H_2 como gases de arrastre, se pasaron sobre 8.3 g de 2-undecanona por gramo de TiO_2 . Este cambio no tuvo impacto alguno en el rendimiento a la olefina (Figura 5.7), por ello se puede descartar que se estuviese produciendo H_2 mediante algún tipo de reacción y que el hidrógeno molecular actuase como fuente reductora de la 2-undecanona a la olefina. Es de suponer que el TiO_2 no es capaz de activar el H_2 , es decir, el hidrógeno molecular no se adsorbe sobre la superficie del catalizador ni se disocia, paso previo en cualquier hidrogenación empleando H_2 gas como reductor.

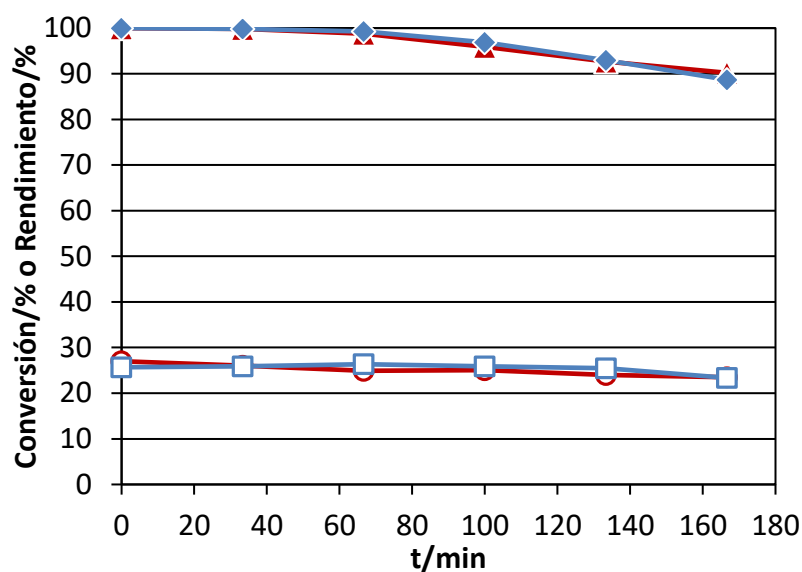


Figura 5.7. Transformación de 2-undecanona sobre TiO_2 bajo condiciones de cetonización a $425\text{ }^\circ\text{C}$. \blacklozenge conversión (N_2), \blacktriangle conversión (H_2), \square rendimiento undeceno (N_2), \circ rendimiento undeceno (H_2). Condiciones de reacción: 2.50 g de óxido de metal, $WHSV = 2.99\text{ h}^{-1}$, 7.47 g h^{-1} de alimentación, 50 mL min^{-1} de gas portador (N_2 o de H_2 según el caso).

En la Figura 5.8 se muestran el resto de productos obtenidos en la transformación de la 2-undecanona sobre TiO_2 empleando N_2 como gas portador. Se obtiene un rendimiento inferior al 10% de olefinas de menor peso molecular que el undeceno (de 6 a 10 carbonos), un 2% a la olefina con 12 carbonos y un rendimiento de más del 45% a productos de mayor peso molecular entre los que se incluyen hidrocarburos de diferente naturaleza y compuestos oxigenados.

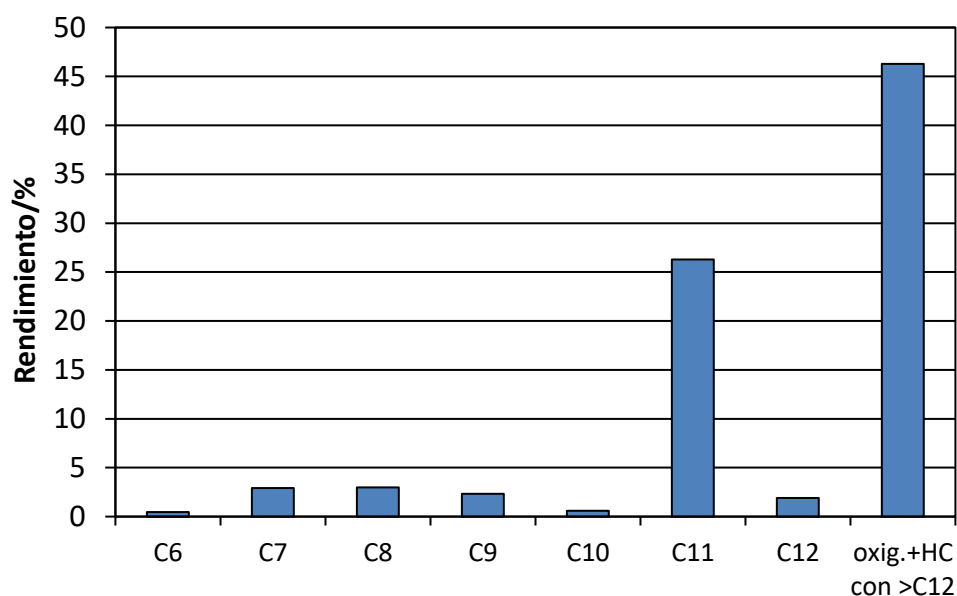


Figura 5.8. Composición del producto para la transformación de 2-undecanona. Las columnas de C_6 a C_{12} representan el rendimiento a olefinas de 6 a 12 átomos de carbono, la última columna es el rendimiento a hidrocarburos e hidrocarburos oxigenados con más de 12 átomos de carbono. Condiciones de reacción: $425\text{ }^\circ\text{C}$, 2.50 g de óxido de titanio (ChemPur), $WHSV = 2.99\text{ h}^{-1}$, 50 mL min^{-1} de N_2 .

Por todo lo anterior se puede concluir que el TiO_2 permite catalizar la reacción de descarboxilación cetónica. Se supone que a partir de cierta temperatura de reacción la cetona se desoxigena a la correspondiente olefina vía

deshidratación del alcohol (esta hipótesis no se ha confirmado experimentalmente en este trabajo). En la Figura 5.8 se muestra que durante la reacción se obtienen elevadas cantidades de sustancias con mayor peso molecular que la cetona principal, es decir, se forman compuestos con 12 o más carbonos. Esto es indicativo de que el TiO_2 cataliza reacciones de formación de enlaces C–C además de la descarboxilación cetónica. Como se ha descartado que las olefinas reaccionen produciendo otros compuestos, la única posibilidad es que la cetona reaccione y forme estos compuestos más pesados. Por otro lado, se desconoce la fuente reductora del proceso ya que el H_2 molecular se ha descartado. Este asunto es el próximo punto a tratar.

5.2.3 REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO CON TiO_2

En este apartado se trata de dilucidar la fuente reductora de la reacción. Volviendo al ácido decanoico como sustrato, se pasó el reactivo sobre el TiO_2 a 400 °C durante unos 340 min y se monitorizó la reacción (Figura 5.9). La conversión fue completa durante todo el período, inicialmente el rendimiento al nonadeceno fue superior al 30% pero con el paso del tiempo bajó ligeramente del 30%. Por el contrario, el rendimiento a la 10-nonadecanona pasó de ser prácticamente nulo al inicio a igualarse al de la olefina, mostrando un crecimiento más acelerado que el de la desaparición del nonadeceno. Después de unos 340 min de reacción el catalizador se calcinó *in situ* bajo una corriente de aire durante 2 horas a 450 °C y a continuación se volvió a pasar de nuevo el sustrato a 400 °C. La calcinación resultó poco efectiva, ya que no se consiguió recuperar la actividad inicial mostrada por el catalizador y las tendencias de los productos fueron las mismas. El rendimiento a la cetona sí que se disminuyó al principio de la segunda etapa (17%) respecto al final de la primera (25%) para ir incrementándose con el paso del tiempo hasta el 41% al final del segundo ciclo. El rendimiento al nonadeceno no se vio afectado por la calcinación del TiO_2 , siendo de 28% antes y después de la calcinación. Al finalizar el segundo ciclo el rendimiento a la olefina disminuyó hasta un 19%.

A lo largo de todo el experimento se pasaron más de 35 g de ácido decanoico por gramo de catalizador, obteniéndose más de 2 equivalentes de

olefina por mol de TiO_2 emplazado en el reactor. Con ello queda descartado que cambios en la superficie o en la masa (*bulk*) del catalizador sean el origen de la reducción. El titanio puede presentar estados de oxidación inferiores a +IV,^[15] pero con el experimento se descarta que el titanio estuviese como Ti^{2+} o Ti^{3+} y durante la reacción se oxidase a Ti^{4+} .

Se midió por análisis termogravimétrico la cantidad de coque en el catalizador resultando ser del 7.6% después del segundo ciclo. Aunque no se puede descartar cierta contribución del coque en la reducción, este valor es demasiado bajo para explicar todo el potencial reductor necesario para la obtención de toda la olefina a partir de la cetona.

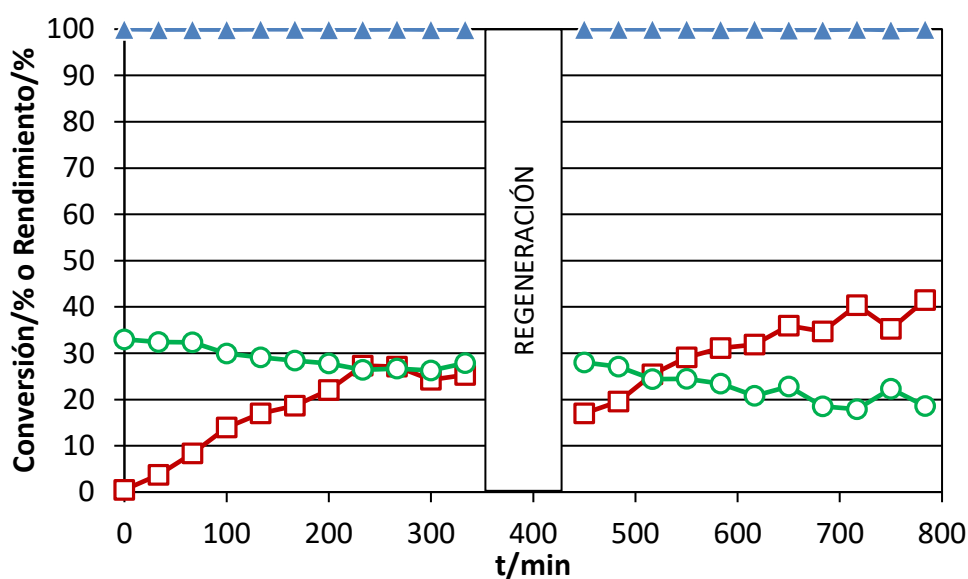
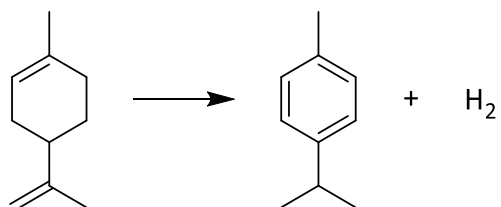


Figura 5.9. Evolución de la actividad catalítica con el tiempo para la transformación de ácido decanoico sobre TiO_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$. \blacktriangle conversión, \square rendimiento nonadeceno, \circ rendimiento 10-nonadecanona. Después de 340 min, el catalizador se reactivó por calcinación *in situ* (50 mL min^{-1} de aire, $450\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h) y la reacción se reanudó. Condiciones de reacción: 2.50 g de TiO_2 , $WHSV = 3.17\text{ h}^{-1}$, 50 mL min^{-1} de N_2 .

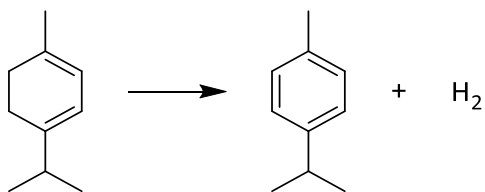
Descartada la hipótesis anterior de que parte del titanio estuviese como Ti^{3+} o Ti^{3+} oxidándose a Ti^{4+} durante la reacción y sabiendo que el coque formado sobre el catalizador es insuficiente para explicar la cantidad de olefina obtenida, queda la opción que el origen del poder reductor provenga de los productos secundarios que se forman. Se trataría de los compuestos con mayor peso molecular que la cetona, por ejemplo en el caso de la 2-undecanona como sustrato el rendimiento a estos compuestos fue de más del 45% (ver Figura 5.8). Resulta difícil identificar cada compuesto por separado, pero al analizar el producto por CG-EM se observa que un buen número de éstos son productos con anillos de seis carbonos, saturados, parcialmente saturados y aromáticos. Se especuló que la formación de dichos compuestos con anillos de 6 podrían ser una fuente reductora, transfiriendo hidrógeno a la cetona.

Con el objetivo de verificar dicha hipótesis se estudió las deshidrogenaciones sobre TiO_2 de algunas moléculas prueba en las condiciones de reacción. Se utilizaron como sustrato compuestos con un elevado potencial dador de hidrógeno como son el limoneno, el α -terpineno y el metilciclohexeno. Existe literatura reciente en la que se ha trabajado con TiO_2 como catalizador deshidrogenando limoneno a p-cimeno con un rendimiento del 90%.^[202] La actividad catalítica no solo depende de la naturaleza del catalizador, sino que existen otros factores como las propiedades y la cantidad de sitios activos del catalizador. Por ello, para asegurarse que se producen las reacciones de deshidrogenación con el TiO_2 que se está empleado en el trabajo se consideró adecuado reproducir las reacciones mencionadas en las mismas condiciones de reacción utilizadas hasta el momento.

Las reacciones empleando el limoneno (Ecuación 5.2) y el α -terpineno (Ecuación 5.3) fueron realizadas obteniéndose rendimientos al p-cimeno del 65% y del 68% respectivamente (Tabla 5.1). Además, se observaron otros productos procedentes también de la deshidrogenación como isómeros del p-cimeno, posiblemente debido a reacciones de isomerización producidas por los centros ácidos Lewis del catalizador.



Ecuación 5.2. Deshidrogenación de limoneno a p-cimeno.



Ecuación 5.3. Deshidrogenación de α -terpineno a p-cimeno.

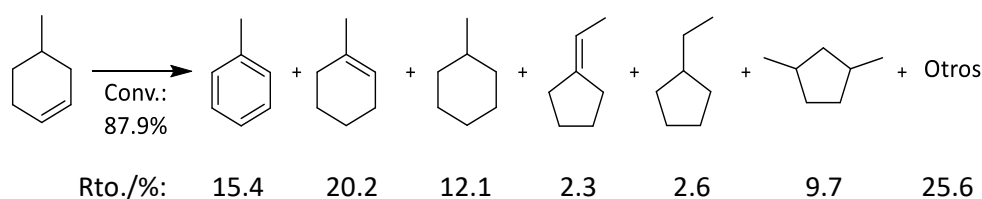
Tabla 5.1. Deshidrogenaciones de limoneno y α -terpineno sobre TiO_2 a 425 °C.

Sustrato	Conversión/%	Rendimiento a los productos		
		p-cimeno/%	Isóm. p-cimeno ^a /%	otros ^b /%
Limoneno	>99	65	3	24
α -Terpineno	>99	68	6	19

^a isómeros de p-cimeno, como por ejemplo tetrametilbenceno, etildimetilbenceno, etc. ^b La cantidad que falta hasta 100 es causada por las pérdidas debidas a la operación a pequeña escala.

Una tercera molécula fue probada sobre el TiO_2 , el 4-metil-1-ciclohexeno, con la diferencia respecto a las dos anteriores en que posee un solo doble enlace y es menos propensa a la aromatización (Ecuación 5.4). Se obtuvo un 15% de

rendimiento al tolueno (doble deshidrogenación del reactivo), 12% al metilciclohexano (hidrogenación) y un 20% al 1-metil-1-ciclohexeno (isomerización). Además, se observa una contracción del anillo de 6 carbonos a uno de cinco.

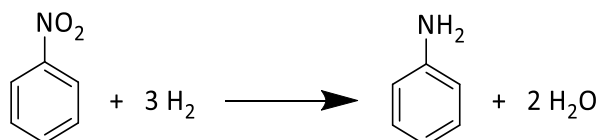


Ecuación 5.4. Transformación del 4-metil-1-ciclohexeno sobre el TiO_2 a $425\text{ }^\circ\text{C}$.

En el caso del 4-metil-1-ciclohexeno el rendimiento a la deshidrogenación es bajo. A pesar de ello, los experimentos con las tres moléculas test demuestran que, en las condiciones de reacción, el catalizador de TiO_2 presenta actividad hidrogenante y deshidrogenante en ausencia de metales hidrogenantes (Cu, Ni, Pd, etc.). Empleando diversos tipos de moléculas test se pone de manifiesto que el catalizador no siempre posee la misma eficacia en la deshidrogenación sino que ésta depende del sustrato. Al pasar los terpenos, éstos se deshidrogenan con facilidad mientras que con el metilciclohexeno solo hay un rendimiento del 15% al tolueno. Éste hecho explica que cuando se utilizó por ejemplo la 2-undecanona como sustrato no solo se obtuviesen compuestos cíclicos aromáticos, sino que también se observaron compuestos con anillos de seis carbonos, saturados y parcialmente saturados. Aunque no se estudió el efecto del tiempo de residencia, quizás mayores tiempos de reacción hubiese implicado que la cantidad de compuestos con anillos aromáticos aumentase a cuenta de los anillos de 6 carbonos con uno o dos dobles enlaces.

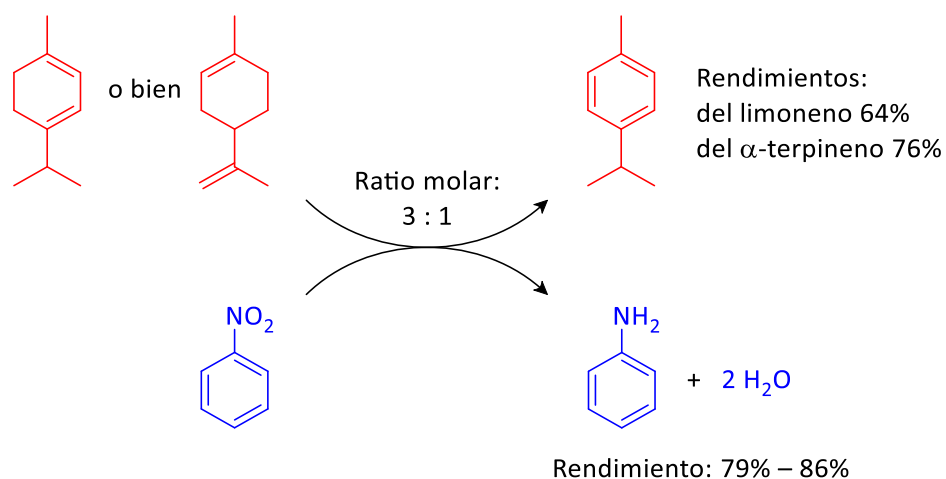
A continuación se estudió la transferencia de hidrógeno de una molécula dadora a una molécula aceptora en presencia de TiO_2 . Se seleccionó el nitrobenzeno como compuesto aceptor de hidrógeno porque éste se hidrogena

fácilmente a anilina generando además dos moléculas de agua y consumiendo tres equivalentes de H₂ por molécula de nitrobenzono (ver Ecuación 5.5).



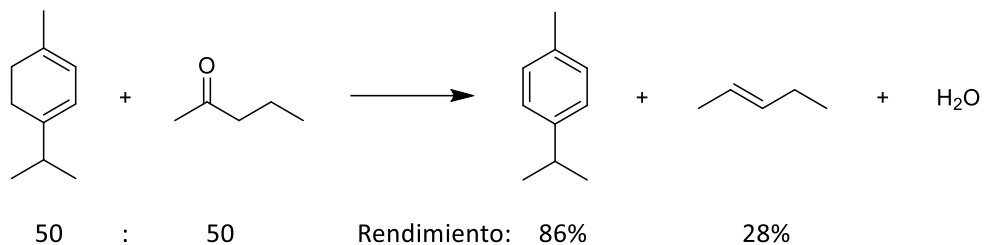
Ecuación 5.5. Hidrogenación de nitrobenzono a anilina empleando hidrógeno molecular (H₂) como agente reductor.

En el presente caso, para la reacción de hidrogenación de nitrobenzono se necesitan 3 moléculas de monoterpeno para hidrogenar una molécula de nitrobenzono debido a que cada molécula de terpeno libera dos átomos de hidrógeno. Se pasó a través del reactor una mezcla de limoneno con nitrobenzono y de α -terpineno con nitrobenzono (Esquema 5.1) con relaciones molares de 3 a 1, evitando un exceso estequiométrico de cualquiera de los dos reactivos para la reacción deseada. En ambos casos la transferencia de hidrógeno del monoterpeno al nitrobenzono fue exitosa. En ambas reacciones las conversiones de los monoterpenos y del nitrobenzono fueron completas. Se observaron rendimientos a la anilina de entre el 79 al 86 %, con una mínima pérdida de hidrógeno. Comparando estos resultados con los anteriores en los que se emplea solo el terpeno y el hidrógeno que se libera como producto, el rendimiento al p-cimeno fue idéntico en el caso del limoneno (64%), pero ligeramente superior en el caso del α -terpineno (76% frente al 68%).

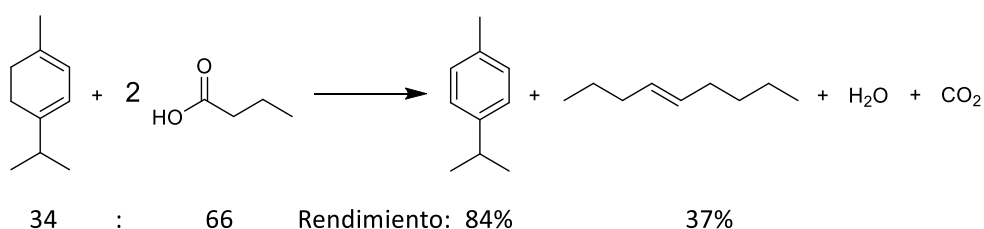


Esquema 5.1. Transferencia de hidrógeno del limoneno o del α -terpineno al nitrobenzeno catalizado por TiO₂ a 425 °C.

Una vez demostrada la transferencia de hidrógeno con TiO₂ a elevadas temperaturas entre una molécula dadora y otra aceptora el siguiente paso fue estudiar si se mejora el rendimiento a la olefina a partir de una cetona incorporando un buen dador de hidrógeno. Para ello, en un experimento se utilizó una cetona de tamaño relativamente pequeño como es la 2-pentanona mezclado con α -terpineno (Ecuación 5.6). En otro experimento se testó una mezcla de ácido pentanoico con α -terpineno (Ecuación 5.7), en este caso el ácido pentanoico debía de reaccionar previamente formando 5-nonanona ajustando las cantidades de ácido para que hubiese una relación estequiométrica de 1 : 1 entre el α -terpineno y la 5-nonanona (formada como producto primario). En ambas reacciones se observó un incremento del rendimiento al p-cimeno, pasando del 68% (Tabla 5.1) al 84 – 86%. Sin embargo, el rendimiento a la olefina no mejoró sustancialmente quedándose en un 28% en el caso de la 2-pentanona y en un 37% en el del ácido pentanoico.



Ecuación 5.6. Reacción de α -terpineno y 2-pentanona sobre TiO_2 a 425 °C.



Ecuación 5.7. Reacción de α -terpineno y ácido pentanoico sobre TiO_2 a 425 °C.

En este apartado se ha demostrado que en las condiciones de reacción es factible la transferencia de hidrógeno entre moléculas, siendo el camino más probable la cetona que se hidrogena al alcohol para luego deshidratarse a la olefina. Pero sigue faltando la molécula reductora capaz de proporcionar suficiente potencial reductor. La clave quizás esté en las moléculas de mayor peso molecular que la cetona primaria (ver Figura 5.8) que se forman en la reacción en cantidades significativas. Estas moléculas pueden estar relacionadas con condensaciones aldólicas de la cetona ya que el TiO_2 puede catalizar este tipo de reacciones.

5.2.4 EL IMPACTO DE LAS REACCIONES DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA

En la literatura está documentada la catálisis de reacciones de condensación aldólica de acetaldehído y acetona usando como catalizador TiO_2 a

temperaturas de hasta 250 °C.^[203-205] Es por ello que esta reacción debe ser considerada en el estudio al ser el producto primario de la descarboxilación cetónica una cetona y, ésta es susceptible a la condensación aldólica en las condiciones de reacción. Así que la condensación aldólica de la cetona junto a reacciones secundarias a altas temperaturas (como las isomerizaciones de esqueleto ya observadas en la transformación de 4-metil-1-ciclohexeno, Ecuación 5.4) hacen que se obtenga una mezcla compleja de productos.

Se ha querido estudiar la formación de los compuestos que se producen a partir de la cetona. Se ha utilizado una cetona de con pocos carbonos como es la 2-pentanona con el objetivo de poder identificar y caracterizar mejor los productos obtenidos por cromatografía gaseosa. Para ello se pasó la 2-pentanona sobre el lecho de TiO₂ a 425 °C y diferentes velocidades espaciales (Figura 5.10) con el objetivo de estudiar la variación de los diferentes productos formados con la conversión del sustrato. El producto de condensación aldólica entre dos 2-pentanonas (una cetona-C₁₀ insaturada, Esquema 5.2) se obtiene con un rendimiento de casi 10% a conversión de un 30% aproximadamente, mientras que baja por debajo del 3% a conversiones del 65%. Este descenso del rendimiento al condensado aldólico con el aumento de la conversión apoya la teoría que el producto de condensación es un producto primario “inestable”, que reacciona posteriormente a otros compuestos. Este efecto se ve incrementado conforme mayor es el tiempo de contacto. Una de las reacciones que puede suceder es una segunda condensación aldólica de la cetona-C₁₀ insaturada con la 2-pentanona formándose cetonas insaturadas de 15 carbonos. Por otro lado, en el producto hay una cierta cantidad de cetona-C₁₀ saturada, corroborando la transferencia de hidrógeno en este caso a la cetona α,β -insaturada procedente de la condensación aldólica. Como producto también se observan cetonas de menos de 10 carbonos, en concreto de 8 carbonos o menos que pueden explicarse debido a la transposición de McLafferty (Esquema 3.13). Además, todas las cetonas saturadas de 8 carbonos o menos pueden desoxigenarse como en el caso inicial obteniéndose las olefinas correspondientes.

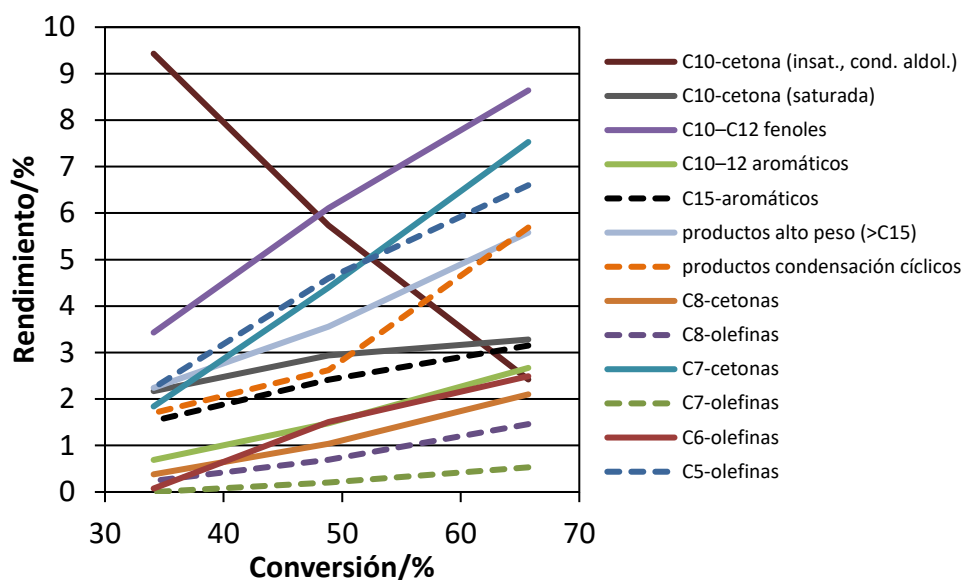
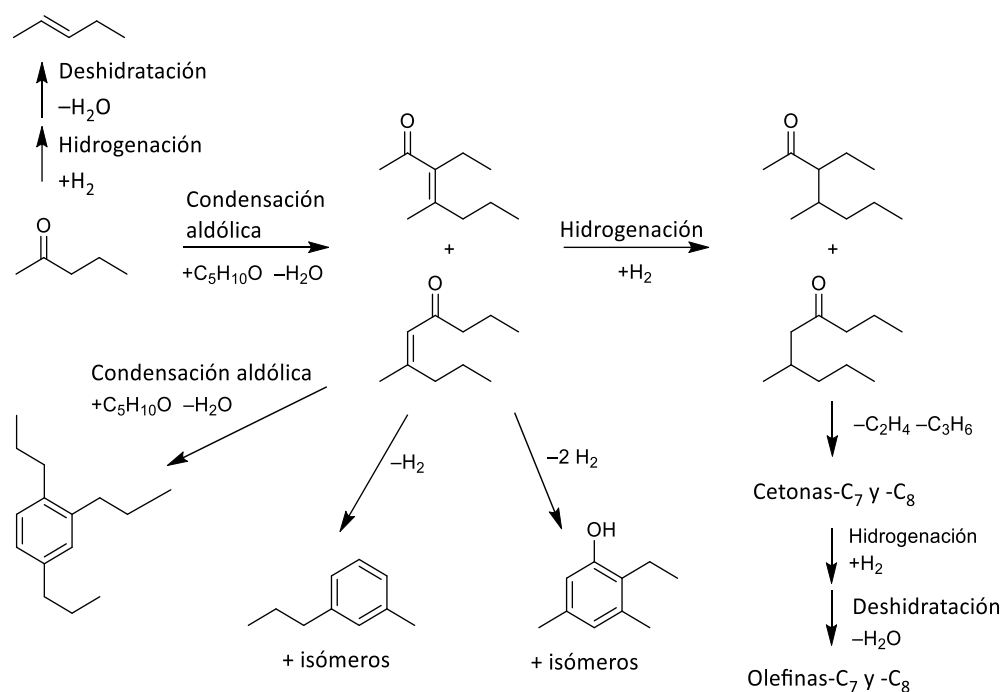


Figura 5.10. Rendimiento frente a conversión para la transformación de 2-pentanona sobre TiO_2 a $425\text{ }^\circ\text{C}$ con una $WHSV$ de 14.6 a 145 h^{-1} .

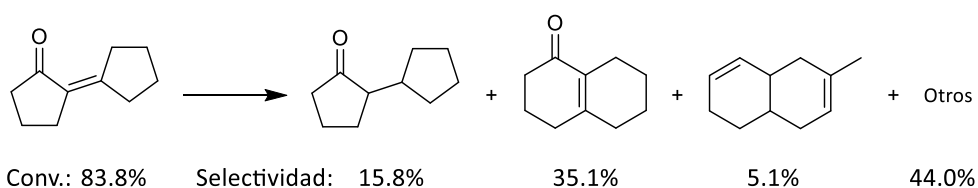
Los compuestos aromáticos fenólicos y no fenólicos detectados (Figura 5.10) como productos deben ser los compuestos dadores de hidrógenos en la reacción. En el Esquema 5.2 se muestra una propuesta para la formación de estos compuestos. Dos moléculas de 2-pentanona reaccionan por condensación aldólica obteniéndose una cetona α,β -insaturada. A continuación esta cetona α,β -insaturada cicla intramolecularmente y se deshidrogena formando dichos compuestos aromáticos fenólicos y no fenólicos. En este proceso se liberan un equivalente de H_2 por molécula aromática no fenólica y dos equivalentes de H_2 por molécula fenólica que inmediatamente serían empleadas en la reducción de los otros compuestos. Sin embargo, hay que contemplar la posibilidad que no todos los compuestos aromáticos se formen vía deshidrogenación. Los productos de doble condensación aldólica pueden ciclar y deshidratarse, formando los compuestos aromáticos de 15 carbonos ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$) detectados sin generar hidrógeno disponible para la reducción de otros compuestos.



Esquema 5.2. Caminos de reacción propuestos para la formación de los productos observados para la reacción de 2-pentanona en TiO_2 . Los rendimientos se muestran en la Figura 5.10.

Otra fuente de hidrógeno puede provenir de moléculas con pequeños anillos alifáticos que se reordenan y expanden su anillo (se observa una reacción similar con el 4-metil-1-ciclohexeno). Se utilizó el condensado aldólico de la ciclopentanona (la 2-ciclopentiliden-1-ciclopentanona) como sustrato y se pasó sobre el lecho de TiO_2 a $425\text{ }^\circ\text{C}$ (Ecuación 5.8). La conversión del sustrato es de casi un 85%, obteniéndose multitud de compuestos. Como producto principal, con una selectividad del 35%, se obtiene la 5,6,7,8-tetrahidro-1-tetralona, proveniente de la reordenación de la molécula sustrato, pasando de anillos de cinco carbonos a otros de seis carbonos. Ésta molécula tiene la posibilidad de aromatizar generando hidrógeno. Entre los productos principales destaca la 2-ciclopentil-1-ciclopentanona con una selectividad de casi el 16%. Ésta cetona proviene de la

reducción del enlace C=C del sustrato, confirmando que se producen reacciones redox. Además, se obtiene multitud de otros compuestos que, aunque minoritarios, suponen la mitad de los productos de reacción quedando patente la complejidad del estudio de la reactividad del TiO₂.



Ecuación 5.8. Reacción de 2-ciclopentilidenociclopentanona sobre TiO₂ a 425 °C.

De los resultados anteriores se comprueba que se producen reacciones sobre la superficie del TiO₂ en las que la condensación aldólica de la cetona primaria conduce a la formación de cetonas α,β -insaturadas. Ésta cetonas α,β -insaturadas se perfilan como los compuestos dadores de hidrógeno ya que reaccionan, ciclándose y deshidrogenándose. Se identificaron productos provenientes de estas cetonas α,β -insaturadas por dicho mecanismo como son los compuestos aromáticos y fenoles con 10 átomos de carbono. Así pues, esos grupos de productos aportan, en parte, hidrógeno necesario para la reducción de la cetona. La cetona primaria formada por descarboxilación cetónica de ácidos carboxílicos capta este hidrógeno y a través de una cascada de reacciones de hidrogenación y deshidratación se forman las olefinas observadas.

5.2.5 VENTAJAS PARA LA CETONIZACIÓN SOBRE TiO₂ FRENTE AL ZrO₂ PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES

El potencial que demuestra el TiO₂ en la formación de enlaces carbono-carbono resulta interesante para ser aprovechado en aumentar el peso molecular de moléculas pequeñas provenientes de la biomasa. Como se ha visto en el

apartado 3.5, el ácido pentanoico se puede transformar en un combustible líquido mediante un doble lecho catalítico que combina el uso de ZrO_2 para la descarboxilación cetónica del ácido con el catalizador de $2\%Pt/Al_2O_3$ para la hidrodeshidrogenación.

En este caso se utilizó TiO_2 en lugar de ZrO_2 en el primer lecho como catalizador de la reacción de descarboxilación cetónica del ácido pentanoico. Se tuvo como objetivo evaluar el impacto de la actividad a la condensación aldólica que presenta el TiO_2 .

Comparando las curvas de destilación simulada del producto obtenido empleando solo TiO_2 o empleando el doble lecho de $TiO_2 + Pt/Al_2O_3$ (Figura 5.11) no se aprecian mayores diferencias, aunque sí un pequeño aumento de la fracción diésel en el caso del catalizador con Pt soportado.

En la Figura 5.12 se muestra la comparación de la destilación simulada de los productos obtenidos utilizando TiO_2 y ZrO_2 como catalizadores en el primer lecho y de Pt/Al_2O_3 en el segundo lecho. Se observan claras diferencias entre los dos productos atribuibles a la diferente actividad catalítica de los catalizadores. La cantidad de diésel obtenida para el catalizador de TiO_2 es aproximadamente el doble respecto al ZrO_2 . Pero, por otro lado, también se obtiene más gasolina, indicativo que la fragmentación de los precursores quizás debido a la mayor ramificación de éstos.

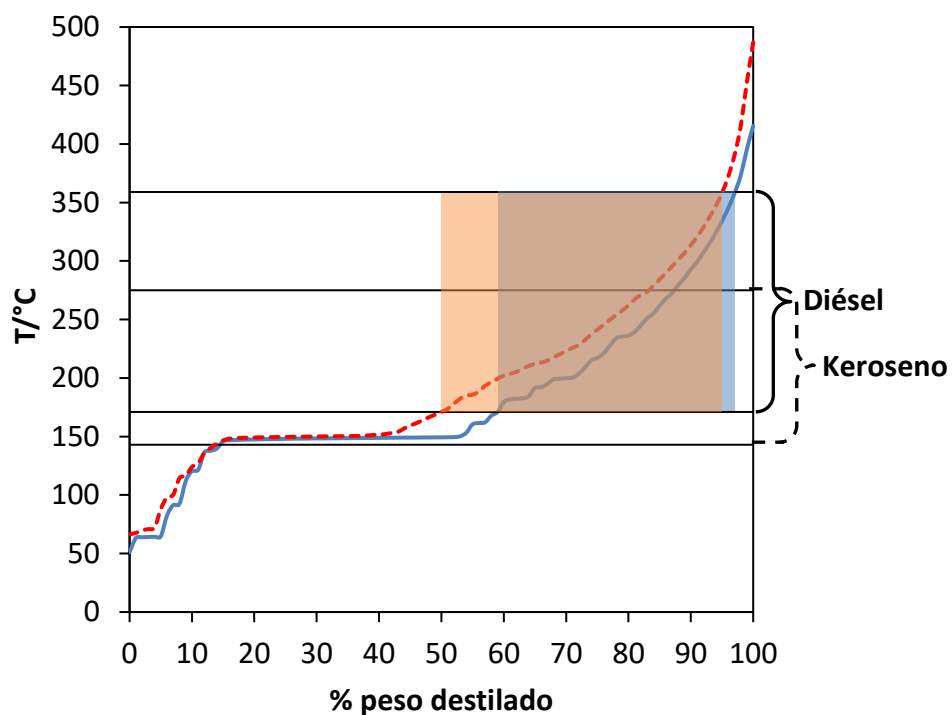


Figura 5.11. Destilación simulada de la mezcla de productos después de la reacción del ácido pentanoico con TiO₂ ChemPur (línea discontinua) y de la mezcla de producto de la reacción en el doble lecho de TiO₂ + Pt/Al₂O₃ en atmósfera de hidrógeno (línea continua). Se han sombreado las fracciones que corresponde al diésel para el TiO₂ en naranja y para el TiO₂ + Pt/Al₂O₃ en azul. Condiciones de reacción: 2.50 g de TiO₂ (ambos casos) y 1.5 g de 2% Pt/Al₂O₃, 8.37 g h⁻¹ de alimentación, *WHSV* = 3.35 h⁻¹ (con respecto al TiO₂), 400 °C, 100 mL min⁻¹ del gas de arrastre.

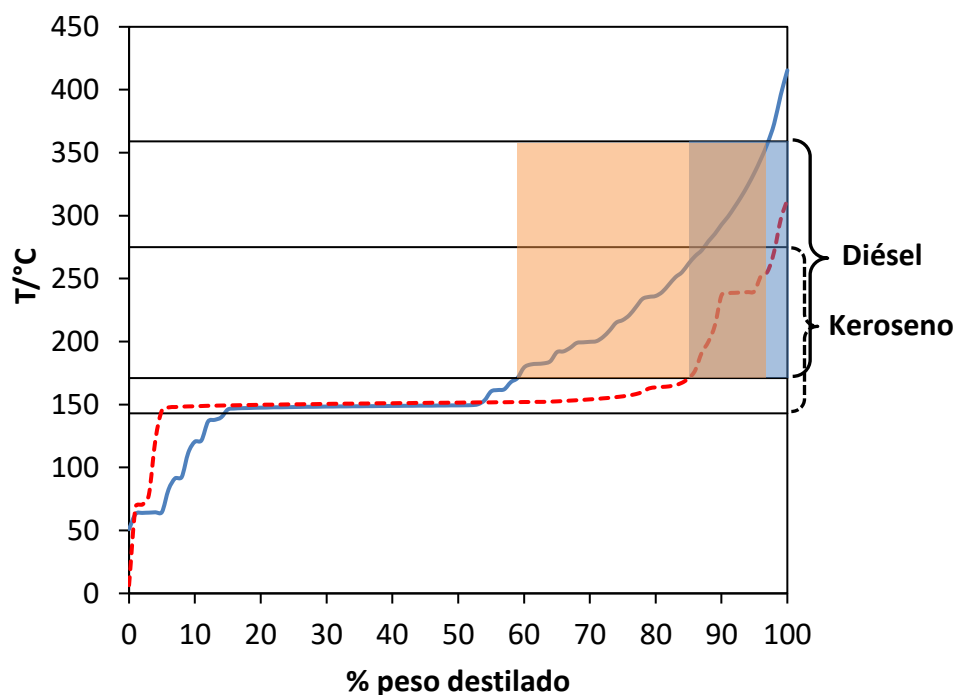


Figura 5.12. Destilación simulada de los productos obtenidos en las reacciones de pentanoico sobre TiO_2 (línea continua) y ZrO_2 (línea discontinua) seguido de la hidrogenación a 400 °C y 40 bar de H_2 sobre $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Las líneas horizontales indican los límites de temperatura de los rangos de temperatura de ebullición del keroseno (de 150 a 275 °C) y del diésel (171 hasta 359 °C). Se han sombreado las fracciones que corresponde al diésel para el $\text{TiO}_2 + \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en naranja y para el $\text{ZrO}_2 + \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en azul. Condiciones de reacción: 2.50 g del óxido de metal y 1.5 g de $2\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ empleados como catalizadores, $WHSV = 3.35\text{ h}^{-1}$ con respecto al TiO_2 o ZrO_2 , 400 °C y 100 mL min^{-1} de H_2 para el TiO_2 y 470 mL min^{-1} para el ZrO_2 .

En la Figura 5.13 se muestran claramente las diferencias entre los dos sistemas catalíticos ($\text{TiO}_2 + \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2 + \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) siendo más favorable el TiO_2 para los combustibles líquidos de mayor peso molecular. Usando $\text{ZrO}_2 + \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ la mezcla de producto obtenida estuvo compuesta mayoritariamente por alcanos (en

los que destaca con un 75% aproximadamente el nonano) y el resto alcanos ligeramente ramificados. Empleando $\text{TiO}_2 + \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se obtiene una distribución diferente de productos. Los alcanos y cicloalcanos suponen un 90%, entre un 5 y un 10% de compuestos son aromáticos y hasta un 5% compuestos oxigenados (Figura 5.14). La obtención de cicloalcanos y de aromáticos debido a la diferente actividad catalítica del TiO_2 respecto al ZrO_2 supone otra diferencia reseñable además del ya comentado aumento del peso molecular de los productos.

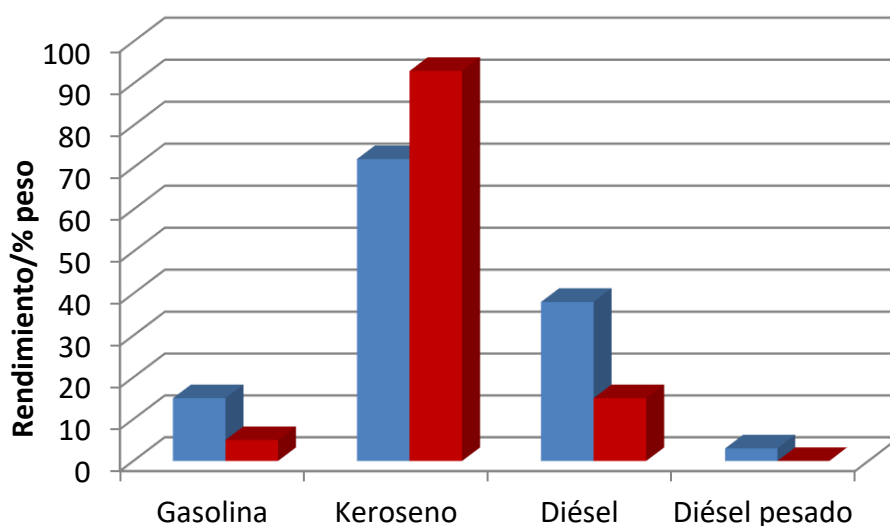


Figura 5.13. Rendimientos a las diferentes fracciones de combustibles cuando se combina TiO_2 (azul) o ZrO_2 (rojo) con un tratamiento posterior de hidrodesoxigenación ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador). Para las fracciones de queroseno y diésel se indican los valores máximos que se pueden obtener, aunque el rendimiento no puede lograrse al mismo tiempo.

Tal y como se observó en el caso de la 2-undecanona y del ácido decanoico, al hacerlos reaccionar durante un tiempo prolongado (Figura 5.7 y Figura 5.9). Estudiando la evolución con el tiempo del doble lecho $\text{TiO}_2 + \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observa

una reducción de los compuestos aromáticos provenientes de las reacciones que experimenta la 5-nonanona, mientras que sube ligeramente la de alcanos y cicloalcanos y la de oxigenados se mantiene constante.

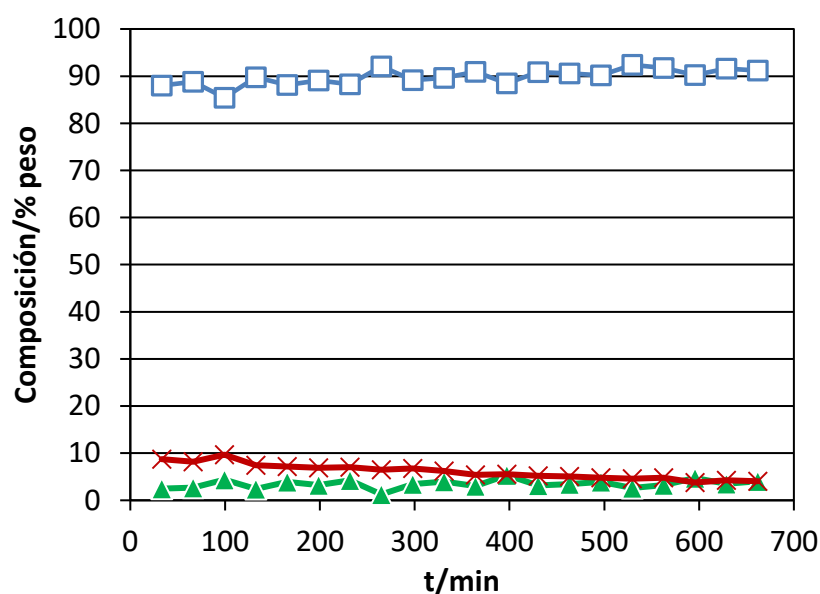


Figura 5.14. Composición del producto líquido cuando el ácido pentanoico fue tratado en un doble lecho de $\text{TiO}_2 + \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y 40 bar de H_2 . □ alcanos y cicloalcanos, × aromáticos, ▲ oxigenados.

5.3 CONCLUSIONES

Se estudió la actividad catalítica del TiO_2 que fue comparada con la del ZrO_2 en la reacción de descarboxilación cetónica de ácidos carboxílicos lineales. A menores temperaturas, el TiO_2 presenta una mayor actividad catalítica a la reacción de descarboxilación cetónica que el ZrO_2 . Sin embargo, a pesar de la mayor

actividad catalítica del TiO₂, con éste no se alcanza el rendimiento máximo a la cetona que se consigue con el ZrO₂. A 350 °C el TiO₂ alcanza su máximo rendimiento a la cetona con un valor del 72%, mientras que el mayor rendimiento para el ZrO₂ es del 95% a 400 °C. Se demostró que a temperaturas de reacción de 350 °C o mayores, el TiO₂ cataliza una serie de reacciones que ocurren en cascada (condensaciones, reducciones y deshidrataciones), mientras que el ZrO₂ incrementa la conversión manteniendo la selectividad. Así pues, como consecuencia de estas reacciones con el TiO₂ se observa la presencia de la olefina con $2 \cdot n - 1$ carbonos cuando se emplea un ácido carboxílico con n carbonos como sustrato. Esta olefina no se observa cuando se emplea ZrO₂.

Se corroboró que el TiO₂ es capaz de catalizar reacciones de transferencia de hidrógeno empleando varias moléculas test. Sin embargo, el uso de hidrógeno molecular (H₂) como gas portador no tuvo ningún tipo de impacto sobre las reacciones estudiadas. Se investigó el origen del poder reductor en las reacciones. Para ello se empleó un ácido carboxílico o una cetona como reactivo junto con nitrobenzono produciéndose reacciones de deshidrogenación–transferencia de hidrógeno. Se demostró que la condensación aldólica de las cetonas jugó un papel importante en este proceso porque supuestamente a partir del condensado se formaron compuestos aromáticos por ciclación y posterior deshidrogenación. Se consideró que el coque formado sobre el catalizador también contribuye a la producción del hidrógeno necesario para las reducciones, aunque solamente para una parte minoritaria.

Se observó que las reacciones de formación de enlaces C–C que cataliza el TiO₂ pueden resultar ventajosas para la producción de bio-carburantes. Al aumentar el peso molecular de los sustratos procedentes de la biomasa se lograron mezclas de productos de mayor peso, en comparación con el ZrO₂, después de las hidrodesoxigenaciones, mejorando el rendimiento a la fracción diésel.

CAPÍTULO 6

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

6. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se va a describir todo aquello relacionado con los procedimientos experimentales. Se enumeran y explican brevemente las técnicas de caracterización y análisis empleadas a lo largo del trabajo. Se definen los balances de materia y los descriptores utilizados. Se describen los diferentes sistemas experimentales a los que se ha recurrido para ejecutar las reacciones químicas. Se detallan las sustancias, catalizadores y soportes de catalizadores comerciales empleados. Se explican los procedimientos experimentales para llevar a cabo las diferentes reacciones químicas así como las reacciones que tienen como fin la síntesis de alguna sustancia específica. Finalmente se explican las preparaciones de los catalizadores empleados para catalizar las reacciones.

6.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS

Una parte fundamental del trabajo es el análisis de los compuestos y los productos obtenidos así como la caracterización de los catalizadores que se usan en las diferentes reacciones químicas. En este apartado se especifican las técnicas que se han usado y se detallan algunos aspectos de éstas.

6.1.1 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS Y PRODUCTOS

Es imprescindible la caracterización y cuantificación de los compuestos químicos y de los productos obtenidos en el trabajo. Para ello se han utilizado básicamente técnicas de cromatografía y espectroscopia *off-line*: se tomaron los crudos producto de las reacciones y se analizaron en un cromatógrafo (acoplado a

un FID o a un espectrómetro de masas) no conectado de forma directa al sistema de reacción.

6.1.1.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía de gases (CG) fue la principal técnica analítica para el seguimiento de las reacciones químicas. Se trata de una técnica cromatográfica en la que la fase móvil es un gas inerte que transporta los analitos a través de la columna. La muestra no termolábil se inyecta mediante una microjeringa en una cámara de vaporización donde se volatiliza si está en fase líquida y luego pasa a la columna. Se suele utilizar el inyector con un divisor de flujo (*split*) para introducir una menor cantidad de analitos y mejorar el análisis. La columna contiene en su interior la fase estacionaria que interacciona con los analitos mediante un proceso de adsorción, permitiendo la separación de las diferentes especies de la muestra en función de su tiempo de retención, y a su vez y con ciertas limitaciones también permite su caracterización. Las columnas empleadas fueron capilares que son tubos de sílice fundida de pequeño diámetro que tienen la fase estacionaria recubriendo su superficie interna. La columna se sitúa en el interior de un horno con el fin de controlar su temperatura para una adecuada separación de los diferentes analitos de una muestra y eluir completamente toda la muestra. Posteriormente los analitos ya separados pasan a un detector donde se convierten en una señal medible.

Se ha utilizado un cromatógrafo *Agilent 7890A* provisto de inyección automatizada (*autosampler*), con una columna *HP-5* (30 m x 0.320 mm x 0.25 μm) y detector de ionización de llama (FID).

Para el análisis de la muestra sólida o líquida, se introduce en un vial una cantidad conocida de ella y se le añade una cantidad conocida de una sustancia patrón que ni interaccione con ella ni que solape su señal (p. ej. decano, dodecano o naftaleno). A continuación se añade un disolvente que diluya y homogenice bien la muestra y el patrón. Los disolventes más empleados han sido iso-propanol, tolueno y diclorometano.

6.1.1.2 CROMATOGRAFÍA DE GASES DE INYECCIÓN EN COLUMNA (ON-COLUMN)

La cromatografía de gases de inyección en columna (también conocida por su nombre en inglés como *on-column*) en una variación de la CG en la que se deposita la muestra a analizar directamente en el interior de la columna sin volatilizarla y prácticamente sin efectos de discriminación de los componentes de la mezcla durante la inyección. Para una adecuada inyección, la columna se mantiene por debajo de la temperatura de ebullición del compuesto más volátil de la muestra (normalmente el disolvente) y una vez se ha introducido la muestra, se aumenta la temperatura para su elución. Es una técnica adecuada para sustancias poco volátiles con elevados puntos de ebullición (p. ej. aceites, biodiéselos, ceras, etc.).

El aparato empleado ha sido un *Varian CP-3800* con una columna *Varian's GC Column Selected Biodiesel for Glycerids* (10 m x 0.320 mm x 0.10 μm) y equipado con detector FID.

6.1.1.3 CROMATOGRAFÍA DE GASES EN DOS DIMENSIONES

La cromatografía de gases en dos dimensiones o bidimensional (CGxCG) consiste en la combinación de dos columnas cromatográficas con diferentes características (diferentes polaridades, longitudes, etc.). Entre las dos columnas hay un modulador que recoge pequeñas fracciones de muestra que salen de la primera columna y lo transfiere rápidamente a la segunda columna. Con ello se consigue separar productos en dos dimensiones atendiendo a las diferentes propiedades de los analitos.

El equipo utilizado para cromatografía en dos dimensiones ha sido un *Agilent 7890* equipado con una columna *HP-INNOWAX* (30 m x 0.250 mm x 0.25 μm) seguido de una columna *DB-5* (5 m x 0.250 mm x 0.25 μm). El sistema está acoplado a dos detectores, un detector FID de rápida detección y un detector selectivo de masas *Agilent Technologies 5977 A*.

Para el tratamiento de los datos y para la elaboración de cromatogramas bidimensionales se utilizó el software *GC Image* versión 2.4b2.

6.1.1.4 CROMATOGRAFÍA RÁPIDA DE GASES DE REFINERÍA

La cromatografía rápida de gases de refinería (*Rapid Refinery Gas Analyzer*, RRGGA) es una técnica cromatográfica empleada para el análisis rápido de muestras gaseosas de los llamados gases de refinería (hidrocarburos de bajo peso molecular, gases inertes y H₂S). La muestra se inyecta por medio de un sistema de válvulas rotatorias de 6 vías provisto de varios bucles (*loops*). El sistema se subdivide en tres canales donde se separan y analizan los diferentes componentes de la muestra.

Los gases no condensables se analizaron en un cromatógrafo de gases *Varian 450-GC* equipado con tres canales (columna más detector). El análisis de hidrógeno y helio fue realizado en una columna *Ultimetal Molsieve 5 Å 80 / 100 Mesh* (1.5 m x 1/16" x 1 mm) conectado a un detector de conductividad térmica (TCD). Para el análisis de CO, CO₂, N₂, O₂ metano, etano y etileno se utilizó una columna *Molsieve 13X 80 / 100 Mesh* (1.2 m x 1/16" x 1 mm) también conectada a un TCD. Los hidrocarburos se separaron en una columna *Select Al₂O₃ MAPD* (25 m x 0.32 mm x 5 µm) y fueron analizados en un detector FID.

6.1.1.5 DESTILACIÓN SIMULADA

La destilación simulada es un método de análisis cromatográfico de gases diseñado para el control y monitoreo en los procesos de refino de petróleo. La técnica permite la determinación para una muestra de la distribución de los puntos de ebullición y de los puntos de corte de los diferentes productos del petróleo mediante el uso de patrones. La muestra se analiza por CG en una columna no polar que separa los hidrocarburos según sus puntos de ebullición.

Los análisis fueron realizados en un cromatógrafo *Bruker 450-GC* con una columna *Agilent J&W GC Columns CP-SimDist* (10 m x 0.53 mm x 2.65 μm). Se utilizó la metodología propuesta en las normas ASTM D2887 y *Extended 2887*.

6.1.1.6 CROMATOGRAFÍA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) permite la separación los diferentes compuestos mediante cromatografía y el análisis mediante un detector espectrométrico de masas. La espectrometría de masas es una técnica analítica basada en la ionización de las moléculas y el análisis de los fragmentos resultantes en función de su relación masa/carga, produciéndose un patrón específico para cada compuesto orgánico. Ello permite identificar y caracterizar sustancias.

Los análisis de CG-EM se realizaron en un aparato *Agilent 6890N* con una columna *HP-5* (30 m x 0.320 mm x 0.25 μm) acoplado a un detector selectivo de masas *Agilent Technologies 5973 Network*.

6.1.1.7 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica utilizada para la determinación estructural de moléculas. Se basa en el desdoblamiento de los niveles energéticos de los núcleos atómicos con espín distinto a cero cuando son sometidos a un campo magnético externo al absorber radiación electromagnética.

Los espectros de RMN de líquidos de ^1H , ^{13}C y DEPT se llevaron a cabo en un aparato *Bruker Avance 300*. Las frecuencias de los campos fueron de 300 MHz para el ^1H y 75.5 MHz para el ^{13}C y el DEPT. Se empleó cloroformo deuterado (CDCl_3) o dimetilsulfóxido deuterado como disolventes para las muestras.

6.1.1.8 VALORACIÓN DE KARL FISCHER

La valoración de Karl Fischer es un método coulombimétrico/volumétrico para determinación de agua en una muestra orgánica. Consiste en la valoración de una mezcla mediante una disolución estándar de yodo que reacciona con el agua en presencia de dióxido de azufre y una base (piridina o imidazol) en un disolvente orgánico (generalmente metanol). La técnica consiste en la oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre por parte del yodo que pasa a ión yoduro empleando los dos protones de una molécula de agua. Este método se caracteriza por ser de elevada precisión y exactitud, gran selectividad al agua y un amplio rango de medida.

El aparato instrumental usado fue un *Mettler Toledo DL31*. Como disolvente se usó metanol anhidro *HYDRANAL*® y como agente valorante *HYDRANAL*® *Composite 5*, ambos suministrados por Fluka.

6.1.1.9 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE

La Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (*Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES) es una técnica analítica que permite determinar la presencia y concentración de elementos químicos. La técnica se basa en medir las emisiones de radiación electromagnética característica de cada elemento. El proceso consiste en la ionización y excitación de la muestra en un plasma, con lo que ésta emite su espectro electromagnético característico al pasar a su estado fundamental. De este modo la longitud de onda permite conocer de qué elemento químico se trata y con la intensidad de la radiación emitida la concentración de dicho elemento en disolución.

Las muestras analizadas se disgregan en un medio ácido adecuado (por ejemplo HCl, agua regia, etc.) y posteriormente se diluyen en agua y se analizan los

metales del extracto en un equipo *Varian 715-ES*. Si existe la presencia de material sólido no disgregado se filtra previamente al análisis.

6.1.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS CATALIZADORES

6.1.2.1 ANÁLISIS TEXTURAL

Dos de los parámetros más importantes de los catalizadores heterogéneos son el área superficial y la distribución de tamaño de los poros del sólido. El método elaborado por Brunauer, Emmertt y Teller (método BET) es una técnica que permite medir la superficie específica de sólidos. Se basa en la isoterma de adsorción (isoterma BET) a partir de los datos de adsorción/desorción de nitrógeno gas a 77 K. El diámetro medio de poro se obtuvo mediante el modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) sobre la rama de adsorción de la isoterma.

Para esta medida las muestras de catalizador son tamizadas a un tamaño de partícula entre 0.4 – 0.8 mm. Unos 200 mg de muestra se tratan previamente a 400 °C y a vacío durante 12 horas, luego se dejan enfriar a temperatura ambiente y se realiza la adsorción a 77 K. Para ello se utilizó un aparato *Micrometrics ASAP 2420*.

6.1.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica no destructiva para la caracterización de sólidos cristalinos como los catalizadores. Permite estudiar la estructura cristalina del material basándose en el patrón de intensidades que es característico de cada material en función de la ubicación de los átomos en el cristal según la ley de Bragg.

Las medidas de DRX se realizaron sobre las muestras en polvo a temperatura ambiente con un difractómetro rápido *PANalytical CUBIX* de geometría Bragg-Brentano. Se utilizó la radiación K_{α} del cobre y un intervalo de barrido de 2 a 90° con un incremento del paso de barrido de 0.04°.

Para la estimación del tamaño medio de los dominios cristalinos (d) se utiliza la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde K es el factor de forma del cristal que típicamente toma un valor de 0.9, λ es la longitud de onda de los rayos X ($\lambda_{Cu} = 0.154056$ nm), β es la anchura a mitad altura del pico de mayor intensidad (*full width at half maximum, FWHM*) después de descontar la ampliación instrumental, (en radianes) y θ es el ángulo de Bragg. Se utilizó un ajuste Lorentziano para el ajuste al perfil del pico de la difracción. En la corrección del instrumento de medida para un perfil Lorentziano se empleó la expresión $\beta = B - b$, donde B es el *FWHM* medido de la muestra y b es la contribución a la anchura de pico debido al instrumento utilizando como patrón LaB₆.

6.1.2.3 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO Y DIFERENCIAL

El análisis térmico gravimétrico o termogravimétrico (ATG) es una técnica analítica basada en la variación de la masa de una muestra al ser sometida a una variación controlada de temperatura en una atmósfera específica. A lo largo del período de tiempo la muestra puede sufrir disminución o aumento de peso debido a los procesos físico-químicos que puede sufrir (oxidación, combustión, desorción, descomposición, etc.). La atmósfera empleada en el análisis puede ser un gas inerte (N₂) u oxidante (aire) en condiciones isóbaras. En el análisis térmico diferencial (ATD) además de monitorizar la masa también se monitoriza la temperatura de la muestra respecto a un material de referencia con el objetivo de determinar el tipo de variación de entalpía (exotérmica o endotérmica) del proceso. El ATD se suele llevar a cabo al mismo tiempo que el ATG.

Para los análisis se empleó el instrumento *TGA/SDTA 851* de *Mettler Toledo*. Se usaron unos 5 – 10 mg de muestra en un crisol de alúmina sobre una balanza de precisión con un termopar tipo S (Rh-Pt). La muestra se calentó a una velocidad de 10 K por minuto desde los 30 °C hasta la temperatura final de análisis en atmósfera controlada.

6.1.2.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IRTF) es una técnica utilizada para el estudio y caracterización de la acidez o basicidad de catalizadores sólidos (tipo de centros, fortaleza y número). Se basa en la medida de la adsorción de radiación infrarroja por una molécula sonda que corresponderá a la frecuencia de vibración de los grupos funcionales de la molécula, influenciada por la interacción de la molécula con el centro activo del catalizador. La molécula sonda se adsorbe sobre el material, se trata térmicamente y ésta será retenida según la naturaleza del centro activo del catalizador. El espectro de adsorción obtenido muestra las frecuencias de vibraciones características de los grupos funcionales de las moléculas adsorbidas.

Las mediciones infrarrojas se realizaron con un espectrómetro *FTIR Nicolet 710* usando células de vacío. Para la medición el sólido se prensó en una pastilla autoconsistente y se elimina posibles contaminantes en la cámara de infrarrojo durante la noche a 400 °C y con vacío de 10^{-4} – 10^{-5} Torr. Para la determinación de los centros ácidos de catalizador se introduce la piridina como molécula sonda de naturaleza básica en la cámara saturando el sólido. El exceso de piridina se elimina a temperatura ambiente aplicando vacío. A continuación se aumenta la temperatura a 150, 250 y 350 °C, manteniendo la temperatura durante 60 minutos y desorbiendo la piridina. Después se enfría la muestra a temperatura ambiente y se registra el espectro de infrarrojo.

6.1.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica microscópica basada en hacer pasar (transmitir) un haz de electrones acelerados a través de una muestra ultrafina. Se genera una imagen de contraste de escala nanométrica. Se puede obtener información de la morfología y del tamaño de las partículas del catalizador.

Se utilizó un microscopio de emisión de campo *JEM-2100F* de la compañía JEOL, a un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras se prepararon por dispersión del sólido a estudiar en *tert*-butanol y homogenización en un baño equipado con sistema ultrasónicos. Una muestra de la suspensión en la que se decantan los sólidos de mayor tamaño se deposita en una rejilla de cobre recubierta de una capa agujereada de carbono y se deja que se evapore el disolvente durante toda una noche antes de la medida.

6.1.2.6 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

La reducción a temperatura programada (TPR) es utilizada para el estudio de la reducibilidad de compuestos químicos que contienen metales (óxidos, compuestos orgánicos metálicos, etc). La técnica consiste en reducir de forma controlada la muestra mientras la temperatura de reacción se aumenta progresivamente a una determinada velocidad bajo una atmósfera reductora (típicamente H₂ diluido en He o Ar). Durante el proceso se monitoriza la cantidad de H₂ consumido en la reducción mediante un TCD, proporcionando un perfil característico de la muestra.

Las mediciones se realizaron en un aparato *Autochem 2910 (Micromeritics)* equipado con un TCD empleando unos 100 mg de muestra (0.4 – 0.8 mm) desde temperatura ambiente hasta 400 °C a una velocidad de 10 °C·min⁻¹ y empleando como gas reductor 50 mL·min⁻¹ de una mezcla al 10% de H₂ con Ar.

6.1.2.7 QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO

La quimisorción de hidrógeno permite medir la dispersión, la superficie y el tamaño de cristal de metales soportados en catalizadores sólidos. Para obtener la dispersión del metal se supone que en cada átomo de metal accesible se adsorbe un átomo de hidrógeno. La superficie activa del metal se calcula a partir de la sección de un átomo de metal, y para determinar el tamaño de los cristales del metal se asume una morfología esférica.

Las medidas se realizaron en un *Quantachrome Autosorb-1 C*. Se utilizaron 300 mg de muestra (0.4 – 0.8 mm) activada *in-situ* del mismo modo que para la reacción. Se utilizó el método de doble isoterma, consistente en adsorber hidrógeno a 35 °C obteniéndose una primera isoterma de adsorción (hidrógeno adsorbido total). A la misma temperatura, se evacúa el gas y se mide una segunda isoterma de adsorción (hidrógeno fisisorbido). La diferencia entre ambas isotermas resulta el hidrógeno fuertemente adsorbido (quimisorbido). El rango de presión empleado se encuentra entre los 5 y los 110 kPa.

6.2 BALANCE DE MATERIA Y DESCRIPTORES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

En este apartado se describe de forma básica los balances de materia así como el cálculo de la conversión, rendimiento y selectividades empleados a lo largo de la tesis. Para casos más concretos, si se han empleado definiciones adicionales se detallan en los correspondientes apartados de resultados experimentales. Adicionalmente, se definen los términos de velocidad espacial y tiempo de contacto.

6.2.1 BALANCES DE MATERIA

Los balances de masa resultan imprescindibles para validar los experimentos. A continuación se presentan las definiciones de balance de masas total (BM) y de balance de masas parcial para la fase gas (BM_{gas}) y líquida ($BM_{líquido}$).

$$BM (\% \text{ peso}) = \frac{(masa_{gases} + masa_{líquidos} + masa_{sólido})_{productos}}{masa_{reactivos}} \cdot 100$$

Ecuación 6.1. Balance de masas (total).

$$BM_{líquido} (\% \text{ peso}) = \frac{(masa_{líquido})_{productos}}{masa_{reactivos}} \cdot 100$$

Ecuación 6.2. Balance de masas parcial de la fase líquida.

$$BM_{gas} (\% \text{ peso}) = \frac{(masa_{gas})_{productos}}{masa_{reactivos}} \cdot 100$$

Ecuación 6.3. Balance de masas parcial de la fase gas.

6.2.2 CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN, EL RENDIMIENTO Y LA SELECTIVIDAD

Las reacciones químicas se describen mediante la conversión del reactivo limitante y el rendimiento y la selectividad a producto/s.

En la Ecuación 6.4 se indica de forma general una reacción química en la que uno o varios reactivo/s se transforman en producto/s.

$$- \sum_{i=1}^{\text{reactivos}} (v_i A_i) + \sum_{j=1}^{\text{productos}} (v_j A_j) = 0$$

Ecuación 6.4. Definición matemática de reacción química. Siendo A la especie química i o j ; v_i y v_j los coeficientes estequiométricos de las especies i y j respectivamente. El subíndice i se refiere a los reactivos y el j a los productos.

La conversión (X) se refiere al reactivo limitante y se define como la fracción del reactivo que reacciona y se transforma en producto/s, independientemente de que sean o no deseados.

$$X_i(\% \text{ molar}) = \frac{(n_{i,0} - n_{i,f})}{n_{i,0}} \cdot 100$$

Ecuación 6.5. Definición de conversión del reactivo. Donde $n_{i,0}$ los moles de reactivo limitante iniciales y $n_{i,f}$ los moles de reactivo limitante finales.

El rendimiento al producto j (R_j) se define como la proporción inicial de reactivo que se ha transformado al producto j .

$$R_j (\% \text{ molar}) = \frac{n_j \cdot \frac{v_i}{v_j}}{n_{i,0}} \cdot 100$$

Ecuación 6.6. Definición de rendimiento al producto. Siendo n_j los moles de producto j ; v_i el coeficiente estequiométrico referido a la especie reactiva limitante y v_j el coeficiente estequiométrico referido producto j .

La selectividad al producto j (S_j) es la fracción del producto j respecto al total de productos obtenidos en la reacción.

$$S_j (\% \text{ molar}) = \frac{n_j \cdot \frac{\nu_i}{\nu_j}}{\sum_{j=1}^{prod.} \left(n_j \cdot \frac{\nu_i}{\nu_j} \right)} \cdot 100$$

Ecuación 6.7. Definición de selectividad al producto. Donde n_j los moles de producto j ; ν_i el coeficiente estequiométrico referido a la especie reactiva limitante y ν_j el coeficiente estequiométrico referido producto j .

Las tres magnitudes anteriores están relacionadas entre sí según:

$$R_j (\% \text{ molar}) = \frac{X (\% \text{ molar}) \cdot S_j (\% \text{ molar})}{100}$$

Ecuación 6.8. Relación matemática entre los tres descriptores de las reacciones químicas.

6.2.3 DEFINICIONES DE VELOCIDAD ESPACIAL, TIEMPO DE CONTACTO Y FRECUENCIA DE CONVERSIÓN

Un parámetro importante en el estudio de las reacciones químicas en lecho fijo es la velocidad espacial. Existen varias definiciones de la velocidad espacial en función de cómo se expresa el flujo de alimentación (en masa o en volumen de líquido o de gas) y si se utiliza la masa de catalizador o el volumen del reactor. En este trabajo se utiliza la velocidad espacial másica horaria (*weight hourly space velocity, WHSV*) que se define de la manera siguiente:

$$WHSV = \frac{M}{W}$$

Ecuación 6.9. Definición de velocidad espacial másica horaria (*WHSV*). Siendo M el caudal másico de la alimentación y W la masa de catalizador.

El caudal másico de la alimentación se expresa en unidades de masa por hora (p. ej. g h^{-1} , kg h^{-1}) y la masa de catalizador normalmente en las mismas unidades másicas de modo que $WHSV$ suele tener unidades de tiempo a la inversa (p. ej. h^{-1}).

Alternativamente a la velocidad espacial másica horaria también aparece el tiempo de contacto (en base molar) definido como el cociente entre la masa de catalizador y caudal molar de la alimentación (F) según:

$$\text{tiempo de contacto (base molar)} = \frac{W}{F}$$

Ecuación 6.10. Definición de tiempo de contacto (en base molar). Donde W es la masa de catalizador y F el caudal molar de la alimentación.

La frecuencia de conversión (*turnover frequency*, TOF) es un término muy empleado en catálisis y se define como el máximo número de reacciones que el centro activo del catalizador puede realizar por unidad de tiempo, medido normalmente a tiempo inicial. Ésta se puede definir de la siguiente manera:

$$TOF = \frac{\text{número de reacciones}}{\text{número de centros activos}}$$

Ecuación 6.11. Definición de frecuencia de conversión.

6.3 SISTEMA EXPERIMENTAL DEL REACTOR DE LECHO FIJO

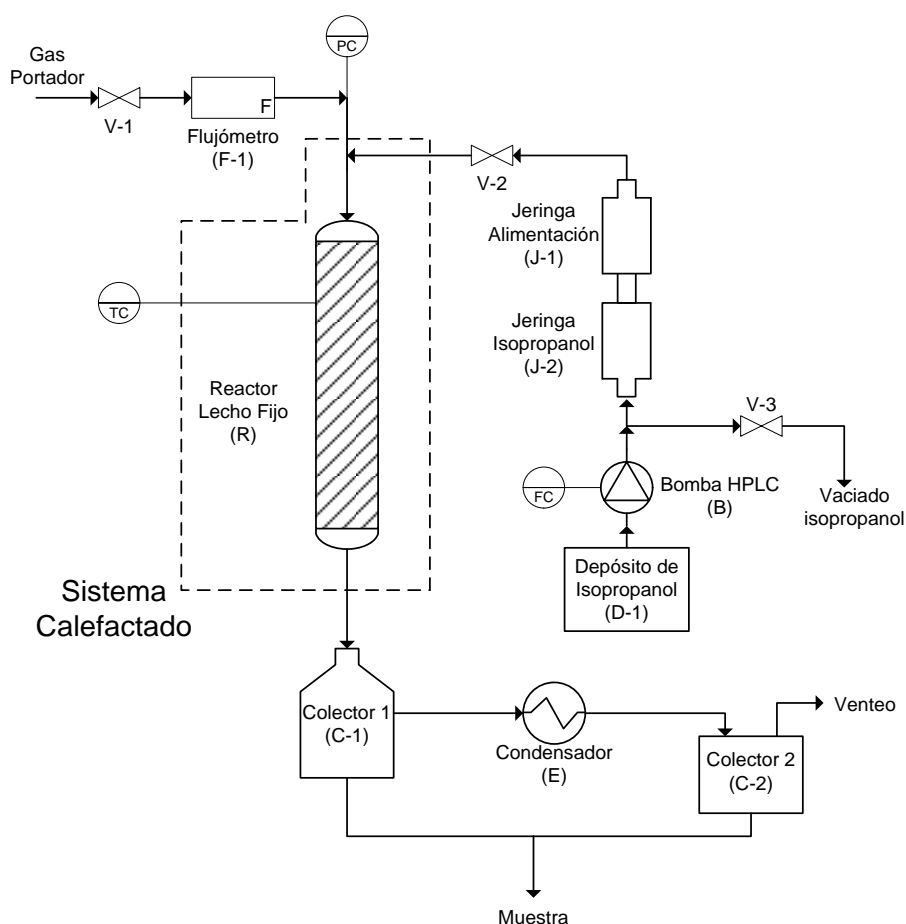
Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de flujo continuo. Se usaron dos configuraciones diferentes en función de si las reacciones

se realizaron a presión atmosférica o a presión superior a la atmosférica. El aparato experimental fue muy similar en ambos casos.

6.3.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN DE LECHO FIJO A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

El aparato experimental utilizado para las reacciones a presión atmosférica consta principalmente de tres partes: el sistema de alimentación de los reactivos y del gas portador, el reactor y el sistema de recolección. Un esquema simplificado del montaje experimental se muestra en la Esquema 6.1.

La alimentación empleada en las reacciones se encuentra en el interior de una jeringa (J-1) de acero inoxidable de 50 mL de capacidad y 28 mm de diámetro interno. El émbolo de la jeringa de alimentación (J-1) está acoplado mediante su eje al eje de una jeringa idéntica (J-2). Esta segunda jeringa (J-2) a su vez está conectada por la entrada a una bomba de HPLC (B), Gilson 305, con cabezal 5.SC, que succiona el isopropanol de un reservorio (D-1) y lo inyecta en J-2. El sistema funciona de modo que con el controlador de la bomba (B) se regula el caudal de isopropanol que se envía a la jeringa de isopropanol (J-2), éste a su vez empuja el émbolo que mueve el eje que está conectado a la jeringa con reactivo (J-1) por lo que el émbolo de ésta también se mueve simultáneamente a la misma velocidad que empuja el isopropanol. Este empuje hace que el reactivo salga con el mismo caudal volumétrico que se ha programado en el controlador de la bomba. Con este sistema de doble jeringas se evita que la bomba (B) esté en contacto con los reactivos. Debido a la naturaleza de las sustancias químicas puede haber incompatibilidades de materiales con las partes internas de la bomba y acortar sensiblemente su vida útil. Por el otro lado se evita también que las propiedades físicas de los reactivos interfieran en el funcionamiento correcto de la bomba (B), como por ejemplo una viscosidad importante o un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente.



Esquema 6.1. Esquema simplificado del sistema experimental a presión atmosférica.

Durante las reacciones se utiliza siempre un gas portador con el objetivo de arrastrar y diluir la alimentación. El gas portador proviene de una línea de baja presión y su caudal se controla mediante un flujómetro (F-1) de la empresa Bronkhorst (100 mL o de 500 mL, 8 bar/3 bar). La válvula V-1 permite aislar la línea de gas portador del resto del sistema. Si no se indica lo contrario, todas las válvulas son del tipo todo/nada. Posteriormente el gas se mezcla con la alimentación en una

conexión en T y se introducen conjuntamente en el reactor (R). La presión en la entrada al reactor está controlada por un presostato digital (PC) SMC modelo *ISE30*.

En los casos en los que la alimentación es sólida a temperatura ambiente es necesario fundirlo para poder alimentarlo de forma continuada. Para ello se utilizan cintas calefactoras (Cole-Parmer) para calentar la jeringa de alimentación (J-1) y las conducciones de conexión.

El reactor es del tipo lecho fijo con flujo de pistón (RFP). La alimentación vaporizada (ya que las reacciones se llevan a cabo en fase gas) se introduce por la parte superior, atraviesa el lecho y sale por la parte de abajo. El reactor está formado por un tubo de acero inoxidable 316/316L de unos 20 cm de largo, $\frac{3}{8}$ de pulgada de diámetro nominal y espesor 20 BMG (9.525 mm de diámetro externo, 7.747 mm de diámetro interno) y se puede dividir en cuatro partes o secciones (Figura 6.1).

La alimentación entra a una sección vacía con la finalidad de que se caliente con una baja pérdida de presión. La segunda sección consiste en un lecho de partículas de carburo de silicio (SiC) de tamaño igual o superior a los 0.6 mm cuya finalidad es distribuir bien los gases en el lecho y asegurarse que la alimentación esté a la temperatura de reacción antes de que se ponga en contacto con el catalizador propiamente dicho. La tercera sección es donde se sitúa el catalizador mezclado con SiC (≥ 0.6 mm) que actúa de diluyente. Con ello se separan unas partículas de catalizador de otras, consiguiendo una mayor homogeneidad en el perfil de temperaturas al amortiguar las oscilaciones de temperatura que se puedan producir. Típicamente el catalizador está en forma de partículas de 0.4 a 0.8 mm. La sección inferior está constituida por partículas de SiC (≥ 0.6 mm). Para que el lecho catalítico esté alejado de la salida del reactor y evitar el efecto de menor temperatura en el extremo final donde termina la cinta calefactora. En la parte de debajo del lecho hay una rejilla metálica que soporta el propio lecho y encima de la rejilla, entre ésta y el lecho, hay fibra de vidrio para evitar que las partículas del lecho taponen las aberturas de la rejilla.

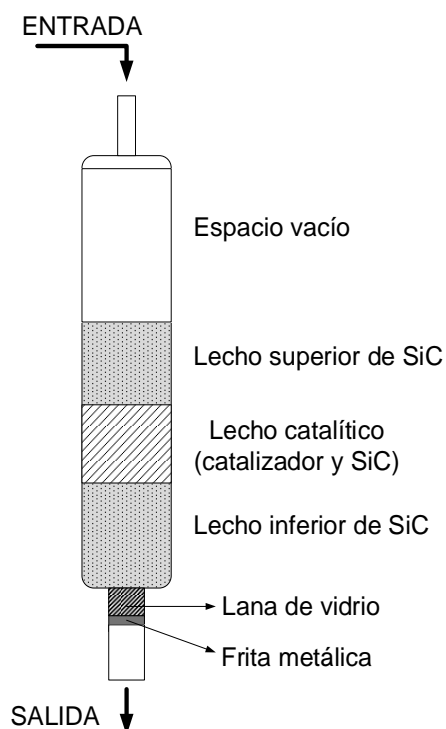


Figura 6.1. Dibujo del reactor utilizado en los experimentos.

El reactor (R) y parte de la conducción que alimenta al reactor están debidamente calefactados mediante una cinta calefactora (Cole-Parmer, 6 pies, 468 W) para vaporizar la alimentación y hacer que la reacción se lleve a cabo a la temperatura deseada. A su vez la cinta está cubierta de una manta de fibra de vidrio que actúa como aislante, minimizándose las pérdidas de calor al exterior. La temperatura del sistema se controla mediante un controlador y un termopar de Pt (TC) situado en la pared externa del reactor y centrado sobre el lecho catalítico. Dicho controlador se programó típicamente con una rampa de temperaturas de 9 K min^{-1} para calentar de temperatura ambiente a la de consigna o para calentar/enfriar entre dos temperaturas de consigna diferentes.

La salida del reactor está conectada a un depósito colector (C-1) de acero inoxidable de 200 mL donde se recogen los productos líquidos. La salida del depósito C-1 está conectada a un condensador tipo serpentín (E) de acero inoxidable refrigerado (normalmente con agua con hielo) para condensar los vapores y recogerlos en el segundo colector (C-2) (bote de vidrio pírax de 250 mL, un recogemuestra o similar). Ambos colectores se pueden desmontar con facilidad para cuantificar el producto líquido recogido. El colector C-2 está conectado al exterior mediante un venteo para evacuar los gases no condensables con la posibilidad de tomar muestra de éstos y/o medir el caudal de salida cuando sea necesario.

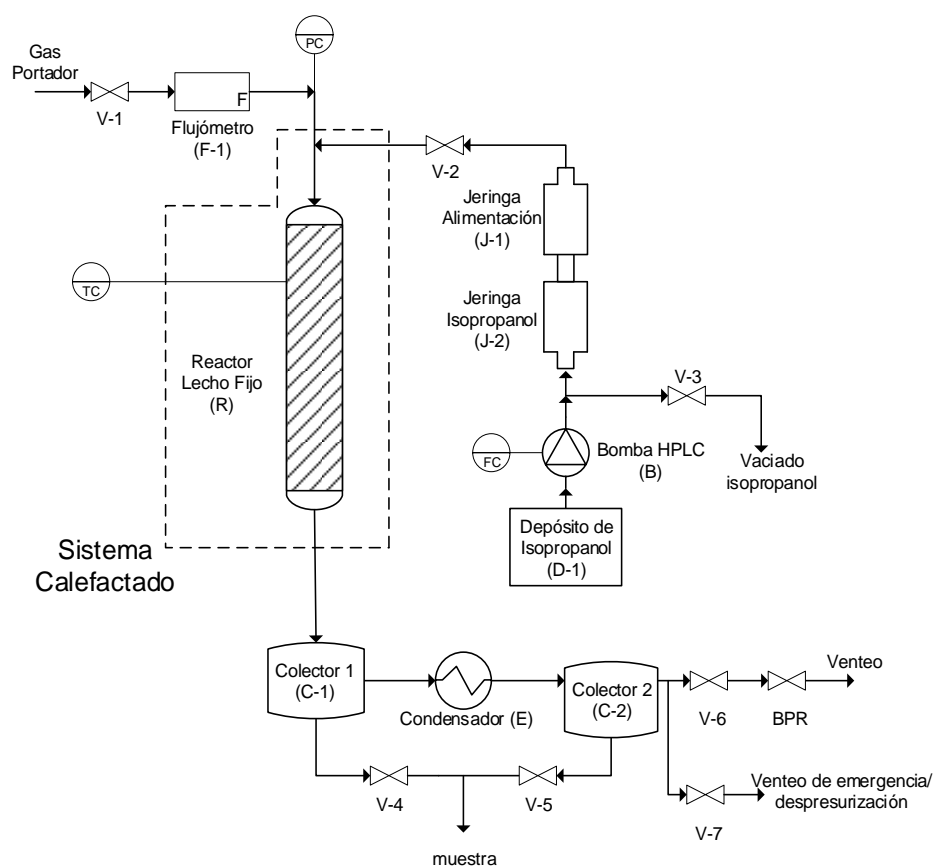
6.3.2 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN DE LECHO FIJO A PRESIÓN

El sistema de reacción empleado en las reacciones a presión superior a la atmosférica es una modificación del de presión atmosférica que está diseñado para aguantar presiones de hasta 50 bar (Esquema 6.2).

Se han substituido los recipientes colectores C-1 y C-2 del sistema a presión atmosférica por dos depósitos herméticos de acero inoxidable (el primero de 150 mL y el segundo de 50 mL) que permiten recoger el producto líquido de la reacción. Éstos están conectados a dos válvulas (V-4 y V-5) que se mantienen cerradas durante la reacción y que una vez finalizada se abren para recoger los productos de la reacción almacenados.

Para regular la presión del sistema, éste está provisto de una válvula reguladora de contrapresión o BPR (Swagelok, 0 – 1000 psig) detrás del colector C-2. Ésta a la vez de dejar pasar el caudal de gas portador permite mantener la presión de operación deseada en el reactor. Delante de la BPR hay una válvula (V-6) para poder cerrar completamente el sistema del exterior. La válvula V-7 sirve como medida de seguridad ante posibles obstrucciones de la BPR y para despresurizar el sistema controladamente cuando se requiera.

Se emplea un flujómetro (F-1) de alta presión para trabajar a presiones elevadas (Bronkhorst, 500 mL, 60 bar/48 atm). La presión del reactor se controla mediante un manómetro (PC), Swagelok 60 bar, situado en la conducción de salida del flujómetro (F-1).



Esquema 6.2. Esquema simplificado del sistema experimental a presión.

6.3.3 PUESTA A PUNTO DEL SISTEMA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL GENERAL

Seguidamente se explica la puesta a punto del sistema experimental para las reacciones en el reactor de lecho fijo y el procedimiento experimental general que siguió.

6.3.3.1 LLENADO DE LA JERINGA DE ALIMENTACIÓN (J-1)

Al empezar una reacción hay que rellenar la jeringa de alimentación (J-1) y vaciar la de isopropanol (J-2) de forma manual. Se precisa que antes de la operación de llenado no haya presión en la jeringa (J-1), si la hay se tiene que despresurizar abriendo la válvula V-2. Se desmonta la jeringa de alimentación (J-1) y se rellena con el sustrato. Se abre la válvula V-3 y se vacía la jeringa de isopropanol (J-2) aplicando una fuerza sobre el eje que conecta las dos jeringas, posteriormente se cierra la jeringa V-3 ya que durante la reacción siempre debe de estar cerrada.

Si la temperatura de fusión de los reactivos está por encima de la ambiental, la jeringa de alimentación (J-1) y las conducciones de conexión están calefactadas. En la Tabla 3.2 se muestra la temperatura de fusión ($T_{\text{fusión.}}$) de algunos sustratos, y la temperatura de consigna de las cintas calefactoras ($T_{\text{calef.}}$) que se usó para mantener líquido el reactivo.

Tabla 6.1. Reactivos utilizados que son sólidos a temperatura ambiente, temperaturas de solidificación de los reactivos y temperatura de calefacción del sistema de alimentación.

Reactivo	$T_{\text{fusión}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{calef.}}/^{\circ}\text{C}$
Ácido decanoico	32	45
Ácido esteárico	70	80
Estearato de metilo	37 – 41	50

6.3.3.2 MONTAJE DEL CATALIZADOR, COMPROBACIÓN DE LA ESTANQUEIDAD DEL SISTEMA Y MONTAJE DE LA MANTA CALEFACTORA

El reactor se monta con la cantidad adecuada de catalizador en su interior y con la entrada y la salida conectadas correctamente. A continuación se comprueba la estanqueidad del sistema. Para ello se cierra el sistema con un tapón en el colector C-2 (sistema a presión atmosférica) o con la válvula V-6 (sistema a presión); las V-3, V-4 y V-5 permanecerán cerradas y la V-2 abierta o cerrada según el caso. Se presuriza ligeramente por encima de la presión de trabajo con el nitrógeno que se usa de gas portador. La presión se puede seguir mediante el manómetro o el presostato digital. Se comprueba que no haya fugas en ningún punto mediante un buscafugas o bien que no haya pérdida de presión durante los 30 minutos siguientes. Una vez hecha la comprobación se despresuriza el sistema lentamente.

Una vez asegurados que no haya fugas se coloca la cinta calefactora alrededor del reactor con el termopar entre la manta y la pared externa del reactor y centrado en el lecho del catalizador. Se cubre el conjunto con la manta aislante para reducir las pérdidas de calor.

6.3.3.3 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR Y REACCIÓN

Se selecciona el gas portador que se va a utilizar, se abren las válvulas V-1, V-2 y V-6; la V-4, V-5 y V-7 se mantienen cerradas y se ajusta con el controlador (F-1) el caudal de gas. En los casos en los que se trabaja a presión, con el flujo de gas portador encendido se regula la válvula BPR hasta la presión de consigna. Con el gas portador circulando a través del reactor éste se empieza a calentar desde temperatura ambiente a la de consigna típicamente con una rampa de 9 K min^{-1} .

Si el catalizador necesita activación *in situ* previa a su uso, la temperatura de consigna del reactor es la de activación y una vez alcanzada se mantienen las condiciones el tiempo adecuado. Si no necesita activación, la temperatura de consigna es la de reacción.

Cuando se trate de alimentación en estado sólido a temperatura ambiente, también se encienden las mantas calefactoras, que lo permiten fundir para que esté completamente líquido al iniciar la reacción.

Con la jeringa cargado con la alimentación y el reactor a su temperatura de reacción se inician las reacciones. Con la válvula V-2 abierta se va pasando reactivo a través del reactor con el debido caudal durante el tiempo determinado y una vez finalizado el experimento se recoge el producto. Inmediatamente después se continúa con el siguiente experimento cambiando las condiciones de reacción en los casos necesarios.

6.3.3.4 CALCINACIÓN IN SITU

En los casos en los que después de las reacciones sea pertinente calcinar con aire el catalizador *in situ*, se mantienen abierta la V-1, se abre de la V-7 (de forma suave si el sistema está presurizado) y se cierran las válvulas V-2 y V-6. A continuación se cambia el gas portador que se esté usando por aire y se ajusta la temperatura de calcinación en el reactor. En el caso que se use hidrógeno, el sistema siempre se purga con nitrógeno antes de introducir aire. Se deja calcinando

el correspondiente tiempo y una vez finalizada la calcinación se vuelve a inertizar el reactor con nitrógeno antes de realizar cualquier reacción.

6.3.3.5 RECOGIDA DE MUESTRAS

Los productos líquidos que salen del reactor se recogen en los colectores (C-1 y C-2). El sistema a presión atmosférica se puede desmontar fácilmente, por lo que la muestra líquida se pesa con el recipiente, luego se traspasa el producto a un recipiente para su almacenamiento y análisis. Los colectores se limpian y se vuelven a colocar de nuevo para el siguiente experimento. En el caso del sistema a presión la muestra líquida también se acumula en los colectores, pero estos son unos recipientes herméticos que no se desmontan, por ello la muestra líquida se descarga por las válvulas V-4 y V-5 a un recipiente y luego se pesa el conjunto (los recipientes con el crudo de reacción en su interior).

Es fundamental conocer las propiedades físicas de los reactivos que no se convierten y de los productos que se forman para el buen funcionamiento del sistema (evitar la formación de tapones) y para la buena recogida de los productos minimizando pérdidas.

Debido a las grandes diferencias en las propiedades físicas (temperaturas de condensación y de solidificación) de las sustancias que se han recogido, hacía falta cierta flexibilidad en la recogida de las muestras en cuanto al tipo de refrigeración de los colectores C-1 y C-2 y a la utilización o no del condensador E.

Las sustancias con “elevadas” temperaturas de ebullición y de solidificación (p. ej. el ácido esteárico, productos de alto peso molecular) no se utiliza ningún tipo de refrigeración ya que el producto condensa rápidamente. En este caso no se utiliza el condensador porque se solidifica en su interior formando tapones. Las sustancias con un punto de ebullición y solidificación más “bajo”, los productos de reacción se enfrían entre el colector C-1 y C-2 mediante un condensador de agua con hielo (0 °C). En algunos casos también se enfriaron los colectores con agua con hielo. Por último, las sustancias bastante volátiles que tienen una temperatura de ebullición “baja” (p. ej. el ácido acético), el colector C-2 en lugar de enfriarlo con

agua y hielo se enfrió con una mezcla de acetona y hielo seco que alcanza temperaturas sensiblemente más bajas ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$). Solo se usa esta mezcla en el caso del sistema a presión atmosférica ya que en el de presión la acetona daña las juntas de las válvulas y las estropea.

Los productos de reacción (líquidos o sólidos) recogidos se analizan según se considere necesario.

La corriente de venteo que escapa del reactor puede contener gases incondensables que es necesario determinar y cuantificar (como el dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros, etc.). En los casos en que el caudal de venteo no es alto (hasta unos 100 mL de gas de arrastre) los gases se recogen en una bolsa hermética especialmente diseñada con este propósito (Tedlar[®] PLV Gas Sampling Bag) y luego se analizan. Cuando se utiliza un mayor caudal de gas de arrastre durante la reacción se toman directamente muestras de la salida y se analizan (sin acumular todos los gases porque el volumen generado es demasiado alto). En otros casos, como cuando se usa hidrógeno como gas portador, se mide directamente el caudal de los gases de salida y se toma una muestra para su análisis.

6.3.3.6 APAGADO DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

Al finalizar los experimentos se apaga el sistema de reacción. Si el sistema está presurizado se despresuriza a través de la válvula V-7, luego se apaga la cinta calefactora del reactor (y las de la jeringa y del tanque de alimentación si también están calefactados) y se deja que sistema se enfríe libremente hasta una temperatura cercana a la ambiental. A continuación se cierra las válvulas V-2 y V-7 y se cierra el gas portador. Éste nunca se cierra antes de que se haya enfriado el reactor debido a que pueden formarse tapones en las conducciones.

6.4 SUSTANCIAS, CATALIZADORES Y SOPORTES DE CATALIZADORES COMERCIALES EMPLEADOS

Los reactivos, disolventes, patrones y precursores para la síntesis de los diferentes compuestos empleados en el trabajo fueron suministrados por proveedores de sustancias químicas tales como Sigma-Aldrich, Acros, Scharlau o Takasago. Se usaron sin ningún tipo de purificación ni tratamientos previos. Los precursores de los metales nobles como el $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y los precursores de los catalizadores también fueron suministrados por los mismos proveedores.

El N_2 se obtiene mediante un generador de N_2 con una pureza del 99.999%. El aire empleado en las calcinaciones es aire sintético de laboratorio. El resto de gases, H_2 , He, balas de calibrado, etc. fueron proveídos por Abelló-Linde S. A. con la pureza adecuada para cada uso.

El agua desionizada se obtuvo mediante un sistema de filtros y resinas de intercambio iónico. El agua ultrapura (tipo Milli-Q) con una conductividad inferior a $1.1 \mu\text{S cm}^{-1}$ fue obtenida con un equipo Millipore. Ambas se someten a un control de calidad diario.

Los catalizadores y los soportes de los catalizadores utilizados en el trabajo que fueron suministrados por el proveedor indicado en la Tabla 6.2.

Se utilizó carburo de silicio (SiC) en los lechos del reactor como diluyente del catalizador y como blanco de la reacción. Éste fue proporcionado por Carlo Erba en forma de granulado.

En el siguiente apartado se detalla la síntesis de los catalizadores no comerciales preparados en el presente trabajo.

Tabla 6.2. Proveedores y presentaciones originales de los catalizadores sólidos o soportes de catalizadores utilizados en el presente trabajo.

Catalizador/Soporte	Proveedor	Presentación original
Al ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	Pellets esféricos 3 mm
Al ₂ O ₃	ChemPur	Pellets cilíndricos 3 mm
SiO ₂	ChemPur	Pellets cilíndricos 3 mm
MgO	Riedel-de-Haën	Polvo
CeO ₂	Sigma-Aldrich	Polvo <i>nanopowder</i> < 25 nm
ZrO ₂	ChemPur	Pellets cilíndricos 3 mm
TiO ₂	ChemPur	Pellets cilíndricos 3 mm
TiO ₂ (P25)	Evonik-Degussa	Polvo
Carbón activado	Norit	Pellets cilíndricos 0.8 mm

6.5 DESCRIPCIÓN DE LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Y LOS PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS

En este apartado se describen la preparación de los catalizadores y los procedimientos experimentales para la ejecución de las diferentes reacciones. También se detalla la síntesis de los compuestos no comerciales preparados en el presente trabajo.

ÍNDICE DE LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Y LOS PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DEL EL CAPÍTULO 3 “ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y SU APROVECHAMIENTO EN LA VALORIZACIÓN DE DERIVADOS DE BIOMASA”	213
PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	213
MgO y CeO ₂	213
ZrO ₂ , SiO ₂ y Al ₂ O ₃	213
Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂	213
Procedimiento para la obtención de ZrO ₂ con diferentes tamaños de cristal y áreas superficiales	214
3%Ba/ZrO ₂	214
1.3%Fe(SO ₄) /ZrO ₂	214
Fe ₂ O ₃ /ZrO ₂	215
Pt(2%)/Al ₂ O ₃ ,	215
PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS	216
Procedimiento para las reacciones de descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre ZrO ₂ , CeO ₂ , Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂ , MgO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ y SiC	216
Procedimiento para las reacciones de descarboxilación cetónica de los ácidos acético, pentanoico, esteárico y oleico sobre <i>m</i> -ZrO ₂ y pentanoico sobre <i>t</i> -ZrO ₂	216
Procedimiento para las reacciones de descarboxilación cetónica e hidrodeshidrogenación de ácido pentanoico en un doble lecho de ZrO ₂ y Pt(2%)/Al ₂ O ₃	217

Procedimiento para las reacciones de descarboxilación cetónica de los ácidos ramificados 2-metilbutanoico y pivalico y de las mezclas equimoleculares de ácido pentanoico más ácido 2-metilbutanoico y de ácido pentanoico más ácido pivalico utilizando ZrO_2 como catalizador	217
Procedimiento para estudiar la difusión externa en la reacción de descarboxilación cetónica de ácido pentanoico utilizando ZrO_2 como catalizador	218
Procedimiento para estudiar la difusión interna en la reacción de descarboxilación cetónica de ácido pentanoico utilizando ZrO_2 como catalizador	219
Procedimiento para la determinación de las velocidades iniciales de reacción para calcular las energías de activación efectivas y entropías para las reacciones de descarboxilación cetónica de los ácidos pentanoico y 2-metilbutanoico sobre ZrO_2	219
Procedimiento para la determinación de las velocidades iniciales de reacción y el <i>TOF</i> para las reacciones de descarboxilación cetónica de los ácidos pentanoico y 2-metilbutanoico usando ZrO_2 con diferentes tamaños de cristal y áreas superficiales	220
Procedimiento para la reacción de ácido pivalico sobre catalizadores de ZrO_2 , BaO/ZrO_2 , MgO , SiO_2 , $Fe(SO_4)/SiO_2$ o Fe_2O_3/SiO_2 a temperaturas de 450, 500 y 550 °C	220
Procedimiento para la síntesis de ácido 2,2,5,5-tetrametilhexanodioico (2,2,5,5-tetrametiladípico)	221
Reacción de descarboxilación cetónica en <i>batch</i> de ácidos adípico y 2,2,5,5-tetrametiladípico en presencia o no de catalizadores sólidos	221
Procedimiento para la síntesis de 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona por metilación de ciclopentanona con yoduro de metilo	222
Procedimiento para el aislamiento y la identificación del ácido 2,2,5-trimetilhex-4-enoic en la mezcla de productos	223
Procedimiento para la síntesis de 3,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-ona	223
Procedimiento para la síntesis de $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetrametil- δ -valerolactona (tetrahidro-3,3,6,6-tetrametil-2 <i>H</i> -piran-2-ona)	225

Procedimiento para las reacciones de descarboxilación cetónica de ácido pentanoico sobre ZrO_2 con reúso y reactivaciones intermedias	226
Procedimiento para las reacciones de ácido decanoico sobre el catalizador bifuncional $Pt(3\%)/ZrO_2$	226
Procedimiento para las reacciones de hidrodeshidrogenación de 5-nonano sobre $Pt(2\%)/Al_2O_3$	226
PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DEL EL CAPÍTULO 4 “TRANSFORMACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL Y DEL ÉSTER METÁLICO DE UN ÁCIDO GRASO EN CERAS”	227
PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	227
ZrO_2	227
$Pt(2\%)/Al_2O_3$	227
PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS	227
Procedimiento para las reacciones de transformación de aceite de girasol sobre ZrO_2 a varias temperaturas	227
Procedimiento para las hidrogenaciones sobre $Pt(2\%)/Al_2O_3$ del producto de transformación de aceite de girasol sobre ZrO_2	228
Procedimiento para las reacciones de descarboxilación cetónica del ácido oleico sobre ZrO_2	228
Procedimiento para las reacciones de transformación del estearato de metilo sobre ZrO_2 a varias temperaturas	228
Procedimiento para síntesis del estearato de metilo marcado isotópicamente con ^{13}C	229
Procedimiento para la reacción de metanol sobre ZrO_2	229
PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DEL EL CAPÍTULO 5 “CONVERSIÓN DIRECTA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN ALQUENOS MEDIANTE ÓXIDO DE TITANIO EN AUSENCIA DE METALES NOBLES”	230
PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	230

ZrO ₂ y TiO ₂ (ChemPur)	230
TiO ₂ P25 (Evonik-Degussa)	230
PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS	230
Procedimiento para las reacciones de transformación del ácido decanoico y la 2-undecanona sobre TiO ₂	230
Aislamiento del undeceno por destilación y su transformación catalítica	231
Procedimiento para las reacciones sobre TiO ₂ usando como sustrato limoneno, α-terpineno, 4-metil-1-ciclohexeno, las mezclas de nitrobenzono con limoneno y α-terpineno y las mezclas de α-terpineno con 2-pentanona y ácido pentanoico	231
Procedimiento para las reacciones de 2-pentanona sobre TiO ₂	232
Síntesis y reacción catalítica del producto de condensación aldólica de ciclopentanona (2-ciclopentiliden-1-ciclopentanona)	232
Procedimiento para las reacciones de ácido pentanoico sobre un doble lecho de TiO ₂ y Pt(2%)/Al ₂ O ₃	233

6.5.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DEL EL CAPÍTULO 3 “ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y SU APROVECHAMIENTO EN LA VALORIZACIÓN DE DERIVADOS DE BIOMASA”

6.5.1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

MgO y CeO₂.

Los catalizadores de MgO (Riedel-de-Haën) y de CeO₂ (Sigma-Aldrich) se obtuvieron en forma de polvo. Éste fue compactado a pastillas mediante un troquel y una prensa hidráulica aplicando una presión de unos 250 bar cm⁻². Las finas pasillas con un diámetro de entre 20 y 30 mm se rompieron en un mortero cerámico y se tamizaron utilizando solo las partículas con un tamaño de 0.4 a 0.8 mm.

ZrO₂, SiO₂ y Al₂O₃.

Los catalizadores ZrO₂ (ChemPur), SiO₂ (ChemPur), y Al₂O₃ (Sigma-Aldrich) fueron adquiridos en forma de pellets. El tamaño de éstos se redujo mediante el uso de un mortero cerámico y se cribaron mediante tamices utilizando solo la fracción de 0.4 – 0.8 mm.

Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂.

El óxido mixto de zirconio y cerio se preparó siguiendo el procedimiento de la literatura^[149] con una relación equimolar entre los metales. Se prepararon una disolución de ZrO(NO₃)₂ (29.40 g) y una de Ce(NO₃)₃ · 6H₂O (15.66 g) en agua desionizada. En un vaso de precipitados se mezclaron las dos disoluciones y se agitaron mientras se añadió lentamente una disolución acuosa concentrada de NH₃ para mantener el pH a 10 durante toda la precipitación. Se prolongó la agitación a temperatura ambiente durante 65 h. Posteriormente se separó el sólido por

filtración y se lavó primero con agua desionizada y después con etanol. Se secó a 100 °C durante 24 horas, se calcinó al aire en una mufla a 500 °C durante 2 horas con una rampa de calentamiento de 3 K min⁻¹.

Se obtuvo el óxido como polvo amarillento (17.18 g, rendimiento del 85.6%), se pastilló mediante el uso de un troquel y una prensa, se redujo su tamaño y se tamizó usando la fracción de 0.4 – 0.8 mm.

Procedimiento para la obtención de ZrO₂ con diferentes tamaños de cristal y áreas superficiales.

Las cuatro muestras de catalizador de ZrO₂ con diferentes tamaños de cristal se prepararon por calcinación de una muestra comercial de ZrO₂ (ChemPur). El tratamiento térmico se llevó a cabo en un tubo de cuarzo dentro del que se sitúa el catalizador (0.4 – 0.8 mm), se calcinó bajo flujo de N₂ con una rampa de 3 K min⁻¹ hasta la temperatura final. Se mantuvo la temperatura durante 6 horas y se dejó enfriar libremente. Las temperaturas de calcinación fueron 650, 750 y 850 °C, obteniéndose ZrO₂ con unas áreas BET de 53.4, 35.4, 21.7, 6.1 m² g⁻¹ y tamaños de cristal promedios de 9.5, 14.4, 20.1 y 24.5 nm respectivamente.

3%Ba/ZrO₂.

Se preparó 3%(peso)BaO/ZrO₂ mediante el método de impregnación a volumen de poro. Se preparó una solución acuosa de Ba(NO₃)₂ con la concentración correspondiente para conseguir el contenido deseado. El ZrO₂ (0.4 – 0.8 mm) se impregnó, se secó a temperatura ambiente en vacío durante 2 h y después a 100 °C durante toda la noche. El material se calcinó *in situ* en el reactor bajo flujo de aire (presión atmosférica) a 550 °C durante 2 h con una velocidad de calentamiento de 3 K/min.

1.3%Fe(SO₄)/ZrO₂.

Se preparó 1.3%(peso)Fe(SO₄)/ZrO₂ (contenido en Fe de 0.25 %peso) por impregnación a volumen de poro. Se utilizó una solución acuosa de Fe(SO₄) con la

adecuada concentración para impregnar la SiO₂ (0.4 – 0.8 mm). El catalizador se secó a temperatura ambiente en vacío durante 2 h seguido de secado en un horno durante la noche a 100 °C.

Fe₂O₃/ZrO₂.

Se siguió un procedimiento de la literatura^[206] para la preparación de catalizador de 1.4%(peso)Fe₂O₃/ZrO₂ (contenido en Fe de 0.25 %peso). Se empleó una solución acuosa de Fe(NO₃)₃ con la concentración correspondiente para impregnar la SiO₂ (0.4 – 0.8 mm) por impregnación a volumen de poro. Una vez impregnado el catalizador se secó a temperatura ambiente en vacío durante 2 h, se secó en un horno durante la noche a 100 °C y se calcinó en aire a 300 °C durante 24 h con una velocidad de calentamiento de 3 K/min.

Pt(2%)/Al₂O₃.

El catalizador con metal soportado se preparó por el método de impregnación a volumen de poro. La Al₂O₃ fue adquiridas a ChemPur. A partir de la disolución del precursor con la adecuada concentración del metal, H₂PtCl₆ · 6 H₂O en agua, se impregnó el soporte (0.4 – 0.8 mm) y se secó a vacío y después en estufa a 100 °C durante toda la noche.

El catalizador fue activado (reducido) *in situ* en el reactor. Se purgó el reactor con nitrógeno y después con hidrógeno. Bajo una corriente de 470 mL min⁻¹ de hidrógeno a 40 bar se trató el catalizador durante una hora a 100 – 110 °C y luego a 400 °C durante dos horas. En todos los casos se empleó una rampa de calentamiento de 9 K min⁻¹.

6.5.1.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS

Procedimiento para las reacciones de descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre ZrO_2 , CeO_2 , $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$, MgO , SiO_2 , Al_2O_3 y SiC .

Las reacciones de descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre los diversos catalizadores se llevan a cabo en el reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Se usan 2.50 g de catalizador mezclado con una cantidad similar de SiC y emplazado dentro del reactor. El reactor se calienta a la temperatura de reacción y se alimenta con 9 mL h^{-1} (8.01 g h^{-1} , $WHSV = 3.20 \text{ h}^{-1}$) de ácido decanoico juntamente con 50 mL min^{-1} de N_2 como gas de arrastre. La temperatura de reacción osciló entre los 350 y $425 \text{ }^\circ\text{C}$ con la excepción del MgO que fue de entre 325 y $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Cada experimento tiene una duración de $33 \text{ min } 20 \text{ s}$ en el que se pasan 5 mL de reactivo y se realizan por duplicado los experimentos a cada temperatura. El orden de ejecución de las reacciones siempre es de menor a mayor temperatura.

En los experimentos en los que se evalúa la evolución de la actividad con el tiempo, las condiciones de reacción son las mismas, pero el tiempo de reacción y el momento de la extracción de las muestras varían en función del comportamiento del catalizador.

Procedimiento para las reacciones de descarboxilación cetónica de los ácidos acético, pentanoico, esteárico y oleico sobre $m\text{-ZrO}_2$ y pentanoico sobre $t\text{-ZrO}_2$.

Las reacciones de descarboxilación cetónica de los ácidos acético, pentanoico, esteárico y oleico sobre el ZrO_2 se realizaron en el reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Se utilizaron 2.50 g de ZrO_2 diluido en SiC dentro del reactor de lecho fijo. El reactor se calentó a la temperatura de reacción y se utilizaron 50 mL min^{-1} de N_2 como gas de arrastre. Para estudiar la actividad catalítica del ZrO_2 a las diferentes temperaturas el reactor se alimentó con 9 mL h^{-1} del correspondiente ácido (acético 9.45 g h^{-1} , $WHSV = 3.78 \text{ h}^{-1}$; pentanoico: 8.45 g h^{-1} , $WHSV = 3.38 \text{ h}^{-1}$; esteárico: 7.62 g h^{-1} , $WHSV = 3.05 \text{ h}^{-1}$; oleico: 8.01 g h^{-1} , $WHSV = 3.20 \text{ h}^{-1}$). Para el

estudio de la estabilidad del catalizador con el tiempo se usó 18 mL h^{-1} de ácido (acético: 18.9 g h^{-1} , $WHSV = 7.56 \text{ h}^{-1}$; pentanoico: 16.9 g h^{-1} , $WHSV = 6.76 \text{ h}^{-1}$; esteárico 15.2 g h^{-1} , $WHSV = 6.10 \text{ h}^{-1}$.), con un volumen total de 100 mL de ácido por gramo de ZrO_2 como mínimo. En el caso del análisis de la influencia del $WHSV$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ usando como sustrato el ácido pentanoico el caudal de éste varió entre los 9 mL h^{-1} a los 36 mL h^{-1} (8.45 g h^{-1} a 33.8 g h^{-1}). Las reacciones fueron llevadas a cabo a temperaturas de entre 350 y $425 \text{ }^\circ\text{C}$ para los ácidos acético y pentanoico, entre de 400 y $425 \text{ }^\circ\text{C}$ para el esteárico y entre 350 y $450 \text{ }^\circ\text{C}$ para el oleico. Cuando se estudia la actividad a las diferentes temperaturas y para el estudio del $WHSV$ en el caso del pentanoico se pasa 5 mL de sustrato en cada experimento ($33 \text{ min } 20 \text{ segundos}$ de reacción) y las pruebas se realizan por duplicado a cada temperatura, ejecutando las reacciones de menor a mayor temperatura. Para el seguimiento de la actividad con el tiempo la muestra de producto se retira cada cierto tiempo.

Procedimiento para las reacciones de descarboxilación cetónica e hidredesoxigenación de ácido pentanoico en un doble lecho de ZrO_2 y $\text{Pt}(2\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Todos los experimentos fueron efectuados en el reactor de lecho fijo a presión. Se situó en el interior del reactor 2.50 g de ZrO_2 y 1.50 g del catalizador de metal soportado, $\text{Pt}(2\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$. A $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y 40 bar el reactor fue alimentado con 9 mL h^{-1} (8.37 g h^{-1} , $WHSV = 5.63 \text{ h}^{-1}$ respecto el catalizador con metal soportado) de ácido pentanoico y se usaron 470 mL min^{-1} de H_2 . El tiempo total de reacción fue de 1660 min sacando muestra de forma periódica para su análisis.

Procedimiento para las reacciones de descarboxilación cetónica de los ácidos ramificados 2-metilbutanoico y pivalico y de las mezclas equimoleculares de ácido pentanoico más ácido 2-metilbutanoico y de ácido pentanoico más ácido pivalico utilizando ZrO_2 como catalizador.

Las reacciones se realizaron en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Se usaron 2.50 g de ZrO_2 como catalizador mezclado con SiC . El caudal de alimentación fue de 8.5 g h^{-1} ($WHSV = 3.4 \text{ h}^{-1}$) mezclado con 50 mL min^{-1} de N_2

como gas de arrastre a temperaturas de entre de 350 a 425 °C. Se utilizó un volumen de 5 mL de sustrato o mezcla de sustratos por experimento (33 min 20 s de reacción). Para las mezclas de ácido pentanoico más 2-metilbutanoico o piválico se prepara la mezcla equimolecular en un vaso de precipitados antes de introducir la mezcla en la jeringa de alimentación. A cada temperatura el experimento se realiza por duplicado

Procedimiento para estudiar la difusión externa en la reacción de descarboxilación cetónica de ácido pentanoico utilizando ZrO_2 como catalizador.

En un reactor de lecho fijo a presión atmosférica se empleó ácido pentanoico como sustrato, ZrO_2 como catalizador y N_2 como gas de arrastre a una temperatura de reacción de 400 °C. Durante el ensayo se mantuvo constante la *WHSV* en 84.5 h^{-1} de modo que la conversión del ácido rondase el 30% y se varió proporcionalmente las cantidades catalizador, caudal de sustrato y caudal de gas portados (ver Tabla 6.3). Se utilizó un volumen de 5 mL de sustrato por experimento (33 min 20 s de reacción).

Tabla 6.3. Caudales de sustrato y de gas de arrastre y masa del catalizador empleados en los experimentos.

Caudal de sustrato/ $g \cdot h^{-1}$	Masa catalizador/g	Caudal de N_2 / $mL \cdot min^{-1}$
4.2	0.05	25
8.5	0.10	50
12.7	0.15	75
16.9	0.20	100

Procedimiento para estudiar la difusión interna en la reacción de descarboxilación cetónica de ácido pentanoico utilizando ZrO_2 como catalizador.

Las reacciones se realizaron en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Se empleó $36.0 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ de ácido pentanoico como sustrato, 0.3 g de ZrO_2 como catalizador ($WHSV$ de 120 h^{-1}) y $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 como gas de arrastre a una temperatura de reacción de $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Se realizaron tres ensayos variando el tamaño de partícula del catalizador de $0.2 - 0.4$, $0.4 - 0.8$ y $0.8 - 1.2 \text{ mm}$.

Procedimiento para la determinación de las velocidades iniciales de reacción para calcular las energías de activación efectivas y entropías para las reacciones de descarboxilación cetónica de los ácidos pentanoico y 2-metilbutanoico sobre ZrO_2 .

Se utilizó un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Para ambos ácidos y en todos los experimentos el flujo de alimentado fue de 36.0 g h^{-1} ($F = 0.353 \text{ mol h}^{-1}$) de ácido. El caudal de gas de arrastre fue también constante en todos los ensayos en un valor de 150 mL min^{-1} de N_2 . Estos dos parámetros se mantuvieron constantes para que la presión parcial del reactivo no variase en los diferentes experimentos. Se varió la cantidad de catalizador en función del ácido alimentado y la temperatura de reacción para ajustar el tiempo de contacto ($W F^{-1}$) adecuado. Para el ácido pentanoico la masa utilizada de ZrO_2 osciló entre los 50.0 y los 500 mg y para el ácido 2-metilbutanoico varió entre los 200 mg y los 3.50 g .

Para una masa de catalizador determinada (W') y a una temperatura en concreto se pasaron unos 20 g de ácido por experimento, analizando el producto obtenido cada cierto tiempo y siguiendo la evolución del rendimiento a la cetona con el tiempo. El catalizador muestra una pequeña tendencia a la desactivación por lo que el rendimiento se extrapola a tiempo cero o inicial (resultados no mostrados). Se repite el experimento con una nueva carga de catalizador (W'') a la misma temperatura utilizando siempre un catalizador fresco en cada cambio de carga. Para la temperatura estudiada se obtuvieron una serie pares de datos (masa de catalizador y rendimiento inicial a la cetona), típicamente cinco pares de valores, que se utilizaron para calcular la velocidad inicial de reacción del ácido a dicha temperatura (ver anexo 9.1). Se repitió todo el procedimiento de nuevo para cada

temperatura de reacción (entre los 350 y los 450 °C) y para cada ácido estudiado. Las velocidades iniciales obtenidas se utilizan para calcular las energías de activación efectivas y las entropías de las reacciones de descarboxilación cetónica.

Procedimiento para la determinación de las velocidades iniciales de reacción y el TOF para las reacciones de descarboxilación cetónica de los ácidos pentanoico y 2-metilbutanoico usando ZrO₂ con diferentes tamaños de cristal y áreas superficiales.

Se determinan las velocidades iniciales y el TOF para los dos ácidos en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica y a 400 °C. El caudal alimentado fue de 36.0 g h⁻¹ ($F = 0.353 \text{ mol h}^{-1}$) de ácido y fueron usados 150 mL min⁻¹ de N₂ como gas portador. La masa del ZrO₂ con los diferentes tamaños de cristal y áreas superficiales osciló entre los 200 y 1000 mg para el ácido pentanoico y entre 1.00 y 6.00 g para el 2-metilbutanoico, utilizando en los casos de mayor tamaño de cristal (menor área) la cantidad de catalizador más elevada y viceversa. En cada experimento se pasaron unos 15 g de ácido.

Procedimiento para la reacción de ácido píválico sobre catalizadores de ZrO₂, BaO/ZrO₂, MgO, SiO₂, Fe(SO₄)/SiO₂ o Fe₂O₃/SiO₂ a temperaturas de 450, 500 y 550 °C.

Las reacciones se realizaron en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica y a temperaturas de 500 y 550 °C. Se usaron 2.50 g de catalizador (0.4 – 0.8 mm) y 50 mL min⁻¹ de N₂ como gas de arrastre. El ácido píválico fundido (calentado a 45 °C) se alimentó con un flujo de 8.50 g h⁻¹ ($WHSV = 3.4 \text{ h}^{-1}$) pasando en total 5 mL de sustrato por experimento. Con el ZrO₂ como catalizador también se testó utilizando H₂ (50 mL min⁻¹) como gas de arrastre. Las reacciones transcurrieron a presión atmosférica y temperaturas de entre 400 y 550 °C según el caso. Los productos fueron condensados y analizados *off-line*.

Procedimiento para la síntesis de ácido 2,2,5,5-tetrametilhexanodioico (2,2,5,5-tetrametiladípico).^[207]

Se adapta la preparación propuesta por Coffman *et al.*^[207] En un vaso de precipitados con agitación mecánica vigorosa y refrigerado a 0 °C por un baño de agua con hielo, se tiene una mezcla de agua desionizada (600 mL), ácido sulfúrico (7.5 mL) y ácido pivalico (51.0 g, 500 mmol). Durante 15 minutos se añade continuamente y a la vez peróxido de hidrógeno (35%, 43 mL, 500 mmol) y una disolución de FeSO₄ · 7 H₂O (139 g, 500 mmol) y ácido sulfúrico (27.5 mL) en 288 mL de agua desionizada. La mezcla resultante se concentra por evaporación hasta que quedan unos 250 mL. El sólido se filtra con embudo *buchner*, se lava con agua desionizada fría y se seca a vacío. El sólido obtenido se recristaliza dos veces con ácido acético (1 mL por g de sólido) obteniéndose el ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico como un sólido amarillo pálido (12.2 g, 60.3 mmol, rendimiento del 24.1%).

Reacción de descarboxilación cetónica en *batch* de ácidos adípico y 2,2,5,5-tetrametiladípico en presencia o no de catalizadores sólidos.

El sistema experimental consiste en un matraz (reactor) de 50 mL de fondo redondo con dos bocas. En una de las bocas del matraz se introduce un termopar para monitorizar la temperatura de reacción. En la otra boca del matraz está conectada mediante un codo largo a un segundo matraz, con una boca y una llave, refrigerado a 0 °C que actúa como recipiente colector de los productos condensados. Este matraz su vez está conectado a una bureta de gases que permite medir el caudal de gas que se produce durante la reacción. El reactor se carga con una mezcla de sustrato y de catalizador que se mantiene en agitación mediante un agitador magnético. Se cierra el sistema y una vez comprobada su estanqueidad se calienta el reactor mediante una manta calefactora semiesférica con una rampa de calentamiento de 9 K min⁻¹. La reacción se sigue por volumetría midiendo los gases generados con la bureta que cada cierto tiempo se descarga y se analizan los gases por CG. Se considera que la reacción ha terminado cuando se deja de generar gases.

El efecto de expansión del aire contenido en el reactor al calentar el sistema hasta la temperatura de reacción ha de tenerse en cuenta. Para ello se realizó un blanco con arena como inerte simulando el volumen que ocupa la mezcla reactiva

y se mide el incremento de volumen del aire conforme se calienta el reactor hasta la temperatura final de reacción.

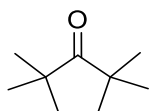
En la tabla siguiente se muestran las reacciones realizadas, con la cantidad de sustrato y de catalizador empleados en cada caso.

Tabla 6.4. Reacciones de descarboxilación cetónica realizadas en *batch*.

Entrada	Sustrato	Catalizador
1	Ácido adípico (4.99 g, 34.2 mmol)	10%mol NaOH (0.136 g, 3.40 mmol)
2	Ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico (10.0 g, 49.5 mmol)	10%mol BaO (0.768 g, 5.01 mmol)
3	Ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico (5.00 g, 24.8 mmol)	25%mol ZrO ₂ (0.750 g, 6.09 mmol)
4	Ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico (3.51 g, 17.4 mmol)	Sin catalizador (reacción térmica)

Procedimiento para la síntesis de 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona por metilación de ciclopentanona con yoduro de metilo.^[208]

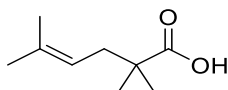
A un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo se añade 19.0 mL de dimetilsulfóxido y se calienta a 50 °C en un baño de aceite de silicona. Se añaden la ciclopentanona (0.846 g, 10.1 mmol), el yoduro de metilo (5.0 mL, 80.3 mmol) y el hidróxido potásico (11.2 g, 200 mmol) agitándose con una varilla magnética durante una hora. La mezcla se enfría a 0 °C con agua con hielo y se extrae con pentano (3 x 7 mL). Las tres fases orgánicas se juntan y lavan con agua desionizada (3 x 10 mL). La fase orgánica se seca con MgSO₄ y se elimina el pentano por destilación. El aceite incoloro obtenido como crudo es la 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona pura (0.879 g, 6.28 mmol, rendimiento del 62.2%).



^1H RMN (300 MHz, CDCl_3):^[209] δ = 1.68 (s, 4H), 0.95 (s, 12H).- ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3):^[210] δ = 226.7, 45.1, 34.7, 24.8.- EM: m/z (%):140 (33) [M^+], 27 (7), 41 (39), 56 (100), 69 (20), 97 (5).

Procedimiento para el aislamiento y la identificación del ácido 2,2,5-trimetilhex-4-enoico en la mezcla de productos.

El líquido orgánico que se obtuvo como producto de la reacción de 2,2,5,5-tetrametiladípico con BaO (2.50 g) se disuelve diclorometano (20 mL) y se extrae con una disolución saturada de bicarbonato sódico (2 x 25 mL). Las fases acuosas se juntan y se acidifican con ácido clorhídrico hasta un pH de 2. El sólido precipitado se extrae con diclorometano (25 mL) y se evapora el disolvente obteniéndose el ácido 2,2,5-trimetilhex-4-enoico como un sólido incoloro.

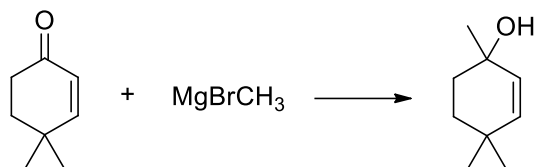


^1H RMN (300 MHz, CDCl_3):^[211] δ = 11.8 (s, 1H), 5.12 (tdq, J = 7.3, 2.8, 1.4 Hz, 1H), 2.25 (dt, J = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 1.71 (d, J = 1.3 Hz, 3H), 1.61 (d, J = 1.4 Hz, 3H), 1.18 (s, 6H).- ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3):^[211] δ = 184.6, 134.6, 119.6, 42.7, 38.4, 26.0, 24.5, 17.9.- EM: m/z (%):156 (23) [M^+], 27 (6), 41(50), 55 (9), 69 (100), 88 (43).

Procedimiento para la síntesis de 3,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-ona.^[212]

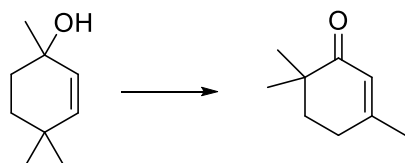
La síntesis de la 3,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-ona se realiza en dos etapas: partiendo de la 4,4-dimetilciclohex-2-en-1-ona se metila y se reduce a la vez el grupo carbonilo al alcohol terciario (1,4,4-trimetilciclohex-2-en-1-ol) y posteriormente se oxida y se reordena el alcohol.

1.



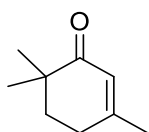
Bajo atmósfera inerte de nitrógeno en un matraz de fondo redondo y refrigerado a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un baño de hielo seco y acetona se introduce una disolución de 4,4-dimetilciclohex-2-en-1-ona (2.00 g, 16.1 mmol) en dietiléter anhidro (20 mL). A la mezcla agitada con una varilla magnética se le añade gota a gota mediante una jeringa con cierre hermético el reactivo de Grignard MgBrCH_3 en dietiléter (3M, 5.7 mL, 17.2 mmol). La mezcla se deja calentar libremente hasta temperatura ambiente. Transcurridas 2 horas desde la adición del reactivo se añade agua desionizada (10 mL) gota a gota. La fase orgánica se lava con agua (20 mL), se seca con MgSO_4 y se evapora el disolvente. Se obtiene una mezcla del 1,4,4-trimetilciclohex-2-en-1-ol con el sustrato de 75 a 25 aproximada. Esta mezcla se utiliza la siguiente etapa.

2.



En un matraz de fondo redondo, agitado y a temperatura ambiente se dispone una mezcla de clorocromato de piridinio (4.30 g, 20.0 mmol) en diclorometano (30 mL), a la que se le añade la mezcla de la etapa anterior (1.4 g, 8.21 mmol de 1,4,4-trimetilciclohex-2-en-1-ol) disuelta en diclorometano (10 mL). Transcurridas 2 horas a se añade dietiléter (40 mL). Se forman dos fases, una la etérea y otra resinosa negra. La fase resinosa se lava con dietiléter (20 mL). Se

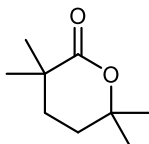
juntan las dos fases etéreas y se lavan consecutivamente con una disolución acuosa al 5% de NaOH (2 x 100 mL), una disolución acuosa al 5% de HCl (100 mL) y una disolución acuosa saturada de NaHCO₃ (2 x 50 mL). Se seca con MgSO₄ y se evapora el disolvente obteniéndose la 3,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-ona (1.11 g, 6.51 mmol, 79.3% de rendimiento).



¹H RMN (300 MHz, CDCl₃):^[213] δ = 5.74 (h, J = 1.5 Hz, 1H), 2.27 (td, J = 6.2, 1.7, 0.9 Hz, 2H), 1.90 (q, J = 1.0 Hz, 3H), 1.78 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 1.06 (s, 6H).- ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃):^[213] δ = 204.4, 160.2, 125.0, 40.1, 36.0, 28.4, 24.1, 24.0.- EM: m/z (%):138 (17) [M⁺], 39 (18), 54 (21), 67 (6), 82 (100), 110 (14).

Procedimiento para la síntesis de $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetrametil- δ -valerolactona (tetrahidro-3,3,6,6-tetrametil-2H-piran-2-ona).^[166]

En un matraz de fondo redondo y a reflujo se introduce una disolución de ácido 2,2,5-trimetilhex-4-enoico (0.102 g, 0.654 mmol, 92% de pureza) en dicloroetano (4 mL). Se añade triflato de plata (I) (8.0 mg, 0.030 mmol) y se deja reaccionar durante 15 h con agitación. El crudo se lava con una disolución saturada de NaHCO₃ (3 x 4 mL), se seca con MgSO₄ y se evapora el disolvente. Se obtiene la $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetrametil- δ -valerolactona (90 mg, 0.562 mmol, 94% de rendimiento) como un sólido amarillo-marrón.



¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.82 – 1.61 (m, 4H), 1.33 (s, 6H), 1.21 (s, 6H).- ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃):^[166] δ = 177.7, 82.5, 37.2, 32.0, 31.5, 28.9, 27.6.- EM: m/z (%): 156(0) [M⁺], 41 (34), 56 (100), 70 (18), 95 (11), 113 (17), 141 (9).

Procedimiento para las reacciones de descarboxilación cetónica de ácido pentanoico sobre ZrO₂ con reúsos y reactivaciones intermedias.

El experimento se llevó a cabo en el reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Se empleó 1.00 g de ZrO₂ diluido con SiC y la reacción transcurrió a 400 °C. Se alimentó el ácido pentanoico con 13.4 g h⁻¹ (*WHSV* = 13.4 h⁻¹) conjuntamente con 50 mL min⁻¹ de N₂ como gas de arrastre. La duración cada serie fue de 420 min (7 h), con un total de 4 series de reacciones. Cada cierto tiempo se sacaba muestra para analizar la composición del producto. Entre dos series consecutivas el catalizador se regeneró *in-situ* por calcinación a 500 °C bajo una corriente de aire (50 mL min⁻¹) durante 2 horas.

Procedimiento para las reacciones de ácido decanoico sobre el catalizador bifuncional Pt(3%)/ZrO₂.

Las reacciones se llevaron a cabo en el reactor de lecho fijo que puede trabajar a presión. La reacción transcurrió a 400 °C y se utilizaron 2.50 g de Pt(3%)/ZrO₂ mezclado con SiC. Se alimentó el ácido decanoico con 9 mL h⁻¹ (8.01 g h⁻¹, *WHSV* = 3.204 h⁻¹) junto con 430 mL min⁻¹ de H₂. Las reacciones se realizaron a 1, 5, 10 y 20 bar de presión de forma consecutiva, empezando por la menor presión. Cada reacción tiene una duración de 33 min 20 s.

Procedimiento para las reacciones de hidrodeshidrogenación de 5-nonano sobre Pt(2%)/Al₂O₃.

Las reacciones fueron realizadas en el reactor de lecho fijo, equipado para trabajar a presión. Se utilizaron 1.50 g de Pt(2%)/Al₂O₃ diluido con SiC y emplazado en el reactor. Se alimentó la 5-nonano con un caudal de 9 mL h⁻¹ (7.39 g h⁻¹, *WHSV* = 4.93 h⁻¹) conjuntamente a 430 mL min⁻¹ de H₂. El reactor se calentaba a la temperatura de reacción (100, 200, 300 y 400 °C) y una vez alcanzada la temperatura de reacción se variaba la presión entre 1 y 40 bar. Cada reacción tiene una duración de 33 min 20 s.

6.5.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Y LOS PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DEL EL CAPÍTULO 4 “TRANSFORMACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL Y DEL ÉSTER METÍLICO DE UN ÁCIDO GRASO EN CERAS”

6.5.2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

ZrO₂.

Se preparó el ZrO₂ como en el apartado anterior (6.5.1.1)

Pt(2%)/Al₂O₃.

El catalizador de Pt(2%)/Al₂O₃ se preparó mediante impregnación a volumen de poro. Se preparó una solución con la concentración correspondiente de H₂PtCl₆ · 6 H₂O en agua. El Al₂O₃ (ChemPur, 0.4 – 0.8 mm) utilizado como soporte se impregnó con la disolución, se secó a vacío y después a 100 °C durante toda la noche. El catalizador se activó (redujo) *in situ* en el reactor. Se empleó una presión de hidrógeno de 40 bar y un flujo de hidrógeno de 150 mL min⁻¹ a 400 °C durante 2 horas empleando una rampa de calentamiento de 9 K min⁻¹.

6.5.2.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS

Procedimiento para las reacciones de transformación de aceite de girasol sobre ZrO₂ a varias temperaturas.

El reactor de lecho fijo a presión atmosférica fue rellenado con 2.5 g de ZrO₂ mezclado con SiC. A las temperaturas de 400, 450 y 500 °C y empezando por la menor de ellas se pasó aceite de girasol durante 33 min 20 s con un caudal de 9 mL h⁻¹ (8.28 g h⁻¹, *WHSV* = 3.31 h⁻¹) junto a un flujo de 100 mL min⁻¹ de H₂. Una muestra

de gases de escape se extrajo cada cierto tiempo mediante una jeringa y se analizó *off-line*.

Procedimiento para las hidrogenaciones sobre Pt(2%)/Al₂O₃ del producto de transformación de aceite de girasol sobre ZrO₂.

Las reacciones fueron realizadas en el reactor de lecho fijo que permitió trabajar a presión. Se utilizaron 1.50 g de Pt(2%)/Al₂O₃ diluido con SiC emplazado en el reactor y se alimentó el aceite de girasol con un flujo de 7.41 g h⁻¹, (*WHSV* = 4.94 h⁻¹) y con un caudal de 150 mL min⁻¹ de H₂. El reactor se calentó a la temperatura de reacción (400 °C), una vez alcanzada la temperatura de reacción se presurizó hasta 40 bar mediante la BPR y finalmente se pasó la alimentación durante 70 min (8.6 g de sustrato en total).

Procedimiento para las reacciones de descarboxilación cetónica del ácido oleico sobre ZrO₂.

La reacción de descarboxilación cetónica del ácido oleico sobre el ZrO₂ se realizó en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica en presencia de 2.50 g de ZrO₂ diluido en SiC. Se utilizaron 50 mL min⁻¹ de N₂ como gas de arrastre, 8.01 g h⁻¹ de ácido oleico (*WHSV* = 3.20 h⁻¹) a temperaturas de 400 y 450 °C.

Procedimiento para las reacciones de transformación del estearato de metilo sobre ZrO₂ a varias temperaturas.

Las reacciones se realizaron en el reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Se usaron 2.50 g de ZrO₂ diluido con SiC y emplazado dentro del reactor. Se calentó a la temperatura de reacción y se alimentó el estearato de metilo con un flujo de 9 mL h⁻¹ (7.56 g h⁻¹, *WHSV* = 3.02 h⁻¹), juntamente con 100 mL min⁻¹ de H₂ como gas de arrastre. La temperatura de reacción osciló entre los 400 y 550 °C. Todos los experimentos se llevaron a cabo con el mismo lecho empezando por la temperatura más baja. Cada experimento a la misma

temperatura tiene una durada de 33 min 20 s. Cada cierto tiempo se extrajo una muestra de gases de escape mediante una jeringa y se analizó *off-line*.

Procedimiento para síntesis del estearato de metilo marcado isotópicamente con ^{13}C .

Se siguió el procedimiento propuesto por Leon *et al.*^[214] (ejemplo 9). En un matraz de fondo redondo y agitado magnéticamente se colocaron 90 mL de diclorometano anhidro y 1.00 g de MeOH marcado isotópicamente (99% ^{13}C). A la mezcla enfriada en un baño de agua con hielo se le añadieron 6.7 mL de trietilamina y 9.45 g de cloruro de estearoílo gota a gota. Se dejó reaccionar durante 2 h, seguidamente se eliminó el disolvente a vacío obteniéndose un crudo. Éste se purificó mediante cromatografía por columna empleando sílica (0.04 – 0.06 mm) como fase estacionaria y diclorometano como eluyente. Se obtuvo el estearato de metilo marcado isotópicamente con un rendimiento del 88% y una pureza del 98% del carbón ^{13}C marcado en el alcohol del éster.

Procedimiento para la reacción de metanol sobre ZrO_2 .

La transformación de metanol sobre el ZrO_2 se ejecutó en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica en presencia de 2.50 g de ZrO_2 diluido en SiC. Se utilizaron 7.13 g h^{-1} de metanol ($WHSV = 2.85 \text{ h}^{-1}$) 50 mL min^{-1} de N_2 como gas de arrastre a la temperatura de $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.5.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DEL EL CAPÍTULO 5 “CONVERSIÓN DIRECTA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN ALQUENOS MEDIANTE ÓXIDO DE TITANIO EN AUSENCIA DE METALES NOBLES”

6.5.3.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

ZrO₂ y TiO₂ (ChemPur).

Los catalizadores de ZrO₂ y de TiO₂ fueron suministrados por ChemPur en forma de pellets. Se redujo el tamaño de éstos mediante un mortero cerámico, utilizando solo la fracción de 0.4 – 0.8 mm cribada con tamices metálicos.

TiO₂ P25, (Evonik-Degussa).

El catalizador TiO₂ P25 de Evonik-Degussa se obtuvo en forma de polvo que se compactó a pastillas mediante un troquel y una prensa hidráulica. Éstas se fragmentaron con la ayuda de un mortero cerámico y se tamizaron, usando solo las partículas con un tamaño comprendido entre los 0.4 y los 0.8 mm.

6.5.3.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS

En este apartado, si no se indica lo contrario, el catalizador de TiO₂ utilizado en los experimentos fue el suministrado por ChemPur.

Procedimiento para las reacciones de transformación del ácido decanoico y la 2-undecanona sobre TiO₂.

Las reacciones se realizaron en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. En todos los casos se usaron 2.50 g de TiO₂, mezclado con SiC, 9.00 mL

h^{-1} de sustrato (ácido decanoico: 7.92 g h^{-1} , $WHSV = 3.17 \text{ h}^{-1}$; 2-undecanona: 7.47 g h^{-1} , $WHSV = 2.99 \text{ h}^{-1}$) y con un flujo de 50 mL min^{-1} de N_2 como gas de arrastre (excepto de un caso en los experimentos con 2-undecanona, en el que se utilizó un flujo de 50 mL min^{-1} de H_2).

Usando como sustrato ácido decanoico con el TiO_2 de ChemPur el intervalo de temperaturas estudiado fue de 300 a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ y con el TiO_2 P25 de Evonik-Degussa fue de 350 a $425 \text{ }^\circ\text{C}$. En el caso en el que se evaluó la actividad del material con el tiempo, la temperatura de reacción fue de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 333 min en cada uno de los dos experimentos con calcinación intermedia *in-situ* en aire (50 mL min^{-1}) a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h .

Utilizando la 2-undecanona como reactivo, la reacción se llevó a cabo a $425 \text{ }^\circ\text{C}$, siendo N_2 o H_2 el gas de arrastre según la reacción.

En el caso del ácido decanoico, el catalizador se regeneró *in situ* (50 mL min^{-1} de aire) a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h .

Aislamiento del undeceno por destilación y su transformación catalítica.

Las fracciones de producto obtenidos al pasar 2-undecanona sobre TiO_2 se juntaron y se destiló la mezcla (38 g) a presión reducida (5 mbar). Se recogió el destilado en diferentes fracciones obteniéndose un rendimiento del 17% para la fracción olefínica C_{11} .

Esta fracción destilada se utilizó como alimentación y se pasó a través del reactor de lecho fijo, relleno de 2.50 g de TiO_2 , junto con nitrógeno como gas portador (100 mL min^{-1}). La velocidad de alimentación del líquido orgánico fue de 6.66 g h^{-1} ($WHSV = 2.66 \text{ h}^{-1}$) a una temperatura de reacción de $425 \text{ }^\circ\text{C}$.

Procedimiento para las reacciones sobre TiO_2 usando como sustrato limoneno, α -terpineno, 4-metil-1-ciclohexeno, las mezclas de nitrobenceno con limoneno y α -terpineno y las mezclas de α -terpineno con 2-pentanona y ácido pentanoico.

Un reactor de lecho fijo a presión atmosférica fue utilizado para la ejecución de las reacciones. Los sustratos comerciales puros (limoneno, α -terpineno y el 4-

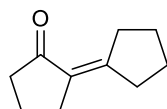
metil-1-ciclohexeno) se utilizaron directamente sin ningún tipo de purificación. Las mezclas de nitrobenzono con limoneno y α -terpineno y las mezclas de α -terpineno con 2-pentanona y ácido pentanoico se prepararon previamente en las correspondientes proporciones y después se introdujo la mezcla en la jeringa de alimentación al reactor. En todos los casos se usaron 2.50 g de TiO_2 mezclado con SiC, 100 mL min^{-1} de N_2 como gas de arrastre, $425 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura y 9.00 mL h^{-1} de sustrato (limoneno y α -terpineno: 7.6 g h^{-1} , $WHSV = 3.04 \text{ h}^{-1}$; 4-metil-1-ciclohexeno: 7.19 g h^{-1} , $WHSV = 2.88 \text{ h}^{-1}$; mezclas de limoneno y α -terpineno con nitrobenzono: 8.19 g h^{-1} , $WHSV = 3.28 \text{ h}^{-1}$; mezcla de α -terpineno y 2-pentanona: 7.35 g h^{-1} , $WHSV = 2.94 \text{ h}^{-1}$; mezcla de α -terpineno y ácido pentanoico: 8.06 g h^{-1} , $WHSV = 3.22 \text{ h}^{-1}$).

Procedimiento para las reacciones de 2-pentanona sobre TiO_2 .

Se situaron 0.50 g de TiO_2 mezclado con SiC en el reactor de lecho fijo a presión atmosférica. A $425 \text{ }^\circ\text{C}$ y bajo corriente de 100 mL min^{-1} de N_2 se alimentó el reactor con 2-pentanona a un flujo de entre 9 y 90 mL h^{-1} (7.28 a 72.8 g h^{-1} , $WHSV$ de 14.6 a 145 h^{-1}).

Síntesis y reacción catalítica del producto de condensación aldólica de ciclopentanona (2-ciclopentiliden-1-ciclopentanona).

En un matraz de fondo redondo de 100 mL equipado con condensador de reflujo se dispone ciclopentanona (50 mL) y una solución acuosa de NaOH (10 %peso, 5 mL). La mezcla de reacción se agitó mediante una barra de agitación magnética y se calentó a reflujo. Después de 20 h la mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y la fase orgánica se separó de la fase acuosa por decantación. El crudo se destiló a presión reducida (8 – 9 mBar) y se aisló la 2-ciclopentiliden-1-ciclopentanona con un rendimiento del 43%.



EM: m/z (%): 150(100) [M⁺], 39 (26), 79 (81), 91 (37), 84 (36), 107 (29), 121 (33).

El producto de condensación (2-ciclopentiliden-1-ciclopentanona) se pasó a través del reactor de lecho fijo (2.50 g de TiO₂) con un caudal de 9.09 g h⁻¹ (*WHSV* = 3.64 h⁻¹), con un flujo de 100 mL min⁻¹ de nitrógeno como gas portador y una temperatura de reacción de 425 °C.

Procedimiento para las reacciones de ácido pentanoico sobre un doble lecho de TiO₂ y Pt(2%)/Al₂O₃.

Los experimentos fueron realizados en el reactor de lecho fijo a presión. Se situaron en el interior del reactor 2.50 g de TiO₂ y 1.50 g de Pt(2%)/Al₂O₃. A 400 °C y con 40 bar de presión de hidrógeno, el reactor fue alimentado con 9 mL h⁻¹ de ácido pentanoico (8.37 g h⁻¹, *WHSV* = 3.35 h⁻¹ respecto al TiO₂) y con 100 mL min⁻¹ de H₂. El tiempo total de reacción fue de casi 670 min, sacando muestra de forma periódica.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES GENERALES

7. CONCLUSIONES GENERALES

A lo largo de los diferentes capítulos se han ido exponiendo las conclusiones de los resultados experimentales logrados. A continuación se van a mencionar las conclusiones más reseñables de cada uno de ellos.

La reacción de descarboxilación cetónica ha sido una constante a lo largo del presente trabajo, y se demostró que el ZrO_2 es un excelente catalizador de la reacción. Se reveló razonablemente estable con el tiempo. Aunque perdió cierta actividad con el transcurso del tiempo se recuperó en buena medida por calcinación.

En condiciones habituales a las que se suele realizar la reacción de descarboxilación cetónica, el ZrO_2 es capaz de catalizar reacciones con ácidos carboxílicos con al menos un H_α . Se demostró que el ácido 2-metilbutanoico, con un metilo sustituyendo a uno de los H_α , está más impedido estéricamente que el ácido pentanoico, con dos H_α , lo que conduce a menores velocidades de reacción. Para el 2-metilbutanoico las reacciones ocurren preferentemente en las aristas y los vértices del catalizador frente a la mayor predominancia de las reacciones en los planos para ácido pentanoico.

Se comprobó que, aunque se fueren las condiciones de reacción, no es posible que se produzca la descarboxilación cetónica del ácido pivalico (ácido α,α -disustituido). En este caso se tuvo lugar la reacción retro-Koch además de otras reacciones como la hidrogenación, el reordenamiento y la fractura del ácido. En el caso del ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico también predomina la reacción retro-Koch produciendo dos isómeros del ácido 2,2,5-trimetilhexenoico. Todos los resultados obtenidos refuerzan el mecanismo del β -cetoácido como mecanismo universal para la descarboxilación cetónica.

El ZrO_2 fue empleado como catalizador para la transformación de estearato de metilo en alcanos lineales de cadena larga que pueden sustituir o mimetizar ceras naturales. La transformación se realizó a 450 °C con un rendimiento a las ceras

del 60% (con un 72% de moléculas con 35 carbonos). Además se consigue un rendimiento del 27% a diésel de alta calidad y casi libre de oxígeno. Por otro lado, también se transformó aceite de girasol en ceras con un rendimiento de más del 40% y un 25% a diésel de alta calidad. En el caso del aceite se aplicó un proceso en dos etapas debido al contenido alto de oxígeno después del primero. En una primera etapa se transformó el aceite de girasol sobre el ZrO_2 en una mezcla de compuestos orgánicos. En una segunda etapa el producto crudo se hidrodeshoxigenó sobre un catalizador de 2%Pt/ Al_2O_3 a 400 °C y 40 bar. A pesar de estos resultados interesantes para aplicaciones industriales, se apreció una considerable fragmentación. En el caso del aceite, la mayor fractura de las moléculas fue debida en cierta medida a las insaturaciones de los ácidos grasos. Otra causa que se favoreció para explicar las fragmentaciones es un mecanismo radicalario de degradación supuestamente promovido por el glicerol, tal y como se comprobó a altas temperaturas con el estearato. Por esto se llega a la conclusión que es preferible emplear ácidos o ésteres metílicos en vez de triglicéridos para la producción de ceras lineales de cadena larga.

La reacción de descarboxilación cetónica de ácidos carboxílicos también es catalizada por el TiO_2 . A 325 – 350 °C éste muestra mayores rendimientos a la cetona que el ZrO_2 . A mayores temperaturas, el TiO_2 además cataliza una serie de reacciones en cascada que desembocan en la obtención de olefinas. Se demostró que ocurrieron sobre la superficie del TiO_2 la transferencia de hidrógenos entre diferentes moléculas y la condensación aldólica de cetonas, ambas jugando un papel importante en la formación de las olefinas. Finalmente se comprobó que el TiO_2 presenta ciertas ventajas en comparación al ZrO_2 en cuanto a la producción de bio-carburantes, ya que se logra aumentar los productos de mayor peso molecular en el producto final debido a las reacciones de formación de enlaces C–C que cataliza. Esto posibilita emplear moléculas más pequeñas y llegar a un rendimiento a diésel más alto que con ZrO_2 .

CAPÍTULO 8

BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [2] A. Corma, S. Iborra, *Adv. Catal.* **2006**, *49*, 239–302.
- [3] S. Coluccia, A. Tècnic, en *Proceeding of the 7th International Congress on Catalysis*, Tokio, Japón, **1980**.
- [4] H. G. Scott, *J. Mater. Sci.* **1975**, *10*, 1527–1535.
- [5] R. H. Nielsen, J. H. Schlewitz, H. Nielsen, S. Updated by, *Zirconium and Zirconium Compounds* en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- [6] M. C. Muñoz, S. Gallego, J. I. Beltrán, J. Cerdá, *Surf. Sci. Rep.* **2006**, *61*, 303–344.
- [7] G. Busca, *Chapter 6 - Metal Oxides as Acid-Base Catalytic Materials* en *Heterogeneous Catalytic Materials*, Elsevier, Amsterdam, **2014**.
- [8] K. Tanabe, T. Yamaguchi, *Catal. Today* **1994**, *20*, 185–197.
- [9] K. Pokrovski, K. T. Jung, A. T. Bell, *Langmuir* **2001**, *17*, 4297–4303.
- [10] L. E. Davies, N. A. Bonini, S. Locatelli, E. E. Gonzo, *Lat. Am. Appl. Res.* **2005**, *35*, 23–28.
- [11] R. H. Nielsen, G. Wilfing, *Zirconium and Zirconium Compounds* en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [12] T. Setoyama, *Catal. Today* **2006**, *116*, 250–262.
- [13] N. E. McGuire, N. Kondamudi, L. M. Petkovic, D. M. Ginosar, *Appl. Catal., A* **2012**, *429–430*, 59–66.
- [14] M. Ziolek, J. Kujawa, J. Czyzniewska, I. Nowak, A. Aboulayt, O. Saur, J. C. Lavalley, *Appl. Catal., A* **1998**, *171*, 109–115.
- [15] T. Jones, T. A. Egerton, *Titanium Compounds, Inorganic* en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- [16] M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, *J. Phys.-Condes. Matter* **2012**, *24*, 6.
- [17] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2073–2076.
- [18] G. Busca, H. Saussey, O. Saur, J. C. Lavalley, V. Lorenzelli, *Appl. Catal.* **1985**, *14*, 245–260.
- [19] L. Ferretto, A. Glisenti, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1181–1188.

-
- [20] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 185–297.
- [21] A. N. Zagoruiko, V. V. Shinkarev, S. V. Vanag, G. A. Bukhtiyarova, *Catal. Ind.* **2011**, *2*, 343–352.
- [22] P. D. N. Svoronos, T. J. Bruno, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5321–5336.
- [23] P. Forzatti, L. Lietti, E. Tronconi, *Catalytic Removal of NOx Under Lean Conditions from Stationary and Mobile Sources en Catalysis for Sustainable Energy Production*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**, pp. 393–438.
- [24] M. S. Wainwright, N. R. Foster, *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **1979**, *19*, 211–292.
- [25] K. Ueda, M. Okuno, T. Kawabata, S. Tanaka (Nippon Shokubai Co., Ltd., Japan), EP539878A2, **1993**.
- [26] T. M. Mata, A. A. Martins, N. S. Caetano, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 217–232.
- [27] Y. Chisti, *Biotechnol. Adv.* **2007**, *25*, 294–306.
- [28] B. Freedman, R. O. Butterfield, E. H. Pryde, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 1375–1380.
- [29] F. Ma, M. A. Hanna, *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1–15.
- [30] S. S. Yazdani, R. Gonzalez, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2007**, *18*, 213–219.
- [31] A. Colombaro, L. Roger, P. Boyaval, *Biotechnol. Bioeng.* **1993**, *42*, 1091–1098.
- [32] Y. S. Park, H. Ohtake, K. Toda, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1990**, *33*, 259–263.
- [33] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- [34] M. Bertero, G. de la Puente, U. Sedran, *Fuel* **2012**, *95*, 263–271.
- [35] D. M. Alonso, J. Q. Bond, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1493–1513.
- [36] J. Horvat, B. Klaić, B. Metelko, V. Šunjić, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2111–2114.
- [37] D. W. Rackemann, W. O. S. Doherty, *Biofuel. Bioprod. Bior.* **2011**, *5*, 198–214.
- [38] J. C. Serrano-Ruiz, D. Wang, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2010**, *12*, 574–577.
- [39] P. M. Ayoub, J.-P. Lange (Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Neth.), WO2008142127A1, **2008**.
- [40] M. Renz, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 979–988.
- [41] H. Siegel, M. Eggersdorfer, *Ketones en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2000**.
- [42] Y.-L. Hwang, T. C. Bedard, *Ketones en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- [43] W. L. Howard, *Acetone en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.

- [44] W. Meiser, K. H. Buechel, W. Kraemer, F. Grewe (Bayer A.-G.), DE2201063A1, **1973**.
- [45] S. L. Malhotra, R. W. Wong, M. P. Breton (Xerox Corporation, USA), US6461417B1, **2002**.
- [46] A. D. Tomlinson (Unilever PLC, UK; Unilever N.V.; Hindustan Lever Limited), WO2001094522A1, **2001**.
- [47] W. Seipel, H. Hensen, N. Boyxen (Cognis Deutschland G.m.b.H., Germany), DE19958521A1, **2001**.
- [48] C. Friedel, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1858**, *108*, 122–125.
- [49] M. Weber, M. Kleine-Boymann, *Phenol en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [50] E. R. Squibb, *J. Am. Chem. Soc.* **1895**, *17*, 187–201.
- [51] S. Sugiyama, K. Sato, S. Yamasaki, K. Kawashiro, H. Hayashi, *Catal. Lett.* **1992**, *14*, 127–133.
- [52] J. C. Kuriacose, S. S. Jewur, *J. Catal.* **1977**, *50*, 330–341.
- [53] A. Westfechtel, C. Breucker, B. Gutsche, L. Jeromin, H. Eierdanz, H. Baumann, K. H. Schmid, W. Nonnenkamp (Henkel K.-G.a.A., Germany), DE4121117A1, **1993**.
- [54] M. A. Hasan, M. I. Zaki, L. Pasupulety, *Appl. Catal., A* **2003**, *243*, 81–92.
- [55] M. Gliński, J. Kijeński, A. Jakubowski, *Appl. Catal., A* **1995**, *128*, 209–217.
- [56] K. Parida, H. K. Mishra, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1999**, *139*, 73–80.
- [57] R. Novotny, S. Paulsen (Bergwerksverband G.m.b.H.), DE1158050, **1963**.
- [58] V. N. Panchenko, Y. A. Zaytseva, M. N. Simonov, I. L. Simakova, E. A. Paukshtis, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2014**, *388–389*, 133–140.
- [59] V. I. Yakerson, A. M. Rubinshtein, L. A. Gorskaya (Zelinskii, N. D., Institute of Organic Chemistry), GB1208802, **1970**.
- [60] A. Corma, M. Renz, C. Schaverien, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 739–741.
- [61] E. Müller-Erlwein, *Chem. Ing. Tech.* **1990**, *62*, 416–417.
- [62] J. Graille, D. Pioch (Centre de Cooperation Internationale en Recherche Agronomique pour le Developpement, Fr.), EP457665A1, **1991**.
- [63] M. Glinski, J. Kijenski, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, *69*, 123–128.
- [64] K. M. Dooley, A. K. Bhat, C. P. Plaisance, A. D. Roy, *Appl. Catal., A* **2007**, *320*, 122–133.
- [65] R. Pestman, A. van Duijne, J. A. Z. Pieterse, V. Ponec, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1995**, *103*, 175–180.
- [66] M. Gliński, J. Kijeński, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, *69*, 123–128.
- [67] G. P. Hussmann (Amoco Corp.), US4754074A, **1988**.

-
- [68] O. Nagashima, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2005**, *227*, 231–239.
- [69] S. D. Randery, J. S. Warren, K. M. Dooley, *Appl. Catal., A* **2002**, *226*, 265–280.
- [70] C. Schommer, K. Ebel, T. Dockner, M. Irgang, W. Hoelderich (BASF A.-G., Germany), DE3825873A1, **1990**.
- [71] J. R. Zoeller, C. A. Crooks, B. E. Wilson (Eastman Chemical Company, USA), US6265618B1, **2001**.
- [72] L. J. Goossen, P. Mamone, O. Christoph (Cognis IP Management GmbH), EP2468708A1, **2012**.
- [73] C. A. Smith, L. F. Theiling, Jr. (Union Carbide Corp., USA), US4172097A, **1979**.
- [74] R. Jacquot (Rhodia Chimie), WO2002036536A1, **2002**.
- [75] L. Ruzicka, M. Stoll, H. Schinz, *Helv. Chim. Acta* **1926**, *9*, 249–264.
- [76] M. Renz, A. Corma, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 2036–2039.
- [77] O. Neunhoeffer, P. Paschke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1939**, *72*, 919–929.
- [78] R. Pestman, R. M. Koster, A. van Duijne, J. A. Z. Pieterse, V. Ponec, *J. Catal.* **1997**, *168*, 265–272.
- [79] L. Rand, W. Wagner, P. O. Warner, L. R. Kovac, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1034–1035.
- [80] A. L. Miller, N. C. Cook, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2732–2735.
- [81] M. Gliński, W. Szymański, D. Łomot, *Appl. Catal., A* **2005**, *281*, 107–113.
- [82] M. Gliński, J. Szudybill, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2002**, *77*, 335–340.
- [83] R. Klimkiewicz, E. Fabisz, I. Morawski, H. Grabowska, L. Syper, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2001**, *76*, 35–38.
- [84] M. Gliniski, M. Kaszubski, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, *70*, 271–274.
- [85] R. Klimkiewicz, H. Teterycz, H. Grabowska, I. Morawski, L. Syper, B. W. Licznarski, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 533–535.
- [86] R. Klimkiewicz, H. Teterycz, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2002**, *75*, 165–168.
- [87] H. Lermer, W. Hoelderich, M. Schwarzmann (BASF A.-G., Fed. Rep. Ger.), DE3638005A1, **1988**.
- [88] S. Liang, R. Fischer, F. Stein, J. Wulff-Doring (BASF Aktiengesellschaft), WO9961402A1, **1999**.
- [89] W. Kleine-Homann (Huels A.-G., Fed. Rep. Ger.), DE3637787A1, **1988**.
- [90] L. M. Orozco, M. Renz, A. Corma, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2430–2442.
- [91] L. M. Orozco, M. Renz, A. Corma, *Green Chem.* **2017**, *19*, 1555–1569.
- [92] N. Plint, D. Ghavalas, T. Vally, V. D. Sokolovski, N. J. Coville, *Catal. Today* **1999**, *49*, 71–77.

- [93] N. D. Plint, N. J. Coville, D. Lack, G. L. Natrass, T. Vallay, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2001**, *165*, 275–281.
- [94] M. Fukui, S. Hayashi, T. Okamoto, I. Koga, T. Inoi (Chisso Corp.), DE2223811A, **1972**.
- [95] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1089–1094.
- [96] T. S. Hendren, K. M. Dooley, *Catal. Today* **2003**, *85*, 333–351.
- [97] M. Jayamani, C. N. Pillai, *J. Catal.* **1984**, *87*, 93–97.
- [98] S. Ananthan, N. Venkatasubramanian, C. N. Pillai, *J. Catal.* **1984**, *89*, 489–497.
- [99] Y. Kamimura, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, T. Akashi, *Appl. Catal., A* **2003**, *252*, 399–410.
- [100] Y. Kamimura, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, M. Fukui, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 232–233.
- [101] H. Teterycz, R. Klimkiewicz, B. W. Licznerski, *Appl. Catal., A* **2001**, *214*, 243–249.
- [102] T. Akashi, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, K. Inui, *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 411–416.
- [103] G. A. H. Mekhemer, S. A. Halawy, M. A. Mohamed, M. I. Zaki, *J. Catal.* **2005**, *230*, 109–122.
- [104] N. Saito (Nippon Catalytic Chem Ind), JP08198796A, **1996**.
- [105] V. I. Yakerson, E. A. Fedorovskaya, A. L. Klyachko-Gurvich, A. M. Rubinshtein, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1961**, 1527–1528.
- [106] (Daicel Chemical Industries, Ltd.), JP57197237A, **1982**.
- [107] Y. Lee, J.-W. Choi, D. J. Suh, J.-M. Ha, C.-H. Lee, *Appl. Catal., A* **2015**, *506*, 288–293.
- [108] K. Matsuoka, K. Tagawa (Daicel Chemical Industries, Ltd.), JP61207354A, **1986**.
- [109] N. P. Matsota, V. D. Mezhev, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* **1970**, *43*, 2330–2332.
- [110] K. Okumura, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **1996**, *164*, 440–448.
- [111] H. Froehlich, M. Schneider, W. Himmele, M. Strohmeyer, G. Sandrock, K. Baer (BASF A.G.), DE2758113A1, **1979**.
- [112] T. Yokoyama, T. Setoyama, T. Maki (Mitsubishi Kasei Corp.), JP03261739A, **1991**.
- [113] Y. A. Zaytseva, V. N. Panchenko, M. N. Simonov, A. A. Shutilov, G. A. Zenkovets, M. Renz, I. L. Simakova, V. N. Parmon, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 846–855.

-
- [114] C. Liu, A. Karim, V. Lebarbier, D. Mei, Y. Wang, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1782–1789.
- [115] R. W. Snell, B. H. Shanks, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 512–518.
- [116] R. W. Snell, B. H. Shanks, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 783–789.
- [117] C. A. Gaertner, J. C. Serrano-Ruiz, D. J. Braden, J. A. Dumesic, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 6027–6033.
- [118] C. A. Gaertner, J. C. Serrano-Ruiz, D. J. Braden, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **2009**, *266*, 71–78.
- [119] C. A. Gärtner, J. C. Serrano-Ruiz, D. J. Braden, J. A. Dumesic, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1121–1124.
- [120] S. H. Hakim, B. H. Shanks, J. A. Dumesic, *Appl. Catal., B* **2013**, *142–143*, 368–376.
- [121] M. Gliński, J. Kijeński, *Appl. Catal., A* **2000**, *190*, 87–91.
- [122] M. Gliński, G. Zalewski, E. Burno, A. Jerzak, *Appl. Catal., A* **2014**, *470*, 278–284.
- [123] R. Martinez, M. C. Huff, M. A. Barteau, *J. Catal.* **2004**, *222*, 404–409.
- [124] F. Wattimena (Shell Internationale Research Maatschappij B. V.), EP85996A2, **1983**.
- [125] A. D. Murkute, J. E. Jackson, D. J. Miller, *J. Catal.* **2011**, *278*, 189–199.
- [126] F. Billaud, A. K. Tran Minh, P. Lozano, D. Pioch, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58–59*, 605–616.
- [127] A. Leung, D. G. B. Boocock, S. K. Konar, *Energy Fuels* **1995**, *9*, 913–920.
- [128] W. Kleine-Homann (Huels A.-G.), DE3709765A1, **1988**.
- [129] K. S. Kim, M. A. Barteau, *J. Catal.* **1990**, *125*, 353–375.
- [130] F. Gonzalez, G. Munuera, J. A. Prieto, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, *74*, 1517–1529.
- [131] M. Decker, H. Wache, W. Franzischka (BASF A.-G., Fed. Rep. Ger.), EP306873A2, **1989**.
- [132] J. C. Kuriacose, R. Swaminathan, *J. Catal.* **1969**, *14*, 348–354.
- [133] R. Pestman, R. M. Koster, E. Boellaard, A. M. van der Kraan, V. Ponec, *J. Catal.* **1998**, *174*, 142–152.
- [134] Y. Yamada, M. Segawa, F. Sato, T. Kojima, S. Sato, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2011**, *346*, 79–86.
- [135] S. S. Kistler, S. Swann, E. G. Appel, *Ind. Eng. Chem.* **1934**, *26*, 388–391.
- [136] M. A. Jackson, S. C. Cermak, *Appl. Catal., A* **2012**, *431–432*, 157–163.
- [137] K. Parida, J. Das, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2000**, *151*, 185–192.
- [138] J. A. Martens, M. Wydoodt, P. Espeel, P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *78*, 527–534.

- [139] M. Alas, M. Crochemore (Rhone-Poulenc Chimie SA, Fr.), EP626364A1, **1994**.
- [140] (Bayer & Co.), DE256622, **1911**.
- [141] T. N. Pham, D. Shi, T. Sooknoi, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2012**, *295*, 169–178.
- [142] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC, Boca Raton, **2003–2004**.
- [143] V. I. Yakerson, L. I. Lafer, A. L. Klyachko-Gurvich, A. M. Rubinshtein, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* **1966**, *15*, 65–69.
- [144] R. Pestman, R. M. Koster, J. A. Z. Pieterse, V. Ponec, *J. Catal.* **1997**, *168*, 255–264.
- [145] T. N. Pham, T. Sooknoi, S. P. Crossley, D. E. Resasco, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2456–2473.
- [146] R. A. Hites, K. Biemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5772–5777.
- [147] A. Pulido, B. Oliver-Tomas, M. Renz, M. Boronat, A. Corma, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 141–151.
- [148] E. Bamberger, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1910**, *43*, 3517–3520.
- [149] J. C. Serrano-Ruiz, J. Luetlich, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.* **2006**, *241*, 45–55.
- [150] B. Oliver-Tomas, Máster en Química Sostenible thesis, Universitat Politècnica de València (España) **2012**.
- [151] A. V. Ignatchenko, M. M. Manichanh, Z. Liu, C. W. Whiddon (Eastman Chemical Company, USA), WO2007038371A1, **2007**.
- [152] J. C. Serrano-Ruiz, D. J. Braden, R. M. West, J. A. Dumesic, *Appl. Catal., B* **2010**, *100*, 184–189.
- [153] J. A. Dumesic, J. C. S. Ruiz, R. M. West (Wisconsin Alumni Research Foundation, USA), US20100324310A1, **2010**.
- [154] B. Oliver-Tomas, F. Gonell, A. Pulido, M. Renz, M. Boronat, *Catal. Sci. Technol.* **2016**.
- [155] R. W. Snell, B. H. Shanks, *Appl. Catal., A* **2013**, *451*, 86–93.
- [156] R. Swaminathan, J. C. Kuriacose, *J. Catal.* **1970**, *16*, 357–362.
- [157] A. V. Ignatchenko, E. I. Kozliak, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1555–1562.
- [158] J. T. D. Cross, V. R. Stimson, *Chem. Commun. (London)* **1966**, 350–351.
- [159] W. Riemenschneider, *Carboxylic Acids, Aliphatic* en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [160] G. Wang, H. Wang, H. Zhang, Q. Zhu, C. Li, H. Shan, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3137–3145.

-
- [161] D. P. Estes, G. Siddiqi, F. Allouche, K. V. Kovtunov, O. V. Safonova, A. L. Trigub, I. V. Koptug, C. Copéret, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14987–14997.
- [162] U. Rodemerck, S. Sokolov, M. Stoyanova, U. Bentrup, D. Linke, E. V. Kondratenko, *J. Catal.* **2016**, *338*, 174–183.
- [163] T. Yokoyama, T. Setoyama, N. Fujita, M. Nakajima, T. Maki, K. Fujii, *Appl. Catal., A* **1992**, *88*, 149–161.
- [164] M. Decker, R. Fischer, W. Franzischka, R. Kummer, H. W. Schneider, U. Vagt (BASF A.-G.), DE3622012A1, **1988**.
- [165] L. Ebersson, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 223–226.
- [166] C.-G. Yang, N. W. Reich, Z. Shi, C. He, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4553–4556.
- [167] J. Hancsók, *Diesel Fuels for Compression Ignition Internal Combustion Engines* en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- [168] R. Gounder, E. Iglesia, *J. Catal.* **2011**, *277*, 36–45.
- [169] M. Abdulwahed, *Int. J. Thermodyn.* **2015**, *18*, 213–223.
- [170] U. Wolfmeier, H. Schmidt, F.-L. Heinrichs, G. Michalczyk, W. Payer, W. Dietsche, K. Boehlke, G. Hohner, J. Wildgruber, *Waxes* en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 39*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**, pp. 111–172.
- [171] E. Krendlinger, U. Wolfmeier, H. Schmidt, F.-L. Heinrichs, G. Michalczyk, W. Payer, W. Dietsche, K. Boehlke, G. Hohner, J. Wildgruber, *Waxes* en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [172] M. Regert, S. Colinart, L. Degrand, O. Decavallas, *Archaeometry* **2001**, *43*, 549–569.
- [173] D. N. Edwards, R. J. Jorgensen, K. H. Lee, A. E. Marcinkowsky (Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Inc., USA), EP435250A2, **1991**.
- [174] M. Napoli, R. De Vita, I. Immediata, P. Longo, G. Guerra, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 458–462.
- [175] I. Basson, E. C. Reynhardt, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 367–372.
- [176] S. W. Bigger, P. J. Watkins, M. A. Raymond, S. S. Verenich, J. Scheirs, *Eur. Polym. J.* **1996**, *32*, 487–492.
- [177] C. Leray, *Waxes* en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- [178] M. C. Cervantes Ramírez, *Plantas de importancia económica en las zonas áridas y semiáridas de México*, UNAM, Instituto de Geografía, **2002**.

- [179] J. F. Toro-Vazquez, J. A. Morales-Rueda, E. Dibildox-Alvarado, M. Charó-Alonso, M. Alonzo-Macias, M. M. González-Chávez, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, *84*, 989–1000.
- [180] R. D. Hagenmaier, R. A. Baker, *J. Food Sci.* **1996**, *61*, 562–565.
- [181] United States Department of Agriculture - Foreign Agricultural Service, **2016**.
- [182] R. Klimkiewicz, H. Grabowska, L. Syper, *Kinet. Catal.* **2003**, *44*, 283–286.
- [183] H. Aatola, M. Larmi, T. Sarjovaara, S. Mikkonen, *SAE Tech. Pap.* **2008**, *1*, 12.
- [184] S. Bezerianni, A. Dimitriadis, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, *21*, 110–116.
- [185] W. Kiatkittipong, S. Phimsen, K. Kiatkittipong, S. Wongsakulphasatch, N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *Fuel Process. Technol.* **2013**, *116*, 16–26.
- [186] R. W. Gosselink, S. A. W. Hollak, S.-W. Chang, J. van Haveren, K. P. de Jong, J. H. Bitter, D. S. van Es, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1576–1594.
- [187] A. Srivastava, R. Prasad, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2000**, *4*, 111–133.
- [188] F. Billaud, Y. Guitard, A. K. Tran Minh, O. Zahraa, P. Lozano, D. Pioch, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2003**, *192*, 281–288.
- [189] E. Vonghia, D. G. B. Boocock, S. K. Konar, A. Leung, *Energy Fuels* **1995**, *9*, 1090–1096.
- [190] G. A. Olah, H. Doggweiler, J. D. Felberg, S. Frohlich, M. J. Grdina, R. Karpeles, T. Keumi, S.-i. Inaba, W. M. Ip, K. Lammertsma, G. Salem, D. Tabor, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2143–2149.
- [191] J. Cho, C. H. Choi, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6907–6913.
- [192] G. Huang, B.-J. Liaw, C.-J. Jhang, Y.-Z. Chen, *Appl. Catal., A* **2009**, *358*, 7–12.
- [193] S. Sá, H. Silva, L. Brandão, J. M. Sousa, A. Mendes, *Appl. Catal., B* **2010**, *99*, 43–57.
- [194] L. M. Orozco, M. Renz, A. Corma, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2430–2442.
- [195] H. Teterycz, R. Klimkiewicz, M. Łaniecki, *Appl. Catal., A* **2003**, *249*, 313–326.
- [196] J. Breitenbach, F. Ott, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 307–308.
- [197] F. Ott, J. Breitenbach, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 97–101.
- [198] M. H. Haider, N. F. Dummer, D. W. Knight, R. L. Jenkins, M. Howard, J. Moulijn, S. H. Taylor, G. J. Hutchings, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 1028–1032.
- [199] S. D. Barnicki, D. McNabb, J. E. Ward (Eastman Chemical Company, USA), WO2013173155A1, **2013**.
- [200] M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *190*, 261–274.
- [201] M. I. Zaki, G. A. H. Mekhemer, N. E. Fouad, T. C. Jagadale, S. B. Ogale, *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45*, 1470–1475.

-
- [202] M. Kamitsou, G. D. Panagiotou, K. S. Triantafyllidis, K. Bourikas, A. Lycourghiotis, C. Kordulis, *Appl. Catal., A* **2014**, *474*, 224–229.
- [203] S. Luo, J. L. Falconer, *J. Catal.* **1999**, *185*, 393–407.
- [204] J. E. Rekoske, M. A. Barteau, *Langmuir* **1999**, *15*, 2061–2070.
- [205] J. E. Rekoske, M. A. Barteau, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 41–51.
- [206] M. D. Alcalá, C. Real, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 955–960.
- [207] D. D. Coffman, E. L. Jenner, R. D. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2864–2872.
- [208] E. Langhals, H. Langhals, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 859–862.
- [209] H. Giera, R. Huisgen, E. Langhals, K. Polborn, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1523–1545.
- [210] J. B. Stothers, C. T. Tan, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 308–314.
- [211] K. Takenaka, M. Akita, Y. Tanigaki, S. Takizawa, H. Sasai, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3506–3509.
- [212] W. G. Dauben, D. M. Michno, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 682–685.
- [213] J.-M. Vatele, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 904–912.
- [214] A. Leon, M. Dalle Carbonare, F. Berto, M. Fusco, E. Del Giudice, S. Terrazzino, F. Facchinetti, A. D'Arrigo, M. Fabris WO2004069240A2, **2004**.

CAPÍTULO 9

ANEXOS

9. ANEXOS

9.1 ANEXO I. DETERMINACIÓN DE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN PARA LA REACCIÓN DE DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE LOS ÁCIDOS PENTANOICO Y 2-METILBUTANOICO SOBRE ZrO_2

En este anexo se determinan las velocidades iniciales de reacción para la reacción de descarboxilación cetónica usando como sustratos los ácidos pentanoico y 2-metilbutanoico sobre un catalizador de ZrO_2 . Las velocidades iniciales se emplearon en el cálculo de las energías de activación y las entropías para ambos sustratos.

Como paso previo a la realización de los experimentos en los que se determinan las velocidades iniciales de reacción es necesario que se trabaje en condiciones tales que la etapa controlante es la reacción propiamente dicha o la adsorción de los sustratos o desorción de productos. Es decir, que las etapas limitantes no sean ni la difusión externa de las moléculas entre el seno del fluido y la superficie externa del catalizador ni la difusión interna de las moléculas a través del catalizador entre la superficie externa del catalizador y los centros activos. Para asegurarse que ninguna de las dos difusiones controla la reacción global es necesario realizar dos tests diferentes.

El primer test consiste en aumentar la velocidad de la mezcla reactiva a través del lecho, manteniendo constante la $WHSV$, la presión parcial del sustrato, la temperatura y el tamaño de partícula de el catalizador. De este modo se varían de forma proporcional los caudales del sustrato y del gas de arrastre además de la masa de catalizador. A bajas velocidades, la conversión del sustrato será baja, indicando que la difusión externa controla la reacción global, y la conversión aumentará conforme aumente la velocidad. Llega a una velocidad tal que la

conversión no aumenta sino que se mantiene constante, indicando que no controla la difusión externa.

Una vez conocidos los caudales mínimos de sustrato y gas de arrastre se realiza un segundo test para descartar los problemas de difusión interna. Se estudia el tamaño de partícula (pellet) del catalizador, realizando varios experimentos en el que se mantienen todas las condiciones experimentales constantes y se varía el tamaño de partícula del catalizador. Para tamaños pequeños, en los que no controla la difusión interna, la conversión del sustrato se debe de mantener. Para tamaños de partícula mayores en los que controla la difusión interna, la conversión del sustrato debe de bajar siempre y cuando no se produzcan otros efectos que puedan alterar los resultados (p. ej. una mala evacuación de la energía en una reacción exotérmica que implicaría un aumento de la temperatura del catalizador respecto a la del fluido).

Los resultados del experimento en el que se estudia la difusión externa se muestra en la Figura 9.1. Se observa claramente que hay una velocidad mínima ($8.5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ de sustrato, $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2) a partir de la que no hay problemas de difusión externa. En la Figura 9.2 donde se analiza el efecto del tamaño del catalizador queda claro que para tamaños de $0.2 - 0.4 \text{ mm}$ y de $0.4 - 0.8 \text{ mm}$ no hay diferencias significativas en la conversión, indicando que no hay problemas de difusión interna de las moléculas a través del catalizador.

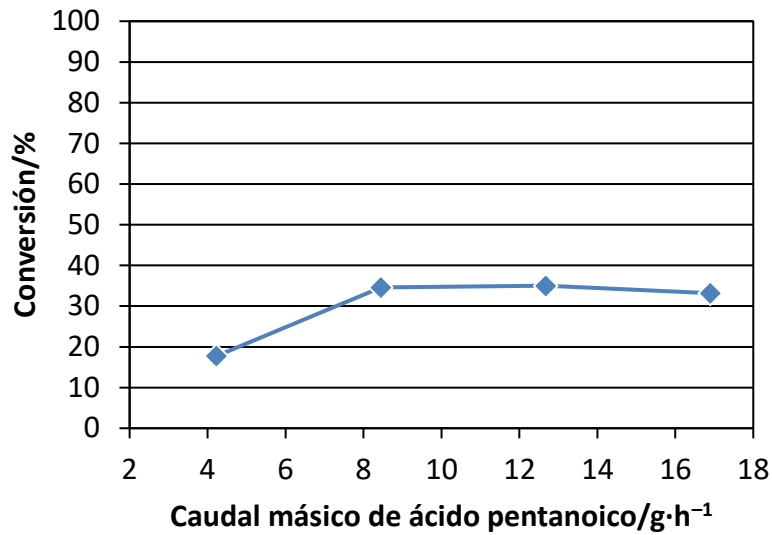


Figura 9.1. Estudio de la difusión externa del ácido pentanoico catalizada por ZrO_2 . Condiciones de reacción: caudales de ácido pentanoico, N_2 y masa de catalizador variables pero constantes entre sí, $WHSV$ constante en $84.5\ h^{-1}$, $400\ ^\circ C$ y tamaño de partícula de $0.4 - 0.8\ mm$.

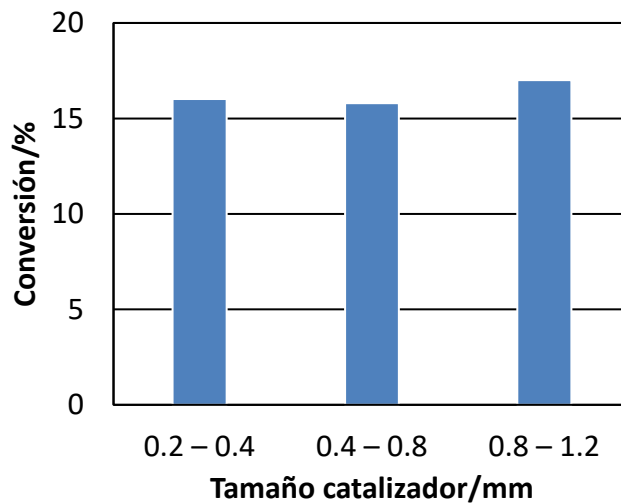


Figura 9.2. Estudio de la difusión interna del ácido pentanoico a través de los poros del catalizador de ZrO_2 . Condiciones de reacción: $36.0\ g\cdot h^{-1}$ de ácido pentanoico, $WHSV$ de $120\ h^{-1}$, $150\ mL\cdot min^{-1}$ de N_2 y $400\ ^\circ C$.

Una vez establecidas las condiciones de reacción tales que se evitan problemas de control de la reacción global por la difusión externa o interna se puede proceder con los experimentos para conocer las velocidades iniciales de las reacciones.

La velocidad inicial de reacción (r_0) de la descarboxilación cetónico para cada temperatura se puede determinar a partir de variación del rendimiento (R) a la cetona con el tiempo de contacto según la Ecuación 9.1.

$$r_0 = \frac{d(R/100)}{d(W \cdot F^{-1})}$$

Ecuación 9.1. Definición de la velocidad inicial de reacción.

En la Figura 9.3 se muestran las representaciones gráficas del rendimiento de la cetona frente al tiempo de contacto a diversas temperaturas para el ácido pentanoico y en la Figura 9.4 para el ácido 2-metilbutanoico. Ajustando una recta a los datos experimentales la pendiente de ésta es la velocidad inicial de reacción para la temperatura considerada. En la Tabla 9.1 se muestran los valores de las velocidades iniciales obtenidos para cada ácido a temperaturas de entre 350 y 450 °C. También se muestra el cociente de velocidades iniciales entre el ácido pentanoico y el 2-metilbutanoico para la misma temperatura de reacción.

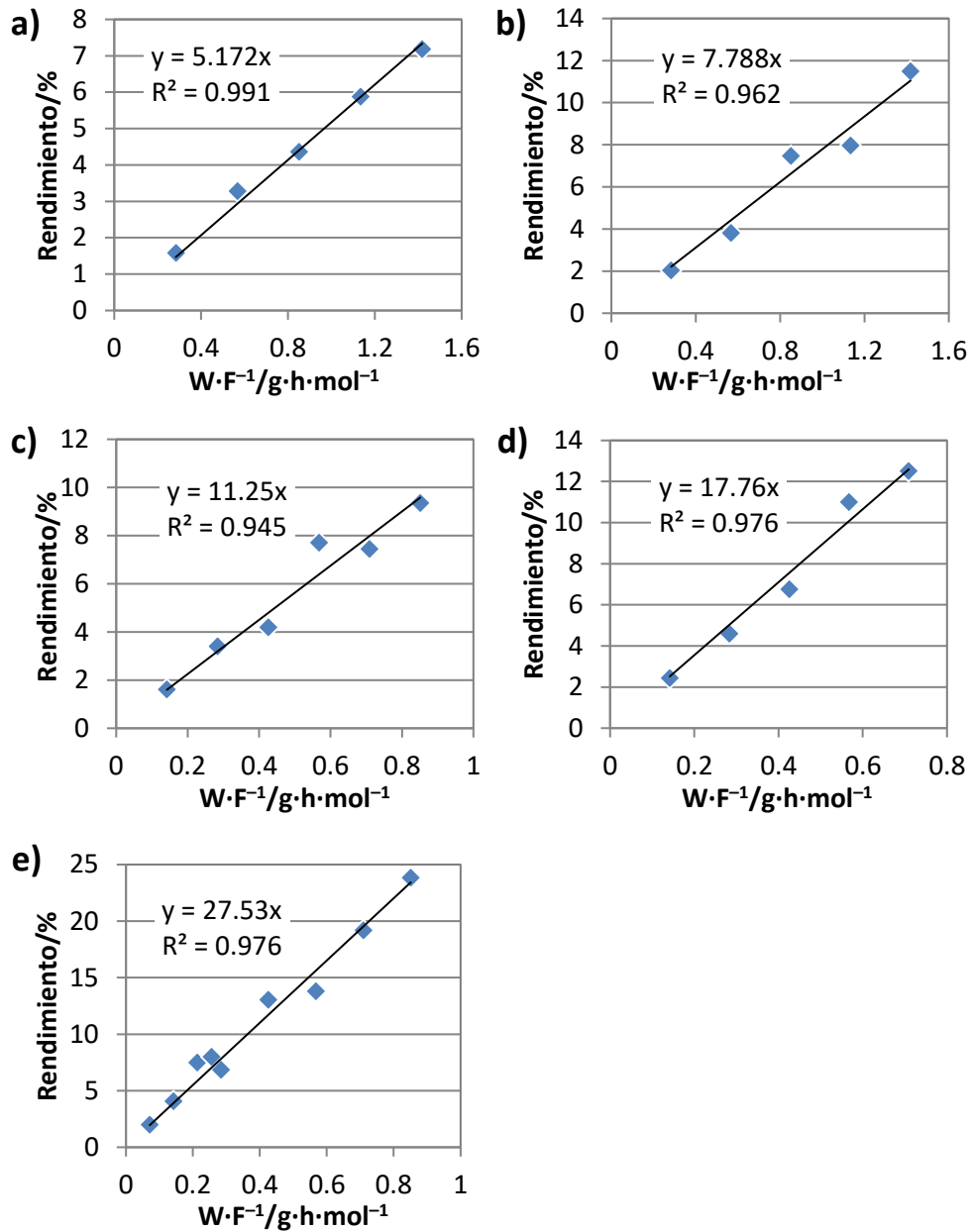


Figura 9.3. Efecto del tiempo de contacto ($W F^{-1}$) en el rendimiento para la descarboxilación cetónica de ácido pentanoico a diferentes temperaturas: a) 350 °C, b) 363 °C, c) 375 °C, d) 388 °C y e) 400 °C.

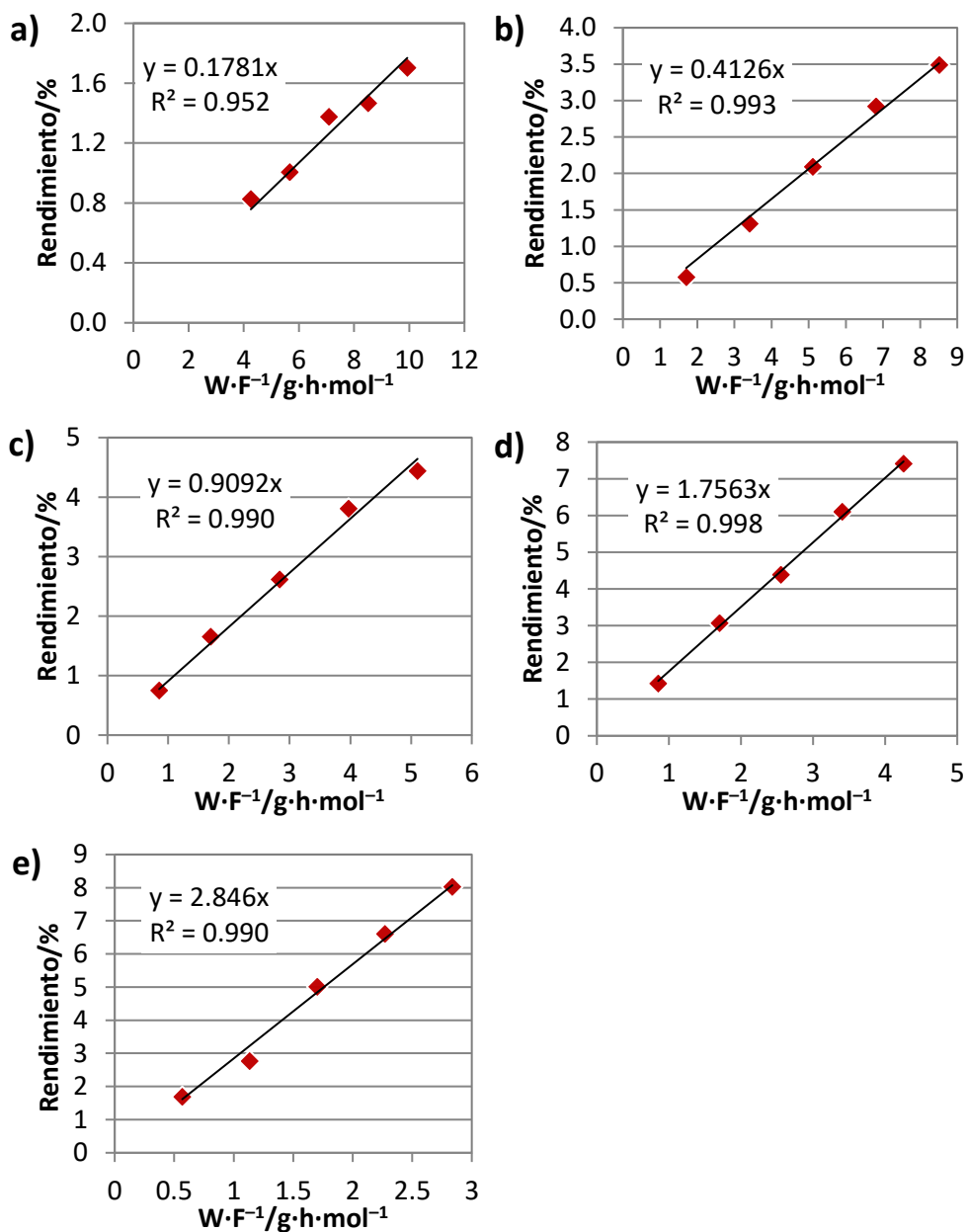


Figura 9.4. Efecto del tiempo de contacto ($W F^{-1}$) en el rendimiento para la descarboxilación cetónica de ácido 2-metilbutanoico a diferentes temperaturas: a) 350 °C, b) 375 °C, c) 400 °C, d) 425 °C y e) 450 °C.

Tabla 9.1. Velocidades iniciales de reacción (r_0) para la descarboxilación cetónica de ácido pentanoico y de 2-metilbutanoico sobre ZrO_2 a diferentes temperaturas de reacción (copia de la Tabla 3.7).

$T/^\circ\text{C}$	$r_0/\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$		$r_{0,\text{pentanoico}} \cdot r_{0,2\text{MB}}^{-1}$
	Ácido pentanoico	Ácido 2-metilbutanoico	
350	$5.172 \cdot 10^{-2}$	$1.781 \cdot 10^{-3}$	29.0
363	$7.788 \cdot 10^{-2}$		
375	$1.125 \cdot 10^{-1}$	$4.126 \cdot 10^{-3}$	27.3
388	$1.776 \cdot 10^{-1}$		
400	$2.753 \cdot 10^{-1}$	$9.092 \cdot 10^{-3}$	30.3
425		$1.756 \cdot 10^{-2}$	
450		$2.845 \cdot 10^{-2}$	

9.2 ANEXO II. INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA DE LA TRANSFORMACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL Y DEL ÉSTER METÁLICO DE UN ÁCIDO GRASO EN CERAS

Tabla 9.2. Rendimiento a los productos líquidos a diferentes temperaturas para la transformación de aceite de girasol y estearato de metilo ZrO_2 a temperaturas entre 400 y 550 °C según el caso.

		Rendimiento al líquido/%peso						
		Temperatura/°C						
		400	425	450	475	500	525	550
Aceite de girasol	ZrO_2	83.5		79.6		59.3		
Estearato de metilo	ZrO_2	85.3	89.6	88.4	82.5	81.0	63.6	61.7

9.3 ANEXO III. ACRÓNIMOS, ABREVIATURAS Y NOTACIÓN MATEMÁTICA

ACRÓNIMOS

ATG	análisis térmico gravimétrico o termogravimetría
ATD	análisis térmico diferencial
BET	Brunauer, Emmertt y Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BPR	válvula reguladora de contrapresión (<i>back pressure regulator</i>)
CG	cromatografía de gases
CGxCG	cromatografía de gases bidimensional o en dos dimensiones
CG-EM	cromatografía de gases-espectrometría de masas
DRX	difracción de rayos X
FID	detector de ionización de llama (<i>flame ionization detector</i>)
FR	factor de respuesta
GVL	γ -valerolactona
HMF	hidroximetilfurfural
HPLC	cromatografía líquida de alta eficacia o cromatografía líquida de alta presión (<i>high-performance liquid chromatography</i> o <i>high-pressure liquid chromatography</i>)
ICP-OES	espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (<i>inductively coupled plasma/optical emission spectrometry</i>)
IRTF	espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
RMN	resonancia magnética nuclear

TCD	detector de conductividad térmica (<i>thermal conductivity detector</i>)
TEM	microscopía de transmisión electrónica (<i>transmission electron microscop</i>)
TOF	frecuencia de conversión (<i>turnover frequency</i>)
TPR	reducción a temperatura programada (<i>temperature-programmed reduction</i>)
WHSV	velocidad espacial horaria en masa (<i>weight hourly space velocity</i>)

ABREVIATURAS

2MB	ácido 2-metilbutanoico
pent	ácido pentanoico

NOTACIÓN MATEMÁTICA

A	especie química
F	flujo molar
h	constante de Planck
K_A	constante de adsorción sobre la superficie del catalizador sólido
k	constante cinética o de velocidad
k_B	constante de Boltzmann
M	flujo másico
n	orden de reacción
n	cantidad de materia en mol

p	presión parcial del sustrato
$P_{\text{ácido}}$	presión parcial del ácido
R	constante de los gases ideales
R	rendimiento
R	coeficiente de correlación del ajuste lineal
r_0	velocidad inicial de reacción
S	selectividad
T	temperatura
W	masa de catalizador
$WHSV$	velocidad espacial horaria en masa (<i>weight hourly space velocity</i>)
X	conversión del reactivo
ΔG	energía libre de Gibbs
ΔH^\ddagger	energía de activación aparente de la reacción
ΔS^\ddagger	entropía en el estado de transición
ν	coeficiente estequiométrico

SUBÍNDICES

i	Hace referencia a la especie química i
j	Hace referencia a la especie química j
0	Se refiere al estado inicial
f	Se refiere al estado final

9.4 ANEXO IV. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Ejemplos de energía reticular para varios óxidos metálicos.....	39
Tabla 3.2. Catalizadores estudiados en la descarboxilación cetónica de ácido decanoico y su área superficial BET.....	54
Tabla 3.3. Resultados más relevantes de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico empleando diferentes tipos de óxidos metálicos como catalizadores.	55
Tabla 3.4. Ácidos orgánicos lineales estudiados en la descarboxilación cetónica empleando ZrO ₂ como catalizador.	61
Tabla 3.5. Resultados más relevantes de la descarboxilación cetónica de diversos ácidos orgánicos lineales empleando ZrO ₂ como catalizador.	62
Tabla 3.6. Descarboxilación cetónica de ácidos pentanoico en presencia de <i>t</i> -ZrO ₂ como catalizador.....	63
Tabla 3.7. Velocidades iniciales de reacción (<i>r</i> ₀) para la descarboxilación cetónica de ácido pentanoico y del 2-metilbutanoico sobre ZrO ₂ a diferentes temperaturas..	80
Tabla 3.8. Caracterización de las muestras de ZrO ₂	85
Tabla 3.9. Velocidades iniciales de reacción (<i>r</i> ₀) y frecuencias de conversión (<i>TOF</i>) para la descarboxilación cetónica de los ácidos pentanoico y 2-metilbutanoico sobre el ZrO ₂ con diferente tamaño de cristal y área superficial.	86
Tabla 3.10. Conversión del ácido pivalico a 500 y 550 °C con ZrO ₂	90
Tabla 3.11. Rendimientos de los productos del ácido pivalico a 500 y 550 °C con ZrO ₂	91
Tabla 3.12. Resultados para la destilación de ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico solo (térmico) o en presencia de ZrO ₂ (10 %peso) o BaO (10 %mol) a 350 – 370 °C. ...	102
Tabla 4.1. Cortes de los productos usados en función de la temperatura de ebullición del producto.	124
Tabla 4.2. Agrupación de los productos obtenidos en el estudio.....	125
Tabla 4.3. Análisis por CGxCG del producto obtenido en el tratamiento de hidrogenación agrupado los compuestos en función de su naturaleza química.....	131
Tabla 5.1. Deshidrogenaciones de limoneno y α -terpineno sobre TiO ₂ a 425 °C.	164

Tabla 6.1. Reactivos utilizados que son sólidos a temperatura ambiente, temperaturas de solidificación de los reactivos y temperatura de calefacción del sistema de alimentación.	203
Tabla 6.2. Proveedores y presentaciones originales de los catalizadores sólidos o soportes de catalizadores utilizados en el presente trabajo.	208
Tabla 6.3. Caudales de sustrato y de gas de arrastre y masa del catalizador empleados en los experimentos.	218
Tabla 6.4. Reacciones de descarboxilación cetónica realizadas en <i>batch</i>	222
Tabla 9.1. Velocidades iniciales de reacción (r_0) para la descarboxilación cetónica de ácido pentanoico y de 2-metilbutanoico sobre ZrO_2 a diferentes temperaturas de reacción (copia de la Tabla 3.7).	259
Tabla 9.2. Rendimiento a los productos líquidos a diferentes temperaturas para la transformación de aceite de girasol y estearato de metilo ZrO_2 a temperaturas entre 400 y 550 °C según el caso.	261

9.5 ANEXO V. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación de la superficie de un óxido de metal.....	8
Figura 1.2. Representación de la superficie y de la posición de los iones metálicos y oxígenos para el caso del MgO. ^[3]	9
Figura 1.3. Estructuras cristalina y coordinaciones del zirconio con los oxígenos para el ZrO ₂ a presión atmosférica. ^[6]	10
Figura 1.4. Estructuras cristalinas y distribución de los octaedros de [TiO ₆] para el TiO ₂ . ^[16]	12
Figura 1.5. La biomasa y los residuos como fuente de recursos renovables aprovechables.....	13
Figura 1.6. Ejemplos de biomasa.	14
Figura 1.7. Ejemplo de un triglicérido.....	16
Figura 3.1. Difractograma de rayos X del catalizador de Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂	54
Figura 3.2. Evolución con el tiempo del rendimiento a la 10-nonadecanona para la descarboxilación cetónica del ácido decanoico empleando como catalizadores MgO (350 °C), ZrO ₂ (400 °C) y Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂ (400 °C). ^[150]	59
Figura 3.3. Difractograma de rayos X del catalizador de ZrO ₂	61
Figura 3.4. Influencia del WHSV en la conversión del ácido pentanoico y en la selectividad a la 5-nonanona sobre ZrO ₂ a 400 °C. ^[150]	64
Figura 3.5. Evolución con el tiempo del rendimiento a la 5-nonanona en la descarboxilación cetónica de ácido pentanoico sobre ZrO ₂ a 400 °C a altas velocidades espaciales (WHSV de 13.4 h ⁻¹). Se realizaron 4 ciclos de reacción con regeneración del catalizador entre ciclos.....	65
Figura 3.6. Análisis termogravimétrico del catalizador después del cuarto ciclo de reacción.....	66
Figura 3.7. Evolución de la conversión del ácido pentanoico y las selectividades a los diferentes productos sobre el doble lecho catalítico de ZrO ₂ + Pt(2%)/Al ₂ O ₃ a 400 °C y 40 bar. ^[150]	68
Figura 3.8. Destilación simulada de la mezcla de productos obtenida pasando ácido pentanoico sobre el doble lecho catalítico de ZrO ₂ + Pt(2%)/Al ₂ O ₃ . ^[150]	69

Figura 3.9. Descarboxilación cetónica de ácido pentanoico y ácido 2-metilbutanoico puros sobre ZrO_2 a diferentes temperaturas.....	72
Figura 3.10. Descarboxilación cetónica de una mezcla equimolecular de ácido pentanoico y ácido 2-metilbutanoico sobre ZrO_2 a diferentes temperaturas.....	73
Figura 3.11. Descarboxilación cetónica de una mezcla equimolecular de ácido pentanoico y ácido pivalico sobre ZrO_2 a diferentes temperaturas.	75
Figura 3.12. Velocidades iniciales de reacción (r_0) para la descarboxilación cetónica de ácido pentanoico y del 2-metilbutanoico sobre ZrO_2 en función de la presión parcial del ácido ($P_{ácido}$). ^[154]	79
Figura 3.13. Velocidades iniciales de reacción (r_0) para la descarboxilación cetónica de ácido pentanoico y del ácido 2-metilbutanoico sobre ZrO_2	80
Figura 3.14. Representación gráfica del $\ln(r_0/T)$ frente a $1/T$ para el a) ácido pentanoico y b) 2-metilbutanoico. Se muestran también los parámetros de regresión para un ajuste lineal.....	82
Figura 3.15. Micrografías TEM de las muestras de ZrO_2 a) sin calcinar y calcinadas a b) 650 °C, c) 750 °C y d) 850 °C.	84
Figura 3.16. Difractogramas de rayos X de las muestras de ZrO_2 sin calcinar y calcinadas a diferentes temperaturas.	85
Figura 3.17. Principales compuestos carbonílicos obtenidos como productos del ácido pivalico a 500 y 550 °C con ZrO_2	90
Figura 3.18. Reacción retro-Koch del ácido pivalico sobre catalizadores de SiO_2 , $FeSO_4/SiO_2$ y Fe_2O_3/SiO_2 a 500 °C.....	93
Figura 3.19. Rendimiento al CO_2 en la reacción de ácido adípico con un 10 %mol de NaOH a 350 °C.....	99
Figura 3.20. Rendimiento del gas durante el tratamiento térmico del ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico en presencia de ZrO_2 (10 %peso), BaO (10 %mol) o sin catalizador a 350 – 370 °C. La composición del gas se especifica en la Tabla 3.12.....	101
Figura 3.21. Productos obtenidos en la reacción de ácido decanoico sobre Pt(3%)/ ZrO_2 a 400 °C.....	107
Figura 3.22. Perfil de TPR de la reducción del catalizador de Pt/ Al_2O_3 con H_2	110
Figura 3.23. Conversión de 5-nonano sobre Pt/ Al_2O_3 a diferentes temperaturas: a) 100 °C, b) 200 °C, c) 300 °C y d) 400 °C.	113
Figura 4.1. a) Curvas de destilación simulada del producto líquido obtenido en la transformación de aceite de girasol sobre ZrO_2 a diferentes temperaturas de	

reacción. b) Rendimientos a las fracciones de gasolina (verde), diésel (rojo) y ceras (azul). Mediante CG *on-column* se comprobó que la conversión del aceite de girasol fue completa en el rango de temperaturas entre 400 y 500 °C. 128

Figura 4.2. Composición de los gases de salida (%peso) para la transformación de aceite de girasol mediante ZrO_2 a diferentes temperaturas: a) 400 °C (16.5% de rendimiento total; normalizado a 40.7%), b) 450 °C (20.4% de rendimiento total; normalizado a 40.7%) y c) 500 °C (40.7% de rendimiento total, normalizado a 40.7%). El hidrógeno utilizado como gas portador se excluyó. 129

Figura 4.3. a) Curvas de destilación simulada de la mezcla de productos obtenido en el tratamiento de aceite de girasol sobre ZrO_2 y del producto después de la hidrogenación empleando como catalizador de 2%Pt/ Al_2O_3 a 400 °C y 40 bar (balance másico del 97%). b) Contenido de las fracciones de gasolina, diésel y ceras en el producto líquido, antes y después del tratamiento..... 132

Figura 4.4. Curvas de destilación simuladas de la mezcla de productos obtenida cuando se pasaron el aceite de girasol y el ácido oleico sobre óxido de zirconio a a) 400 °C y b) 450 °C..... 134

Figura 4.5. Rendimientos a los productos de craqueo/transformación de estearato de metilo sobre ZrO_2 a diferentes temperaturas..... 136

Figura 4.6. a) Curvas de destilación simulada del producto líquido obtenido en la transformación de estearato de metilo sobre catalizador de ZrO_2 a diferentes temperaturas de reacción. b) Rendimientos a las fracciones gasolina, diésel y ceras. 137

Figura 4.7. Composición de los gases de salida (%peso) para a) transformación de aceite de girasol sobre el catalizador de ZrO_2 a 400 °C (16.5% de rendimiento total; normalizado a 38.3%) y b) transformación de estearato de metilo sobre ZrO_2 a 550 °C (38.3% de rendimiento total; normalizada a 38.3%)..... 140

Figura 5.1. Patrón de DRX del TiO_2 empleado en los experimentos..... 151

Figura 5.2. Espectro de IRTF de absorción de piridina en TiO_2 152

Figura 5.3. Patrón de DRX del TiO_2 P25 (Evonik-Degussa). 153

Figura 5.4. Transformación de ácido decanoico sobre TiO_2 y ZrO_2 a diferentes temperaturas. 155

Figura 5.5. Transformación de ácido decanoico sobre TiO_2 de ChemPur y TiO_2 P25 de Evonik-Degussa en el intervalo de temperatura de 300 a 450 °C. 157

Figura 5.6. Rendimiento de 10-nonadecanona y nonadeceno frente a la conversión de ácido decanoico para la transformación del ácido sobre TiO_2 entre 300 a 450 °C (cf. Figura 5.4).	158
Figura 5.7. Transformación de 2-undecanona sobre TiO_2 bajo condiciones de cetonización a 425 °C.	159
Figura 5.8. Composición del producto para la transformación de 2-undecanona.	160
Figura 5.9. Evolución de la actividad catalítica con el tiempo para la transformación de ácido decanoico sobre TiO_2 a 400 °C.	162
Figura 5.10. Rendimiento frente a conversión para la transformación de 2-pentanona sobre TiO_2 a 425 °C con una $WHSV$ de 14.6 a 145 h^{-1}	170
Figura 5.11. Destilación simulada de la mezcla de productos después de la reacción del ácido pentanoico con TiO_2 ChemPur y de la mezcla de producto de la reacción en el doble lecho de $\text{TiO}_2 + \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en atmósfera de hidrógeno.	174
Figura 5.12. Destilación simulada de los productos obtenidos en las reacciones de pentanoico sobre TiO_2 y ZrO_2 seguido de la hidrodeshidrogenación a 400 °C y 40 bar de H_2 sobre $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	175
Figura 5.13. Rendimientos a las diferentes fracciones de combustibles cuando se combina TiO_2 o ZrO_2 con un tratamiento posterior de hidrodeshidrogenación ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador).	176
Figura 5.14. Composición del producto líquido cuando el ácido pentanoico fue tratado en un doble lecho de $\text{TiO}_2 + \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 400 °C y 40 bar de H_2	177
Figura 6.1. Dibujo del reactor utilizado en los experimentos.	199
Figura 9.1. Estudio de la difusión externa del ácido pentanoico catalizada por ZrO_2	255
Figura 9.2. Estudio de la difusión interna del ácido pentanoico a través de los poros del catalizador de ZrO_2	255
Figura 9.3. Efecto del tiempo de contacto ($W F^{-1}$) en el rendimiento para la descarboxilación cetónica de ácido pentanoico a diferentes temperaturas: a) 350 °C, b) 363 °C, c) 375 °C, d) 388 °C y e) 400 °C.	257
Figura 9.4. Efecto del tiempo de contacto ($W F^{-1}$) en el rendimiento para la descarboxilación cetónica de ácido 2-metilbutanoico a diferentes temperaturas: a) 350 °C, b) 375 °C, c) 400 °C, d) 425 °C y e) 450 °C.	258

9.6 ANEXO VI. ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.1. Transformación de hexosas a ácido levulínico. ^[36]	19
Esquema 1.2. Transformación de pentosas a ácido levulínico vía furfural. ^[37]	20
Esquema 1.3. Transformación de ácido levulínico a ácido pentanoico vía γ -valerolactona. ^[38]	20
Esquema 3.1. Propuesta del ciclo de reacción para la descarboxilación cetónica de ácido acético con óxidos metálicos (M^{2+}) de baja energía reticular. ^[51]	40
Esquema 3.2. Mecanismo propuesto por Hites y Biemann para la descarboxilación cetónica de los carboxilatos metálicos por vía radicalaria. ^[146]	42
Esquema 3.3. Mecanismo de descarboxilación de un β -cetoácido.....	43
Esquema 3.4. Mecanismo propuesto por Neunhoeffer y Paschke involucrando un β -cetoácido como intermedio de reacción. ^[77]	44
Esquema 3.5. Mecanismo propuesto por Nagashima <i>et al.</i> ^[68] (esquema adaptado por Resasco <i>et al.</i> ^[145]).	45
Esquema 3.6. Mecanismo propuesto por Resasco <i>et al.</i> para la descarboxilación cetónica en fase acuosa sobre un catalizador de TiO_2 . ^[141]	46
Esquema 3.7. Mecanismo propuesto por Renz <i>et al.</i> ^[147] para la descarboxilación cetónica.....	47
Esquema 3.8. Mecanismo propuesto por Kuriakose y Jewur. ^[52]	48
Esquema 3.9. Mecanismo propuesto por Munuera <i>et al.</i> ^[130]	48
Esquema 3.10. Mecanismo concertado propuesto para la descarboxilación cetónica. ^[40]	50
Esquema 3.11. Mecanismo propuesto por Ponec <i>et al.</i> , destaca el carbono del carbonilo marcado con ^{13}C . ^[144]	50
Esquema 3.12. Hidrodesoxigenación de cetonas.	51
Esquema 3.13. Transposición de McLafferty.....	58
Esquema 3.14. Ecuaciones de las etapas de adsorción y reacción de la descarboxilación cetónica.....	76
Esquema 3.15. Hidrodesoxigenación de cetonas.	106
Esquema 3.16. Posibles caminos de reacción del ácido decanoico sobre el catalizador bifuncional Pt(3%)/ZrO ₂ a 400 °C bajo flujo de H ₂	109

Esquema 3.17. Hidrodesoxigenación de la 5-nonanona a nonano mediante un catalizador activo (p. ej. 2%Pt/Al ₂ O ₃) en presencia de H ₂	111
Esquema 4.1. Productos gaseosos marcados isotópicamente y obtenidos en la transformación del éster metílico de ácidos esteárico.....	141
Esquema 4.2. Propuesta de conversión de metanol en monóxido de carbono por deshidrogenación de metanol a formaldehído, oxidación de este último en presencia de agua y posterior deshidratación del ácido fórmico.....	142
Esquema 4.3. Propuestas de formación de productos gaseosos marcados y no marcados a partir de estearato de metilo marcado isotópicamente.....	143
Esquema 5.1. Transferencia de hidrógeno del limoneno o del α -terpineno al nitrobenzono catalizado por TiO ₂ a 425 °C.....	167
Esquema 5.2. Caminos de reacción propuestos para la formación de los productos observados para la reacción de 2-pentanona en TiO ₂	171
Esquema 6.1. Esquema simplificado del sistema experimental a presión atmosférica.....	197
Esquema 6.2. Esquema simplificado del sistema experimental a presión.....	201

9.7 ANEXO VII. ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 3.1. Reacción de descarboxilación cetónica.	29
Ecuación 3.2. Descarboxilación cetónica de ésteres etílicos propuesta por Glinski. ^[82]	33
Ecuación 3.3. Descarboxilación cetónica de diésteres etílicos propuesta por Glinski. ^[84]	34
Ecuación 3.4. Descarboxilación cetónica del ácido decanoico.	53
Ecuación 3.5. Descarboxilación cetónica del ácido pentanoico.	70
Ecuación 3.6. Descarboxilación cetónica del ácido 2-metilbutanoico.....	70
Ecuación 3.7. Hipotética descarboxilación cetónica del ácido pivalico.	71
Ecuación 3.8. Descarboxilación cetónica de una mezcla de ácido pentanoico y ácido 2-metilbutanoico.	73
Ecuación 3.9. Descarboxilación cetónica de una mezcla de ácido pentanoico y ácido pivalico.	74
Ecuación 3.10. Ecuación de velocidad de reacción inicial para la reacción de descarboxilación cetónica.....	76
Ecuación 3.11. Ecuación de velocidad simplificada para la reacción de descarboxilación cetónica cuando la adsorción del sustrato sobre la superficie es fuerte.	77
Ecuación 3.12. Ecuación de Eyring.....	81
Ecuación 3.13. Ecuación de Eyring transformada.....	81
Ecuación 3.14. Linealización de la ecuación de Eyring modificada para calcular el valor de ΔH^\ddagger y de ΔS^\ddagger	81
Ecuación 3.15. Hipotética descarboxilación cetónica del ácido pivalico.	88
Ecuación 3.16. Adsorción y disociación del ácido pivalico sobre la superficie de ZrO_2	92
Ecuación 3.17. Reacción retro-Koch del ácido pivalico.....	92
Ecuación 3.18. Descarboxilación del ácido pivalico a isobutano y descomposición del isobutano a propileno y metano.....	94
Ecuación 3.19. Reordenamiento del ácido pivalico a ácido 3-metilbutírico y posterior descarboxilación cetónica.	95
Ecuación 3.20. Descarboxilación cetónica del ácido adípico a ciclopentanona.	97

Ecuación 3.21. Hipotética descarboxilación cetónica del ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico a 2,2,5,5-tetrametilciclopentanona.	98
Ecuación 3.22. Productos mayoritarios observados en la reacción de ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico empleando ZrO_2 o BaO como catalizadores y en la reacción térmica (sin catalizador).....	101
Ecuación 3.23. Descarboxilación del ácido 2,2,5,5-tetrametiladípico a ácidos 2,2,5-trimetil-5-hexenoico y 2,2,5-trimetil-4-hexenoico (retro-Koch).....	103
Ecuación 3.24. Ciclación del ácido 2,2,5-trimetil-5-hexenoico e isomerización a 3,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-ona.	103
Ecuación 3.25. Ciclación del ácido 2,2,5-trimetil-4-hexenoico a $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetrametil- δ -valerolactona.	103
Ecuación 4.1. Descarboxilación cetónica del estearato de metilo.....	123
Ecuación 4.2. Rendimiento a la fase líquida.	123
Ecuación 4.3. Rendimiento a los productos (compuestos) de la fase líquida.....	123
Ecuación 4.4. Rendimiento a los gases.	123
Ecuación 4.5. Concentración de los productos en fase gas normalizados respecto al rendimiento de gases a una temperatura de referencia.	124
Ecuación 5.1. Descarboxilación cetónica de un ácido y su transformación en alqueno y otros productos de mayor peso molecular.	154
Ecuación 5.2. Deshidrogenación de limoneno a p-cimeno.....	164
Ecuación 5.3. Deshidrogenación de α -terpineno a p-cimeno.	164
Ecuación 5.4. Transformación del 4-metil-1-ciclohexeno sobre el TiO_2 a 425 °C.	165
Ecuación 5.5. Hidrogenación de nitrobenzono a anilina empleando hidrógeno molecular (H_2) como agente reductor.	166
Ecuación 5.6. Reacción de α -terpineno y 2-pentanona sobre TiO_2 a 425 °C.....	168
Ecuación 5.7. Reacción de α -terpineno y ácido pentanoico sobre TiO_2 a 425 °C.	168
Ecuación 5.8. Reacción de 2-ciclopentilidenociclopentanona sobre TiO_2 a 425 °C.	172
Ecuación 6.1. Balance de masas (total).....	192
Ecuación 6.2. Balance de masas parcial de la fase líquida.....	192
Ecuación 6.3. Balance de masas parcial de la fase gas.	192
Ecuación 6.4. Definición matemática de reacción química.	193
Ecuación 6.5. Definición de conversión del reactivo.	193

Ecuación 6.6. Definición de rendimiento al producto.	193
Ecuación 6.7. Definición de selectividad al producto.	194
Ecuación 6.8. Relación matemática entre los tres descriptores de las reacciones químicas.	194
Ecuación 6.9. Definición de velocidad espacial másica horaria (<i>WHSV</i>).	194
Ecuación 6.10. Definición de tiempo de contacto (en base molar).....	195
Ecuación 6.11. Definición de frecuencia de conversión.	195
Ecuación 9.1. Definición de la velocidad inicial de reacción.....	256