

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Máster en Química Sostenible
Curso 2018/2019



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA

***OBTENCION DE ACIDO ACRILICO A PARTIR DE
GLICEROL EN PROCESO “ONE-POT” UTILIZANDO
CATALIZADORES DE ESTRUCTURA HTB Ce/W/O/V***

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Presentada por:

MARIA JOSÉ OVIEDO

Dirigida por:

Prof. JOSÉ MANUEL LÓPEZ NIETO

Dr. DANIEL DELGADO MUÑOZ

VALENCIA, 2019

Contenido

1. INTRODUCCION	5
1.1. Glicerol como materia prima en la obtención de productos químicos de interés industrial.....	5
1.1.1. Transformación de Glicerol en Acroleína	7
1.1.2. Transformación de Glicerol en Acido Acrílico	9
1.2. Bronces de wolframio: materiales multifuncionales	11
2. OBJETIVOS	13
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	14
3.1. Síntesis de los catalizadores	14
3.1.1 Síntesis Hidrotermal	14
3.2. Caracterización físico-química de los catalizadores	15
3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)	15
3.2.2. Espectroscopia Raman	15
3.2.3. Adsorción de nitrógeno	16
3.2.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).	16
3.3. Transformación de glicerol en fase gaseosa.....	17
4. RESULTADOS	21
4.1. Consideraciones previas.....	21
4.2. Caracterización de los catalizadores.....	21
4.2.1. Difracción de Rayos X en polvo (DRX)	22
4.1.2. Espectroscopia Raman	24
4.1.3. Estudios por XPS	26
4.2. Propiedades Catalíticas para la transformación aeróbica de glicerol	28
4.2.2. Estudio comparativo de los catalizadores W-O y W-Ce-O	29
4.2.3. Estudio comparativo de los catalizadores con vanadio: W-V-O y W-V-Ce-O	31
4.2.4. Estudio de la variación del tiempo de contacto en la distribución de los productos de reacción	34
4.2.5. Estudio Comparativo – Rendimiento en función de la temperatura.	36
5. CONCLUSIONES	39
6. REFERENCIAS	40

1. INTRODUCCION

1.1. Glicerol como materia prima en la obtención de productos químicos de interés industrial

El glicerol (cuyo nombre deriva del término griego “glykys”, dulce) es un polialcohol con tres átomos de carbono y tres grupos hidroxilo (1,2,3-propanotriol, según la IUPAC). Es un líquido incoloro, inodoro y viscoso, que presenta un sabor dulce; completamente soluble en agua y alcoholes, y ligeramente soluble en muchos disolventes comunes, como el éter y el dioxano.

Es una de las sustancias químicas más versátiles conocida, con más de mil usos y aplicaciones [1]. En su condición pura y anhidra, el glicerol presenta una densidad específica de 1.261 kg/m^3 , un punto de fusión de $18.2 \text{ }^\circ\text{C}$ y un punto de ebullición de $290 \text{ }^\circ\text{C}$ [2,3].

Este compuesto fue aislado por primera vez en 1779 por el químico sueco Carl W. Scheele, quien obtuvo este “líquido transparente y almibarado” calentando aceite de oliva con litargirio (PbO). Hasta 1949, se obtuvo fundamentalmente como subproducto en la producción de jabones mediante saponificación de grasas. Actualmente, el 70% del glicerol se obtiene como producto secundario en la producción de biodiesel; a través de la transesterificación de ácidos grasos (**Fig. 1**) [4]. Se estima que, de cada tonelada de biodiesel producido por este método, se obtienen 100 kg de glicerol crudo [5,6].

Cada año alrededor de 20 millones de toneladas de grasas y aceites son procesados por las industrias químicas; lo cual conlleva a una gran cantidad de glicerol en el mercado. En el año 2012 su producción se estimaba en aproximadamente 1.2 millones de toneladas, con un aumento para el 2015 de 1.54 millones de toneladas. Para el 2020 se prevén alrededor de 2.5 millones de toneladas [5].

Así, el empleo de glicerol para la obtención de productos químicos de valor añadido ha atraído mucha atención, no solo debido al excedente disponible, sino también por ser considerado un compuesto bio-sostenible, no tóxico y biodegradable [6,7]. La naturaleza química de este compuesto abre la puerta a distintas vías catalíticas para la obtención de productos de alto valor añadido [8].

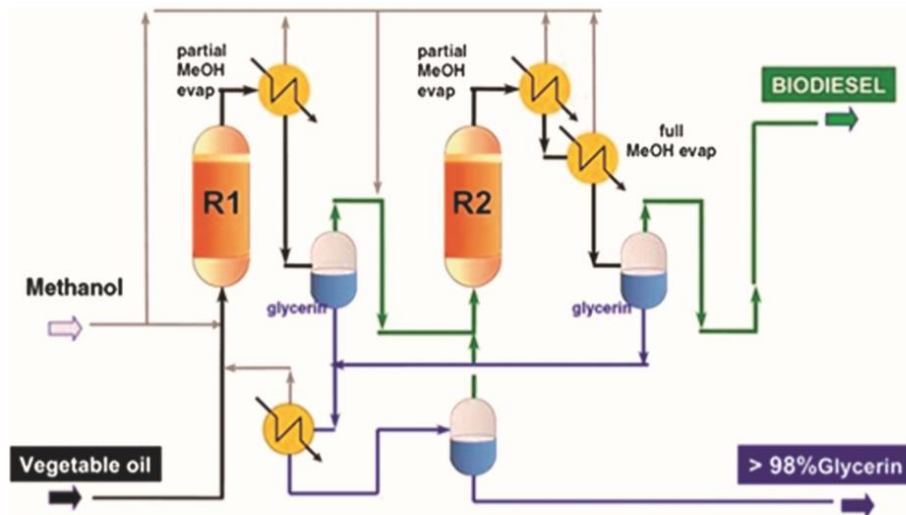


Figura 1. Esquema de Producción de Biodiesel [11].

Altamente flexible, es capaz de formar enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares, puede transformarse en una gran variedad de productos útiles mediante diversas rutas: reformado de vapor, hidrogenólisis, oxidación, deshidratación, eterificación, carboxilación, acetalización o cloración [9]. De hecho, el glicerol es uno de los doce productos químicos derivados de la biomasa identificados por el DOE (Departamento de Energía de EEUU) como molécula plataforma para la síntesis de productos químicos [10].

En la **Figura 2** se muestran diferentes rutas catalíticas para la transformación de glicerol en productos de interés para la industria química. Este es el caso de la síntesis de ácido láctico, éteres de glicerol, propano-diol, glicéridos, acetales cíclicos y carbonato de glicerol, acroleína, ácido acrílico o de gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$), bien en procesos en fase líquida o en procesos en fase gaseosa.

De entre todas estas rutas, el presente trabajo de fin de master estará centrado en el empleo de catalizadores sólidos, multifuncionales, para la obtención en un solo paso de acroleína (mediante catálisis ácida) y ácido acrílico (mediante catálisis ácida y redox) a partir de glicerol.

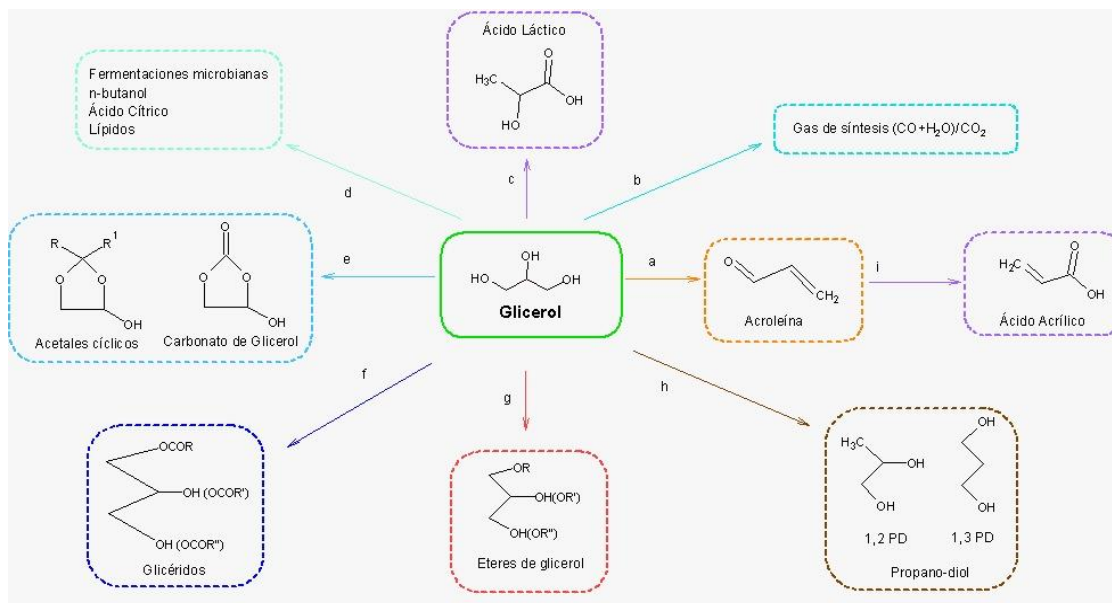


Figura 2. Esquema de productos químicos obtenidos a partir de glicerol: a) Deshidratación; b) Reformado; c) Oxidación; d) Biotransformaciones; e) Transesterificación; f) Esterificación; g) Eterificación; h) Hidrogenación; i) Oxidación.

1.1.1. Transformación de Glicerol en Acroleína

La acroleína (2-propenal) es un líquido incoloro, o amarillo, de olor desagradable. Se disuelve fácilmente en agua y se evapora rápidamente cuando se calienta. Pequeñas cantidades pueden estar presentes y dispersarse en el ambiente en la combustión de aceites, gasolina o petróleo.

Se trata un intermedio importante para la industria química y agrícola, obtenido industrialmente a partir de propeno, mediante un proceso de oxidación parcial empleando catalizadores basados en molibdato de bismuto [12]. Como alternativa al empleo de propeno, la deshidratación de glicerol a acroleína empleando catalizadores sólidos constituye una de las rutas más interesantes desde el punto de vista de la química sostenible (**Fig. 3**) [13]. Sin embargo, el alto consumo de energía, la baja selectividad o la rápida desactivación del catalizador, como resultado de la deposición de coque, son, entre otros, uno de los principales obstáculos para la aplicación a gran escala de este proceso [8, 14].

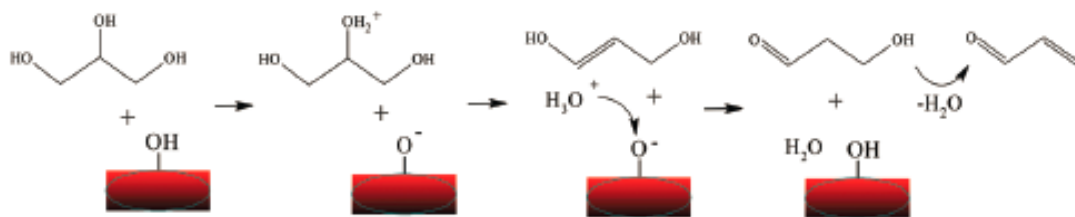


Figura 3. Esquema de reacción para la deshidratación de glicerol a acroleína [30].

En los últimos años se han propuesto varios tipos de catalizadores [5,15] que incluyen zeolitas [16], heteropolioxometalatos [17], fosfatos [18] u óxidos metálicos [19, 20] (**Tabla 1**). Entre estos, los materiales que contienen W (tanto másicos como soportados), son catalizadores de interés debido a su alta estabilidad y selectividad a acroleína. Sin embargo, la desactivación del catalizador durante la reacción es en muchos casos uno de los principales inconvenientes [5]. En este sentido, Dubois y col. [21] sugirieron la regeneración *in situ* del catalizador mediante la alimentación conjunta de oxígeno molecular. Así, el oxígeno no solo disminuye la formación de coque, sino que también mejora la selectividad a la acroleína [21, 22, 23].

Tabla 1. Catalizadores heterogéneos más representativos para la deshidratación de glicerol a acroleína

Tipo	Catalizador	TEM (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Ref.
Heteropoliácido	$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	275	100	98	[24]
Zeolitas	YH-zeolita	250	89	99.5	[25]
	MCM-22	320	99	49.9	[28]
Fosfato	FePO_4	280	100	92.1	[26]
Óxidos Metálicos	WO_3/TiO_2	280	100	73	[27]
	WO_3/TiO_2	305	79	80	[22]

La deshidratación de glicerol a acroleína puede tener lugar tanto en fase gaseosa como líquida. Dependiendo de las características del catalizador, la primera presenta generalmente características más favorables en comparación con los procesos en fase líquida, ya que en muchos casos se emplean ácidos inorgánicos que presentan problemas de corrosión [29].

Por otra parte, se ha sugerido que uno de los aspectos claves para maximizar el rendimiento a acroleína en la deshidratación de glicerol es el control de las características ácidas del catalizador. Así, un aumento de la densidad de centros Brönsted en la superficie del catalizador da lugar a la formación de acroleína, mientras que la presencia de centros ácidos Lewis favorece reacciones en paralelo, con la formación de acetol; pero también procesos de polimerización, disminuyendo la selectividad a acroleína [31, 32].

1.1.2. Transformación de Glicerol en Acido Acrílico

El ácido acrílico (ácido propenoico) es un importante intermedio en la fabricación de muchos productos químicos. Los ésteres derivados del ácido acrílico (acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexil) se producen por reacción de ácido acrílico con sus respectivos alcoholes. Éstos polimerizan y dan lugar a resinas termoplásticas incoloras, insolubles en hidrocarburos alifáticos, y resistentes a álcalis, aceites minerales y agua, por lo que presentan una alta resistencia a la degradación. Aproximadamente dos tercios de la producción mundial de ácido acrílico es utilizada para la producción de estas resinas. Estos acrilatos son ampliamente utilizados en revestimientos de superficies, como pinturas acrílicas y lacas; adhesivos y compuestos de sellado; o en la industria textil y plástica (acrilatos superabsorbentes).

En la actualidad, el ácido acrílico se obtiene a partir de acroleína mediante un proceso de oxidación parcial, empleando catalizadores basados en óxidos mixtos de wolframio, molibdeno y vanadio [33].

Teniendo esto en cuenta, existiría la posibilidad de producir ácido acrílico utilizando glicerol como materia prima. Una de las alternativas consistiría en la utilización de dos lechos catalíticos (ya sea en dos reactores, o en un único reactor) (**Fig. 4**). En un primer lecho tendría lugar la reacción de deshidratación de glicerol a acroleína, empleando un

catalizador ácido (fundamentalmente de tipo Brønsted). Dicha acroleína reaccionaría en un segundo lecho, para dar lugar al ácido acrílico, empleado un catalizador con centros redox [30, 34].

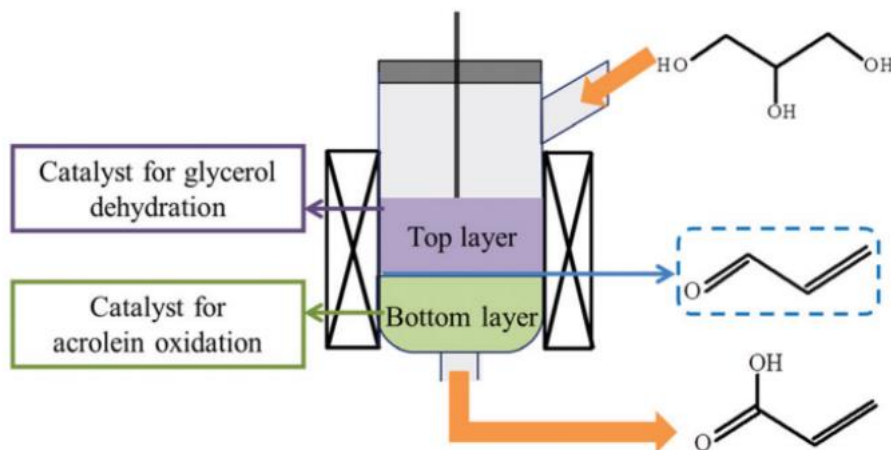


Figura 4. Esquema de un sistema de doble lecho para la obtención de ácido acrílico a partir de glicerol [30].

Sin embargo, otra de las aproximaciones posibles, más elegante si cabe, consistiría en el desarrollo de catalizadores multifuncionales, que presentasen centros activos bien definidos en una misma estructura cristalina: i) centros ácidos de tipo Brønsted para la reacción de deshidratación a acroleína y; ii) centros con redox, capaces de llevar a cabo la transformación consecutiva de acroleína a ácido acrílico (**Fig. 5**) [9].

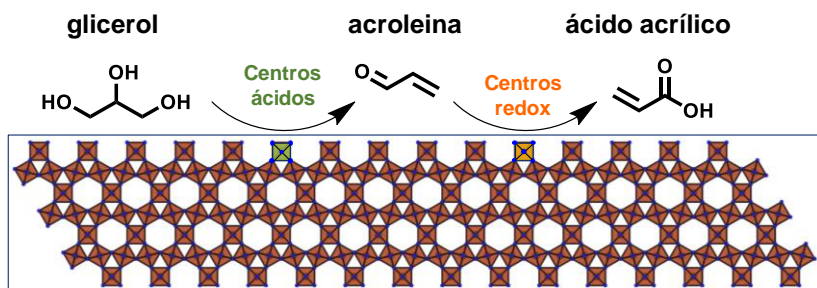


Figura 5. Esquema de reacción para la obtención de ácido acrílico a partir de glicerol utilizando un catalizador multifuncional con centros ácidos y redox.

Esta estrategia daría lugar a un proceso en un solo paso (denominado como “one-pot”) para obtener ácido acrílico directamente del glicerol, empleando materiales multifuncionales como catalizadores [30].

En la **Tabla 2** se muestran algunos de los sistemas catalíticos propuestos para llevar a cabo esta reacción.

Tabla 2. Catalizadores para la transformación de glicerol a ácido acrílico

Catalizador	Temperatura (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Ref.
WVO	310	98	26	[35]
H ₃ PO ₄ /WVNbO ^a	265	100	50,5	[36]
WVMoO	290	100	51	[37]
MoVO	---	100	26.3	[29]
M ₀ VTenbO	---	99.6	28.4	[29]
WVO	---	100	23.7	[29]
VO/Cs-PW-MoW ^a	320	93.6	85.4	[38]

a. Los catalizadores se han incorporado en dos lechos.

Dada su versatilidad estructural y composicional, los materiales basados en bronce de wolframio pueden considerarse sistemas ideales en los que sería posible incorporar distintas funcionalidades catalíticas, a distancias interatómicas, en una misma estructura cristalina.

1.2. Bronces de wolframio: materiales multifuncionales

El término bronce fue propuesto por Friedrich Wohler en el año 1824, para definir los cristales de aspecto metálico que se obtenían al tratar tungstato de sodio en presencia de

hidrógeno a alta temperatura [39]. Actualmente el término se utiliza para denominar familias de óxidos con fórmula A_xMO_n , en los que el elemento A suele ser un catión electropositivo (generalmente de elementos alcalinos o alcalinotérreos) [40,41], y M cationes de metales de transición que presentan diferentes estados de oxidación (M: W, Mo, Ti, Ta, Re, V, etc.). Por ello también pueden considerarse fases parcialmente reducidas, derivadas de la estructura tipo perovskita [42]. Dicha reducción parcial de la subred octaédrica es asimilada por el material mediante la generación de diferentes defectos estructurales (en muchos casos canales de 4-8 miembros), lo que da lugar a una gran variedad de estructuras cristalinas. Es por ello que son capaces de incorporar una gran multitud de elementos en posiciones de red (tierras raras [43], metales [44], e incluso cationes amonio [45]), lo que explica sus diversas aplicaciones en ciencia de materiales, incluida la catálisis [46, 47,48].

En el caso particular de los bronce basados en óxidos de wolframio, materiales con estructuras tipo bronce hexagonal de wolframio (HTB, de sus siglas en inglés) y bronce tetragonal de wolframio (TTB, de sus siglas en inglés) son, de esta familia de materiales, los más estudiados en el campo de la catálisis heterogénea (**Fig. 6**) [35, 49,50]. Este hecho deriva de la posibilidad de poder obtener estos polimorfos mediante métodos de síntesis alternativos al método cerámico, como el hidrotérmal o a reflujo, que dan lugar a materiales con suficiente superficie activa para aplicaciones catalíticas.

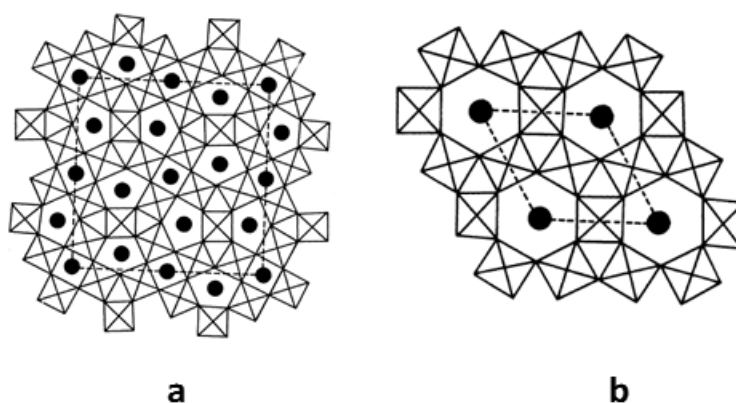


Figura 6. Representación de las estructuras cristalinas TTB (a) y HTB (b) vistas a lo largo de la dirección [001].

En el presente trabajo de fin de master, se ha utilizado el bronce hexagonal de wolframio (HTB) como estructura base para la incorporación de funciones catalíticas.

2. OBJETIVOS

El objetivo planteado en el presente trabajo es la síntesis y caracterización de materiales con estructura HTB, modificados con cerio y vanadio, para su utilización en la transformación en fase gaseosa de glicerol, para la obtención de acroleína y ácido acrílico.

El método utilizado para la preparación de los catalizadores fue la síntesis hidrotermal. Se ha evaluado el efecto de la incorporación de glicina en el gel de síntesis sobre las características estructurales y propiedades catalíticas de los materiales, así como el efecto de la incorporación de cerio y vanadio.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis de los catalizadores

3.1.1 Síntesis Hidrotermal

Los catalizadores con estructura HTB se han preparado por el método hidrotermal a partir de disoluciones acuosas de metawolframato amónico (Sigma Aldrich, $\geq 85\%$ WO_3 basis), sulfato de vanadilo (Sigma-Aldrich, 97 %), cloruro de cerio (III) heptahidratado (Sigma-Aldrich, 99.9 %) y glicina (Sigma-Aldrich, $\geq 85\%$). Los geles obtenidos fueron introducidos en autoclaves de acero inoxidable revestidos con teflón, que fueron tratados térmicamente a una temperatura de 175° C durante 48 horas. En la **Tabla 3** se muestran los catalizadores sintetizados en este trabajo, los cuales fueron preparados en presencia (c) y ausencia (s) de glicina en el gel de síntesis.

Los sólidos obtenidos fueron filtrados, lavados con agua destilada y secados a 100°C durante 12 horas. Para la activación final de los catalizadores, los materiales secos se trataron en flujo de N_2 a 400 °C (para la muestra W-c-4, sin V y sin Ce) o a 550°C para los catalizadores con V y/o Ce.

Tabla 3. Composiciones del gel de síntesis y tratamientos térmicos de activación para los catalizadores preparados.

Catalizador	Relación Molar W/V/Ce	Tramiento Térmico (°C)	Condiciones de Síntesis ^a	
			Con Gly	Sin Gly
W-c-4	1-0-0	400	x	
W-c-5	1-0-0	550	x	
WCe1-c-5	1-0-0.15	550	x	
WCe3-c-5	1-0-0.30	550	x	
WV-c-5	1-0.3-0	550	x	
WV-s-5	1-0.5-0	550		x
WVCe-c-5	1-0.30.15	550	x	
WVCe-s-5	1-0.30.15	550		x

a) La síntesis hidrotermal se lleva a cabo a 175°C, 2 días, con o sin glicina en el gel de síntesis.

3.2. Caracterización físico-química de los catalizadores

3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Los perfiles de difracción de rayos X se recogieron en un difractómetro Panalitical Cubix Pro, a temperatura ambiente, utilizando la radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

La difracción de rayos X es un método de caracterización no destructivo, basado en el fenómeno de dispersión elástica de los fotones de rayos X, producidos por una red de átomos dispuestos de una forma ordenada a lo largo del espacio. Concretamente es un fenómeno de interferencia que tiene lugar entre el haz de rayos X incidente y transmitido. Cuando dicha interferencia es no destructiva, esto es, cuando se satisface la ley de Bragg ($n \lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta$), el material dará lugar a una serie de señales de distinta intensidad a distintos ángulos 2θ , que se corresponden con las distancias interplanares d_{hkl} de las familias de planos presentes en una estructura cristalina concreta. Así, diferentes materiales ordenados presentarán su propio diagrama de difracción, lo cual nos permite estudiar su estructura cristalina y la disposición de sus elementos constituyentes en el espacio [51].

3.2.2. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se adquirieron en un espectrofotómetro Renishaw 1000 In Via equipado con un microscopio Olympus y un láser HPNIR. Las muestras se excitaron a una longitud de onda de 514 nm, registrando los espectros en la región de desplazamientos Raman de 100-2000 cm^{-1} .

La espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica de la radiación por moléculas y sólidos, siendo activos aquellos modos de vibración en los que se da un cambio en la polarizabilidad. En el caso particular de este trabajo se ha empleado para estudiar los modos de vibración M=O y M-O-M característicos de materiales sintetizados [52].

3.2.3. Adsorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción de N₂ se obtuvieron a -196 °C en un equipo Micromeritics ASAP 2000. Unos 250 mg de muestra se trataron a vacío a una temperatura de 300 °C durante 10 h, previamente a la adsorción de N₂. De las isothermas de adsorción, aplicando el modelo BET, se estimaron las áreas superficiales de algunas muestras activadas. La expresión que describe dicho modelo es la siguiente:

$$\frac{p}{V(P^0 - P)} = \frac{1 + (c - 1) \frac{p}{P^0}}{V_m \cdot c}$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido a una presión determinada p , V_m es el volumen de N₂ necesario para cubrir una monocapa, P^0 es la presión de vapor del gas, y c es una constante relacionada con las diferencias en calor de adsorción de la primera y segunda monocapa. Una vez conocido el volumen de gas de la monocapa se calcula el área superficial utilizando la siguiente expresión:

$$S = \frac{V_m \cdot a_m \cdot N \cdot 10^{-18}}{22.414} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

Donde a_m es el área de la molécula de nitrógeno (nm²) y N es el número de Avogadro [53].

3.2.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

Los espectros XPS se tomaron en un espectrómetro SPECS equipado con un detector Phoibos 150 MCD-9. Las medidas se llevaron a cabo utilizando radiación monocromática Al K_λ (1486.6 eV). Los espectros se recogieron a alto vacío (10⁻⁹ mbar), a una energía de paso de 50 eV y a una potencia de 200 W. El tratamiento de datos se llevó a cabo con el software CasaXPS, tomando como referencia la señal C1s a 284.5 eV.

Esta técnica permite estudiar la naturaleza química de la superficie de los catalizadores (composición y estados de oxidación), dado que los electrones emitidos lo son de las primeras capas de la superficie del material (ca. 8-9 capas). Cuando la muestra se irradia con rayos X, se promueve la emisión de electrones por encima del nivel de Fermi. La

energía necesaria para promover la emisión de un electrón en un nivel dado por encima del nivel de Fermi es lo que se conoce como energía de ligadura (E_b), que es específica de cada elemento y estado de oxidación. Monitorizando la energía cinética de los electrones emitidos, conociendo la función de trabajo del espectrómetro, se puede calcular la energía de ligadura (E_b) mediante la siguiente expresión:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi$$

donde $h\nu$ es la energía de los rayos X incidentes, E_k es la energía cinética de los electrones emitidos y ϕ es la función de trabajo del instrumento [52].

3.3. Transformación de glicerol en fase gaseosa

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo, a presión atmosférica, en el rango de temperaturas 310-360 °C, y a un tiempo de contacto $W/F = 81 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{glicerol}})^{-1}$ (**Fig.7** y **Fig. 8**).



Figura 7. Fotografía del sistema de reacción empleado en la transformación en fase gaseosa de glicerol.

Para ello, se utilizó una mezcla de reacción con una relación molar 2/40/4/15/39 glicerol-agua-oxígeno-nitrógeno-helio. La mezcla de reacción se inyecta directamente en el lecho catalítico (50 mL min^{-1}) empleando una bomba perfusora y un capilar. La corriente de salida del reactor está conectada a un sistema de condensación ($0-3 \text{ }^\circ\text{C}$) donde se recogen los productos líquidos de la reacción, mientras que la corriente gaseosa restante (compuesta fundamentalmente por óxidos de carbono, oxígeno, nitrógeno y He) es analizada mediante cromatografía de gases en línea. Dicho cromatógrafo (HP-G1540A) está equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), y dos columnas cromatográficas: i) Tamiz molecular 5 \AA (3 m) y; ii) Porapak Q (3 m). Por otro lado, los productos líquidos recogidos en el sistema de condensación se analizaron mediante cromatografía de gases en un cromatógrafo Varian 3900 equipado con un detector FID y una columna capilar ($100 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.5 \text{ }\mu\text{m}$) con un relleno 100 % dimetilpolisiloxano.

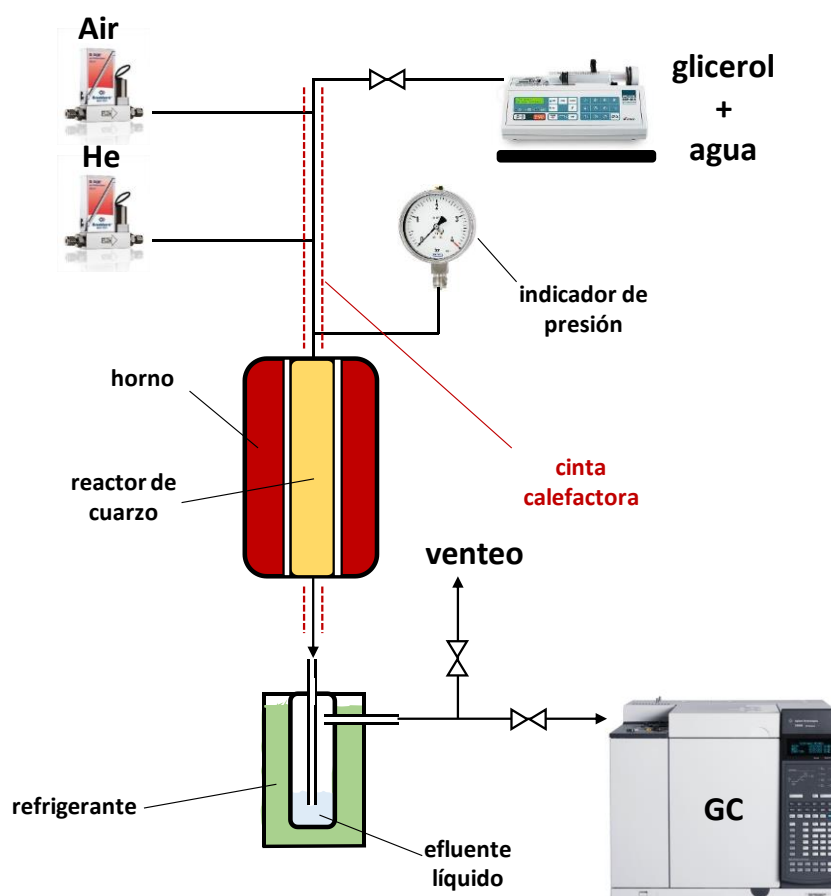


Figura 8. Esquema del sistema de reacción para la transformación en fase gaseosa de glicerol.

Como se ha puntualizado, durante la transformación de glicerol en fase gas se obtienen una corriente gaseosa y una corriente líquida. Los líquidos condensados se recogen cada 1.5 h, y se analizan mediante cromatografía de gases utilizando ácido pentanoico como estándar externo. Los factores de respuesta relativos fueron previamente calculados analizando disoluciones del reactivo y los productos de concentraciones conocidas. En todos los casos, los principales productos de reacción fueron ácido acrílico, acroleína, ácido acético y acetaldehído. Los moles totales en la mezcla de reacción se obtuvieron a partir de las cantidades de ácido pentanoico adicionadas a una alícuota de dicha mezcla (ca. 0.70 g), mientras que su composición molar se calculó a partir de los factores de respuesta de cada componente y las áreas obtenidas en los cromatogramas.

En cuanto al análisis de la corriente gaseosa, el nitrógeno presente se utilizó como estándar interno para calcular el número de moles totales en la corriente. Los factores de respuesta de los productos gaseosos se calcularon utilizando balas de gases de composición conocida. La composición de la mezcla gaseosa se determinó a partir de las fracciones molares obtenidas a partir de las áreas de los cromatogramas, y los factores de respuesta relativos calculados para cada producto (CO_2 , CO, acroleína, ácido acrílico, ácido acético y acetaldehído).

Una vez calculadas las composiciones molares de la fracción líquida y gaseosa, los rendimientos a los distintos productos se determinaron a partir de los moles de carbono alimentados, y los moles de carbono de cada producto (fracción líquida + fracción gaseosa). Las selectividades a los distintos productos de reacción se determinaron a partir de los valores de conversión y rendimiento obtenidos. A su vez, el balance de carbono se calculó a partir del número total de moles de carbono en los productos y los moles iniciales alimentados en la mezcla inicial. Se obtuvieron balances de carbono en el rango 70-100 %. Los valores más bajos se deben a la formación de compuestos pesados que no son eluidos en el cromatógrafo de gases. Así, el rendimiento a dichos productos pesados se determinó por el porcentaje necesario para cerrar dicho balance de carbono. Los cálculos llevados a cabo se resumen en la **Figura 9**.

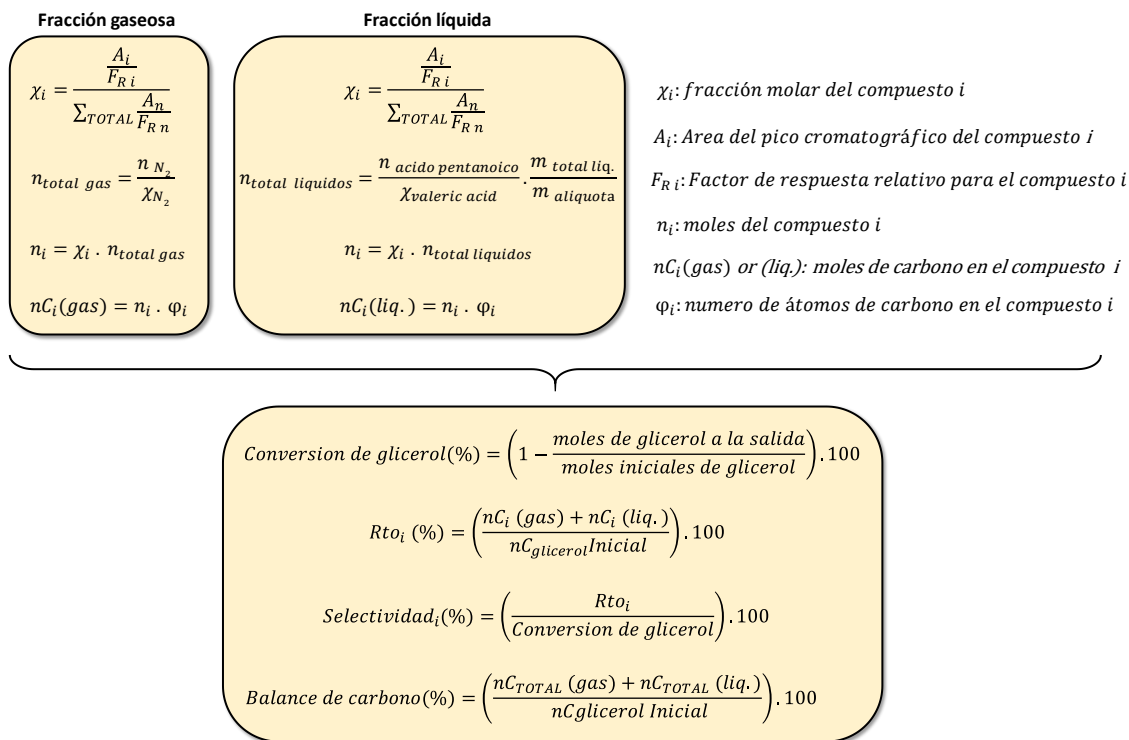


Figura 9. Resumen de los cálculos realizados para la determinación de las propiedades catalíticas en la transformación en fase gaseosa de glicerol.

4. RESULTADOS

4.1. Consideraciones previas

En la **Tabla 4** se presentan algunas características de los catalizadores W-O, W-V-O, W-Ce-O y W-V-Ce-O, sintetizados con/sin glicina en el gel de síntesis, y activados térmicamente en N₂ a 550°C (excepto el catalizador W-c-4, que fue activado a 400°C). Cabe destacar que no se observan diferencias significativas en los valores de área superficial obtenidos (calculados por el método BET a partir de las isothermas de adsorción de N₂), independientemente de la composición de los catalizadores.

Tabla 4. Condiciones de Síntesis de los Catalizadores

Catalizador ¹	Relación W/V/Ce ²	Molar	Tratamiento térmico T(°C) ²	Área (m ² /g)
W-s-4	1-0-0		400	34
W-c-4	1-0-0		400	40
W-c-5	1-0-0		550	---
WCe1-c-5	1-0-0.15		550	35
WCe3-c-5	1-0-0.30		550	---
WV-c-5	1-0.43-0		550	24
WV-s-5	1-0.43-0		550	41
WVCE-c-5	1-0.43-0.21		550	39
WVCE-s-5	1-0.43-0.21		550	---

¹) c-preparado con glicina, s-preparado sin glicina (ver tabla 3); ²) Relación molar en el gel de síntesis; ³) Temperatura del tratamiento térmico para la activación final del catalizador, en N₂.

4.2. Caracterización de los catalizadores

Con el fin de obtener información estructural de los catalizadores, así como de sus características superficiales, los materiales se han caracterizado mediante diferentes técnicas fisicoquímicas: DRX, Raman, y XPS.

4.2.1. Difracción de Rayos X en polvo (DRX)

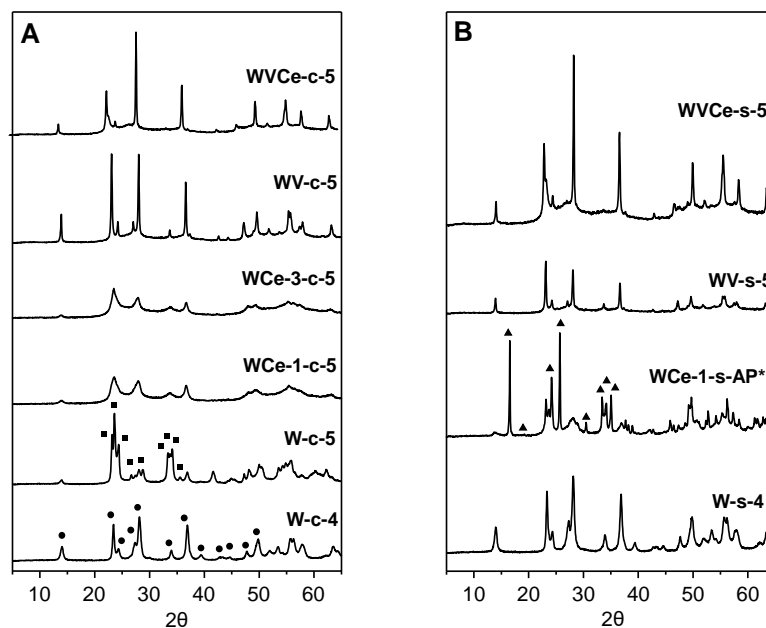


Figura 10. Diagramas de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados con glicina (A) y sin glicina (B) en el gel de síntesis. Símbolos: (●) h -WO₃ (JCPDS: 33-1387), (■) m -WO₃ (JCPDS: 43-1035), (▲) Tungstita (JCPDS: 43-0679). WCe-1-s-AP*: muestra de síntesis.

Con el objetivo de determinar la naturaleza de las fases cristalinas presentes en los catalizadores sintetizados, se ha llevado a cabo un estudio mediante difracción de rayos X (**Fig. 10**). En la **Figura 10A** se muestran los difractogramas correspondientes a los materiales preparados en presencia de glicina en el gel de síntesis, mientras que en la **Figura 10B** se muestran los correspondientes a los materiales preparados en ausencia de glicina. En ausencia de elementos promotores/dopantes (esto es, en ausencia de Ce y/o V), los materiales muestran picos de difracción a valores de $2\theta = 14.41, 23.00, 24.25, 27.22, 28.23, 33.95, 36.92, 43.13, 44.90, 49.66, 55.90, \text{ y } 58.27^\circ$, que indican la formación de un bronce de óxido de wolframio hexagonal (HTB) h -WO₃ (JCPDS 33-1387, con los siguientes parámetros de celda: $a=7.298 \text{ \AA}, b=7.298 \text{ \AA}, c=3.899 \text{ \AA}$) (**Fig. 10**, W-c-4 y W-s-4). Tratamientos térmicos a temperaturas superiores ($550 \text{ }^\circ\text{C}$) dan lugar a cambios significativos en el perfil de difracción de este material (**Figura 10A**, W-c-5), que muestra las líneas de difracción características de la estructura monoclinica del óxido de wolframio (m -WO₃, JCPDS: 43-1035), con una estructura tipo ReO₃. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta la naturaleza parcialmente reducida del

bronce de wolframio hexagonal, que presenta especies W^{5+} y W^{6+} en la red octaédrica [45]. Tratamientos térmicos a temperaturas suficientemente altas favorecen la oxidación de las especies reducidas de wolframio a W^{6+} , produciéndose la transición de fase a la estructura $m-WO_3$ [45, 54]. Así, idealmente, mediante el empleo de dopantes, ya sea incorporados en la red octaédrica o en los canales hexagonales de la estructura $h-WO_3$, sería posible estabilizar la fase hexagonal del óxido de wolframio a temperaturas de activación mayores de 400 °C.

Se ha estudiado el efecto sobre las propiedades estructurales de la incorporación de cerio en los catalizadores, en presencia (**Fig. 10 A**, WCe-1-c-5 y WCe-3-c-5) y en ausencia de glicina en el gel de síntesis (**Fig. 10 B**, WCe-1-s-AP). Los diagramas de difracción correspondientes a los catalizadores sintetizados en presencia de glicina muestran la cristalización de una única fase cristalina, correspondiente a materiales con estructura $h-WO_3$, estables a temperaturas de 550 °C. Esto sugiere la incorporación de Ce en posiciones de red, inhibiendo la transición de fase a la estructura monoclinica. En el caso del catalizador preparado en ausencia de glicina (**Fig. 10 B**, WCe-1-s-AP), el sólido obtenido tras el tratamiento hidrotérmico (esto es, sin activar térmicamente), muestra como fase mayoritaria un óxido de wolframio con estructura tipo tungstita (JCPDS: 43-0679). Así, el empleo de glicina en el gel de síntesis parece favorecer la cristalización de la estructura $h-WO_3$ en materiales Ce-W-O.

Por otro lado, todos los materiales con vanadio, tanto los preparados en presencia o ausencia de Ce, como los preparados en presencia o ausencia de glicina en el gel de síntesis, mostraron la fase hexagonal ($h-WO_3$) como única fase cristalina (**Fig. 10A**, WV-c-5 y WVcCe-c-5) (**Fig. 10B**, WV-s-5 y WVcCe-s-5). Esto se debe a que la incorporación de especies vanadio (V^{4+} y/o V^{5+}) en la estructura del óxido de wolframio, favorece la estabilización del polimorfo hexagonal [35]. Este aumento de la estabilidad térmica de la estructura hexagonal del óxido de wolframio tiene su origen en el estado de oxidación medio de los cationes en la red octaédrica del material. Como se ha comentado anteriormente, la transición de fase de la estructura $h-WO_3$ a $m-WO_3$ tiene lugar por la oxidación a W^{6+} de todas las especies presentes en el material; es decir, la naturaleza parcialmente reducida del catalizador se pierde al llevar a cabo tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 400 °C. De este modo, la incorporación de elementos en la subred octaédrica cuyo estado de oxidación máximo sea menor que 6+, como es el caso del vanadio ($V^{4+/5+}$), ayuda a mantener dicha

naturaleza parcialmente reducida de la estructura, estabilizándola a temperaturas de activación más severas (esto es, 550 °C).

4.1.2. Espectroscopia Raman

Se ha estudiado el efecto de la incorporación de cerio y vanadio en la naturaleza de los enlaces metal-oxígeno del bronce hexagonal de wolframio mediante espectroscopia Raman. En la **Figura 11** se muestran los espectros Raman de los catalizadores sintetizados en presencia de glicina, dopados con Ce o V, que presentan una estructura h -WO₃. Se observa, en todos los casos, la presencia de bandas correspondientes al bronce hexagonal de wolframio en tres regiones bien diferenciadas: 150-400 cm⁻¹, 600-850 cm⁻¹ y 900-1000 cm⁻¹, que pueden asignarse a modos de flexión O-M-O, modos de tensión O-M-O, y modos de tensión de enlaces M=O, respectivamente (M= W, V) [35]. Los materiales dopados muestran un aumento de la intensidad relativa de la señal a 957 cm⁻¹, indicando una mayor presencia de enlaces V=O y W=O en los materiales modificados con Ce y V (**Fig.11**, WCe-1-c5 y WV-c-5).

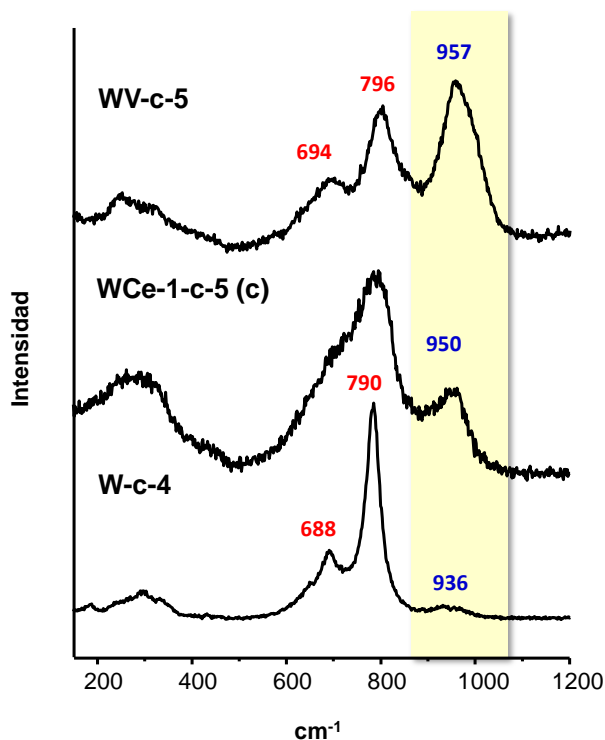


Figura 11. Espectros Raman de catalizadores W-O, W-Ce-O y W-V-O sintetizados en presencia de glicina en el rango entre 150 y 1200 cm⁻¹.

En la **Figura 12** se muestran los espectros Raman de los materiales dopados con vanadio (**Fig. 12**, espectros a y b) y modificados con cerio y vanadio (**Fig. 12**, espectros c y d), preparados en presencia y ausencia de glicina en el gel de síntesis. En todos los casos se observan bandas que se pueden asignar a los modos de vibración de la estructura h - WO_3 . Para los catalizadores W-V-O, se observa una disminución de la intensidad relativa de la señal correspondiente a los enlaces M=O (M: W, V) cuando se incorpora glicina en el gel de síntesis (**Fig. 12**, espectros a y b). En cambio, los espectros Raman de las muestras W-V-Ce-O no muestran diferencias significativas en las intensidades relativas de las bandas, independientemente del empleo de glicina en la síntesis (**Fig. 12**, espectros c y d).

Cabe destacar que no se han observado bandas características del CeO_2 , en el caso de materiales en los que se ha incorporado Ce. El óxido de cerio presenta una señal de alta intensidad a $460-470\text{ cm}^{-1}$, asignada a los modos de tensión simétricos de los cubos CeO_8 que conforman la estructura tipo fluorita de este material [55]. El hecho de que esta banda no esté presente en ninguno de los catalizadores sintetizados sugiere la incorporación de especies de $Ce^{3+/4+}$ en posiciones de red del bronce hexagonal de wolframio, muy probablemente en el interior de los canales hexagonales de la estructura [43].

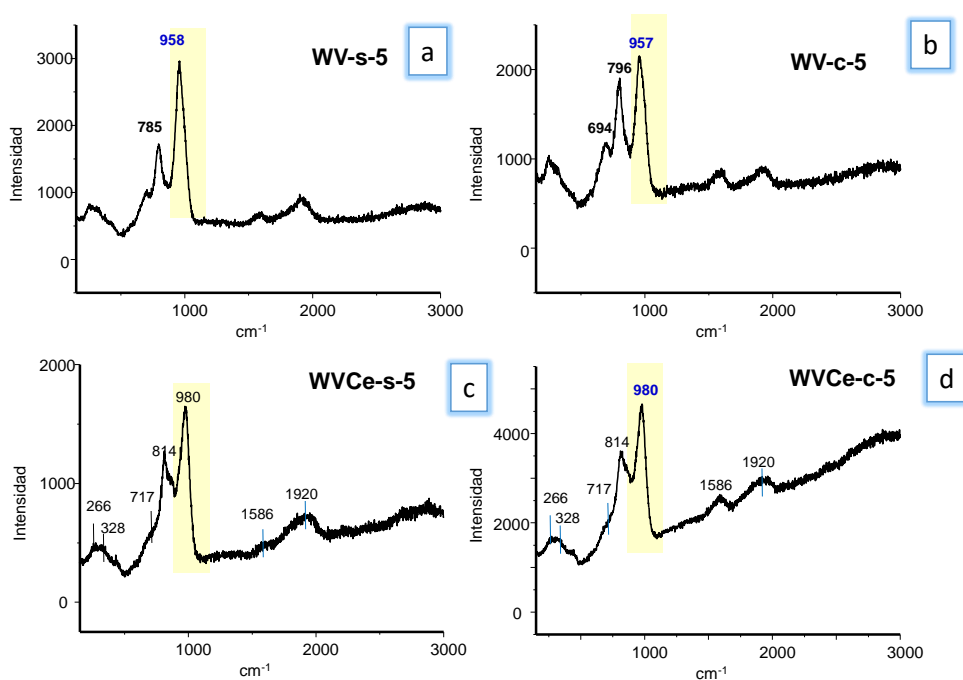


Figura 12. Espectros Raman de catalizadores W-V-O y W-V-Ce-O tratados térmicamente a 550° C .

4.1.3. Estudios por XPS

La composición y naturaleza superficial de algunos catalizadores se ha determinado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la **Tabla 5**, se muestra la composición superficial y la relación $V^{4+}/(V^{4+}+V^{5+})$ de los materiales. En general, para todos los catalizadores analizados, se observa que la concentración superficial de Ce no varía significativamente con respecto a las proporciones iniciales en el gel de síntesis. Sin embargo, para los materiales con vanadio, si se observa una menor concentración de V en superficie respecto a la concentración de vanadio añadida en el gel, que se mantiene en el rango 5-10 at.% a lo largo de la serie (**Tabla 5**).

Tabla 5. Composición superficial de los catalizadores W-O, W-V-O y W-V-Ce-O.

Catalizador	Composición en superficie (XPS)			Relación $V^{4+}/(V^{4+}+V^{5+})$ en superficie
	W (at.%)	V (at.%)	Ce (at. %)	
W-c-4	100	-	-	0
WCe-1-c-5	91	-	9	0
WV-c-5	90	10	-	0.47
WVCe-c-5	87	8	5	0.62
WV-s-5	94	6	-	0.00
WVCe-s-5	84	10	5	0.47

A su vez se ha evaluado el efecto de la incorporación de glicina sobre la naturaleza de las especies de vanadio superficiales en catalizadores W-V-O y W-V-Ce-O (**Tabla 5**). En la **Figura 13** se muestran los espectros XPS $V 2p_{3/2}$ de los materiales W-V-O (**Fig. 13A**) y W-V-Ce-O (**Fig. 13B**). Para los catalizadores sin Ce se observa un fuerte efecto de la presencia de glicina en los estados de oxidación del vanadio (**Fig. 13A**). Así, el catalizador WV-s-5 (preparado en ausencia de glicina en el gel), presenta una única

señal en el espectro XPS V $2p_{3/2}$, a una energía de ligadura de 516.70 eV, que puede asignarse a la presencia exclusiva de especies V^{5+} en superficie (**Fig. 13A**, espectro a). Por el contrario, la muestra preparada añadiendo glicina en el gel de síntesis (WV-c-5), presenta una banda adicional en el espectro a 515.5 eV, que puede atribuirse a la presencia de especies V^{4+} (**Tabla 5**) (**Fig. 13A**, espectro b).

Para los catalizadores W-V-Ce-O se observa una tendencia similar, por la cual la proporción de especies V^{4+} aumenta (hasta un 62 at.%) cuando la síntesis hidrotérmal se lleva a cabo en presencia de glicina (**Fig. 13B**) (**Tabla 5**). En este caso, el catalizador preparado en ausencia de glicina (WVCe-s-5) (**Fig. 13B**, espectro a), presenta una concentración considerable de especies V^{4+} en superficie (ca. 47 at.%), al contrario de lo que ocurría en el catalizador preparado en ausencia de Ce (WV-s-5). Este hecho podría deberse a la incorporación de especies $Ce^{3+/4+}$ en los canales hexagonales de la estructura $h-WO_3$.

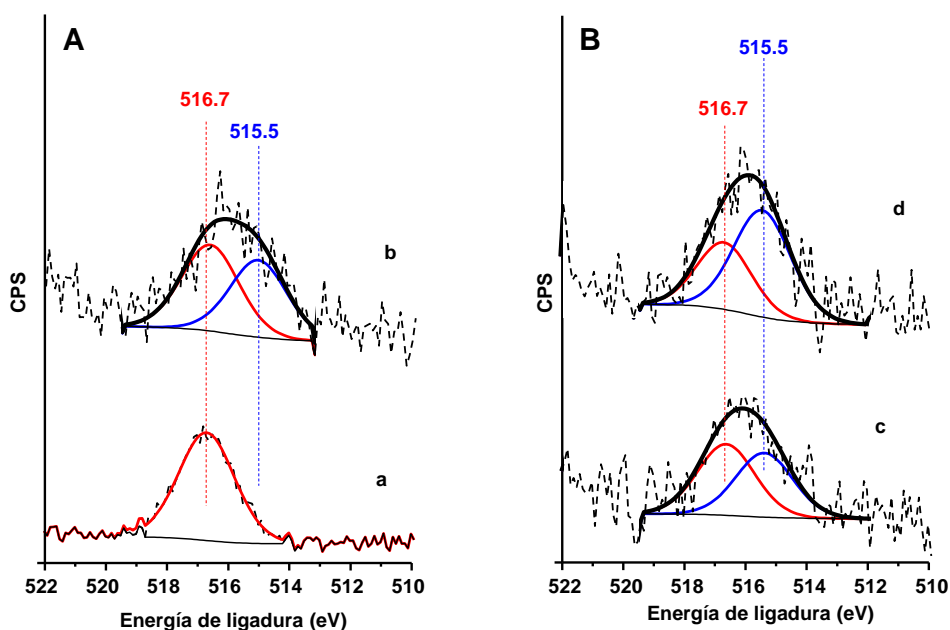


Figura 13. Espectros XPS V $2p_{3/2}$ de catalizadores W-V-O (A) y W-V-Ce-O (B) preparados mediante síntesis hidrotérmal en ausencia (a) y presencia (b) de glicina en el gel de síntesis: a) WV-s-5; b) WV-c-5; c) WVCe-s-5; d) WVCe-c-5.

La incorporación de cationes en los canales de estos sistemas, suele dar lugar a la reducción de las especies metálicas alojadas en la subred octaédrica del bronce. La

disminución del estado de oxidación medio de la red es necesaria para mantener la electroneutralidad del material. A su vez, la incorporación de glicina puede dar lugar a un efecto similar, actuando como reductor, ya sea durante la síntesis hidrotermal, o tras los tratamientos de activación a alta temperatura.

4.2. Propiedades Catalíticas para la transformación aeróbica de glicerol

Se ha estudiado, de forma comparativa, la variación de las propiedades catalíticas para la conversión aeróbica de glicerol a acroleína y/o ácido acrílico, con el fin de conocer las posibles propiedades ácidas y/o redox de los catalizadores. Los diversos ensayos catalíticos se han llevado a cabo en el sistema catalítico descrito en el apartado experimental.

Los experimentos catalíticos se han llevado a cabo en un reactor tubular de lecho fijo, a presión atmosférica, en un intervalo de temperaturas de 310 a 360°C, utilizando 0.3 g de catalizador (con tamaño de partícula entre 0.25 y 0.60 mm, diluido con 2 g de CSi) y una alimentación de la mezcla de reacción, con flujo total de 1.078 ml/h, con una relación molar Glicerol/O₂/H₂O/He/N₂= 1.9/4.5/39/55.5. Estas condiciones se han mantenido constantes durante al menos 6 h, con el fin de determinar la estabilidad de los catalizadores.

Debemos señalar que, en todos los casos, la conversión de glicerol fue del 100%. Esto se debe a que cuando los experimentos se llevan a cabo a menores conversiones de glicerol, éste reacciona de forma homogénea en la parte final del reactor dando lugar a la formación de compuestos pesados (polimerización). Por tanto, y dado que la conversión de glicerol será del 100%, los valores de selectividad a cada uno de los productos de reacción se pueden considerar también como rendimientos a dichos productos.

En la **Tabla 6** se muestran, comparativamente, los resultados catalíticos de los catalizadores W-O, W-V-O, W-Ce-O y W-V-Ce-O, preparados con o sin glicina en el gel de síntesis. Las características de los catalizadores se muestran en la **Tabla 4**.

Tabla 6. Selectividad a los productos mayoritarios de reacción para diferentes catalizadores.^a

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)					
		Acroleína	Ac. Acrílico	CO	CO ₂	CO _x	Pesados
W-c-4	100	76,7	0.1	5.2	5.4	10.7	9.7
W-c-5	100	78.6	0.1	4.4	5.6	9.9	8.9
WCe-1-c-5	97	77.2	0.2	2.9	2.9	5.7	18.1
WCe-3-c-5	100	81.6	0.3	3.4	3.7	7.1	9.4
WV-s-5	100	3.9	18.2	22.9	22.5	45.4	26.2
WV-c-5	100	10.6	16.0	20.9	20.7	41.6	26.4
WVCe-s-5	100	21.3	15.5	13.6	19.6	33.2	22.9
WVCe-c-5	100	19.0	17.0	16.1	22.2	38.3	18.5

a) Condiciones de reacción: Peso catalizador 0.3 g; Flujo total 50 ml min⁻¹; relación molar Glicerol /O₂/H₂O/He/N₂ = 1.9/4.5/39/55.5; Temperatura reacción = 310 °C.

Los catalizadores W-O y W-Ce-O mostraron la mayor selectividad a acroleína (alrededor del 80%), mientras que los catalizadores con vanadio (W-V-O y W-V-Ce-O) han sido los materiales que mostraron una mayor selectividad a ácido acrílico (**Tabla 6**). Por tanto, la incorporación de Ce en los materiales W-Ce-O sólo debe modificar, ligeramente, las propiedades ácidas del catalizador, sin incorporar propiedades oxidantes al bronce de óxido de wolframio hexagonal.

Por otra parte, la incorporación de Ce en el catalizador con vanadio (materiales W-V-Ce-O) da lugar a una selectividad a ácido acrílico similar a la obtenida con el catalizador sin Cerio (W-V-O), aunque la selectividad a acroleína en los materiales con cerio es ligeramente superior.

4.2.2. Estudio comparativo de los catalizadores W-O y W-Ce-O

En la **Figura 14** se muestra, comparativamente, la variación de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción, acroleína, CO y CO₂ para los catalizadores con

estructura $h\text{-WO}_3$, sin cerio (W-c-4) y con cerio (WCe-1-c5), los cuales fueron tratados térmicamente en atmósfera de N_2 a 400°C y 550°C , respectivamente.

Los dos catalizadores (W-c-4 y WCe-1-c5) muestran una selectividad a acroleína similar (entorno al 80%), pero ligeras diferencias en la formación de productos de combustión, CO y CO_2 (CO_x). En efecto, el catalizador sin Ce muestra una selectividad a CO_x ligeramente superior que el catalizador con Ce, el cual muestra algo más de formación de productos pesados.

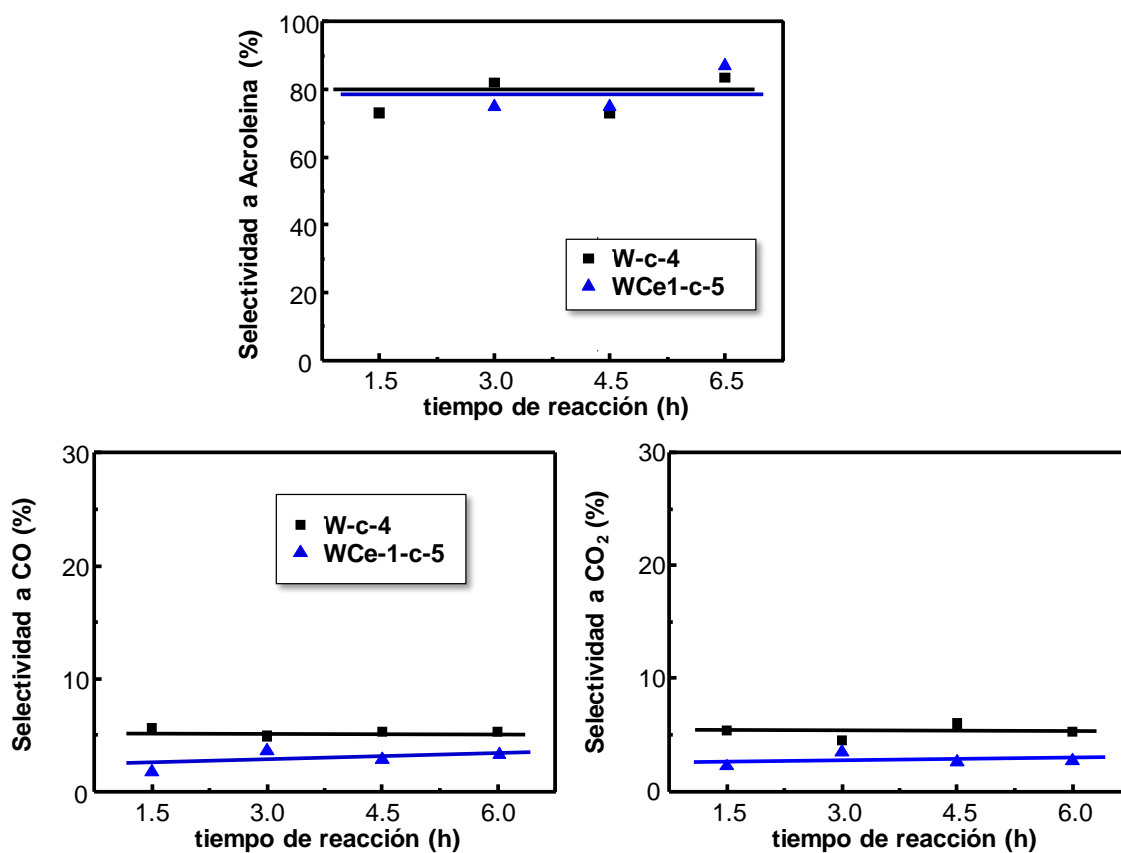


Figura 14. Variación de la selectividad a acroleína, CO y CO_2 con el tiempo de reacción durante la transformación aeróbica de glicerol sobre catalizadores basados en bronces de wolframio, W-O y W-Ce-O. Condiciones de reacción: Peso catalizador 0.3 g; Flujo total 550 ml min^{-1} ; relación molar Glicerol / $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He}/\text{N}_2 = 1.9/4.5/39/55.5$; Temperatura = 310 C .

Dado que la formación de pesados está más relacionada con la presencia de centros Lewis [56], la incorporación de Ce podría modificar ligeramente la proporción Lewis/Brönsted del catalizador de óxido de wolframio con estructura hexagonal.

Por otro lado, los catalizadores con Ce (**WCe-3-c-5** y **WCe-1-c-5**) son estables en el tiempo de reacción estudiado (5-6 h), sin cambios en la distribución de los productos de reacción. Sin embargo, se ha observado un ligero incremento en la selectividad a acroleína en el catalizador con mayor contenido de Ce (muestra **WCe-3-c-5**) respecto al catalizador con menor contenido de cerio (muestra **WCe-1-c-5**) (**Tabla 6**), lo cual podría deberse a una cierta optimización de los centros ácidos en este catalizador.

4.2.3. Estudio comparativo de los catalizadores con vanadio: W-V-O y W-V-Ce-O

Por otro lado, es conocido que los materiales W-V-O son activos y relativamente selectivos en la transformación de glicerol a ácido acrílico [35]. Por lo que el estudio se ha dirigido a conocer el posible papel del cerio en los catalizadores W-V-Ce-O. Para ello se han estudiado materiales W-V-O y W-V-Ce-O, preparados con la presencia o ausencia de glicina en el gel de síntesis.

En la **Figuras 15** y **16** se muestran la variación de la selectividad a los principales productos de reacción, acroleína (**Fig. 15A**), ácido acrílico (**Fig. 15B**), CO (**Fig. 16A**) y CO₂ (**Fig. 16B**) con el tiempo de reacción.

Todos los catalizadores W-V-O y W-V-Ce-O muestran una selectividad a ácido acrílico de entre 10 y 21 %, y una selectividad a acroleína de entre 5 y 20 %. Pero, en algunos casos, se observa un ligero aumento de la selectividad a ácido acrílico con el tiempo de reacción, lo cual podría sugerir que, en algunos casos, el catalizador necesitaría un tiempo para estabilizar la función oxidante (responsable de la oxidación de acroleína a ácido acrílico).

Además, la selectividad a ácido acrílico es muy similar en todos los catalizadores W-V-O y W-V-Ce-O, mientras que la selectividad a acroleína es mayor en el caso de los materiales W-V-Ce-O. Por tanto, el rendimiento a productos de interés (es decir, la suma de acroleína y ácido acrílico) es superior en los catalizadores W-V-Ce-O.

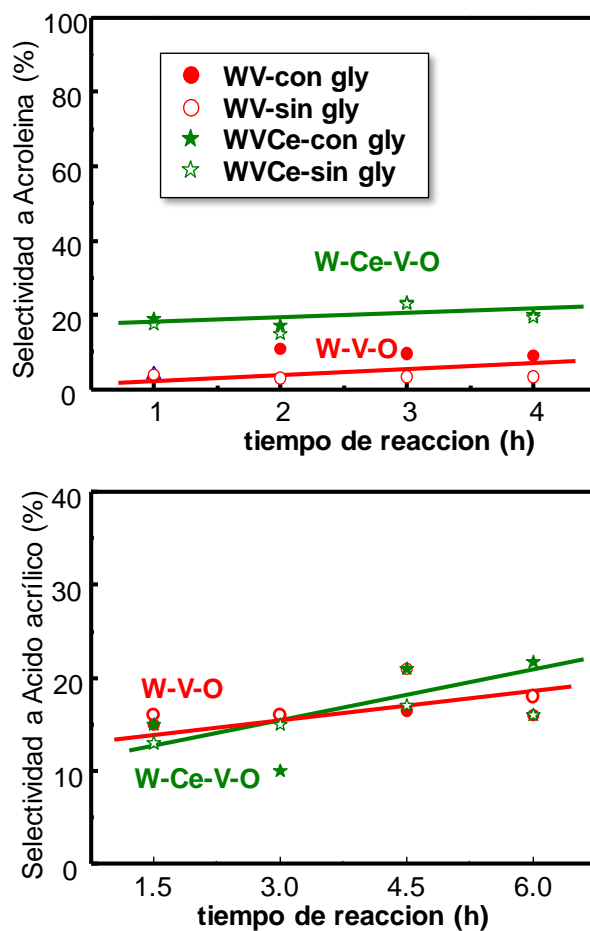


Figura 15. Variación de la selectividad a acroleína y ácido acrílico con el tiempo de reacción durante la transformación aeróbica de glicerol sobre catalizadores basados en bronces W-V-O y W-V-Ce preparados en presencia o ausencia de glicina en el gel de síntesis. Condiciones de reacción: Flujo total 50 ml min⁻¹; relación molar Glicerol/O₂/H₂O/He/N₂ = 1.9/4.5/39/55.5; Temperatura = 310°C.

Por otro lado, la selectividad a CO es ligeramente superior en los catalizadores W-V-O, y la selectividad a CO₂ es ligeramente superior en los catalizadores W-V-Ce-O.

Si comparamos la selectividad a productos de combustión de todos los catalizadores, con y sin vanadio, podemos señalar que en general se observan pequeñas diferencias en la selectividad a CO entre muestras preparadas con glicina y las preparadas sin glicina. Sin embargo, de forma general, la selectividad a CO aumenta de acuerdo con la siguiente tendencia: W-Ce-O < W-O < W-Ce-V-O < W-V-O.

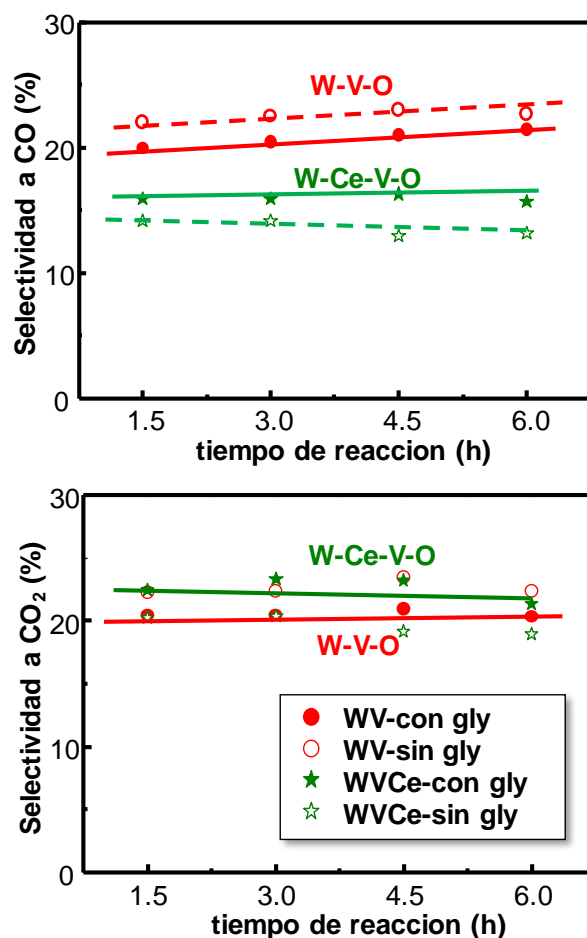


Figura 16. Variación de la selectividad a CO y CO₂ con el tiempo de reacción durante la transformación aeróbica de glicerol sobre catalizadores basados en bronce W-V-O y W-V-Ce preparados en presencia o ausencia de glicina en el de síntesis. Condiciones de reacción: Peso catalizador 0.3 g; Flujo total 50 ml min⁻¹; relación molar Glicerol/O₂/H₂O/He/N₂= 1.9/4.5/39/55.5; Temperatura= 310°C.

Por otra parte, las diferencias en selectividad a CO₂ entre las muestras preparadas con glicina y las preparadas sin glicina son muy pequeñas. Sin embargo, de forma general, la selectividad a CO₂ aumenta de acuerdo con la siguiente tendencia W-Ce-O < W-O < W-V-O < W- Ce-V-O.

Por tanto, la presencia de vanadio en el catalizador favorece por una parte la oxidación selectiva de acroleína a ácido acrílico, lo que está de acuerdo con la bibliografía [35]. Pero, la presencia de vanadio en el catalizador también favorece una mayor oxidación no selectiva (con la formación de CO y CO₂), aunque la formación de productos pesados sea algo menor.

No se han encontrado sin embargo diferencias significativas en las propiedades catalíticas de los materiales W-V-O y W-V-Ce-O en las condiciones de reacción empleadas en la **Tabla 6**, entre los catalizadores preparados con glicina y sin glicina. Dado que la glicina era determinante para la síntesis de materiales W-Ce, pero no para los materiales W-V-Ce, parecería que, excepto por las características texturales de los materiales, la adición de glicina no tiene ninguna ventaja la síntesis de materiales W-V-O y W-V-Ce-O.

4.2.4. Estudio de la variación del tiempo de contacto en la distribución de los productos de reacción

En las **Figuras 17** y **18** se muestran, comparativamente, el rendimiento a los productos mayoritarios de reacción (Acroleína, Acido Acrílico, CO y CO₂), para experimentos llevados a cabo con 0.3 y 0.5 g de catalizador (es decir, con tiempos de contacto, W/F, de 81 g_{cat} h (mol_{glicerol})⁻¹ y 135 g_{cat} h (mol_{glicerol})⁻¹ respectivamente) con catalizadores W-V-Ce-O preparados con glicina (**Fig. 17**) o sin glicina (**Fig. 18**) en el gel de síntesis.

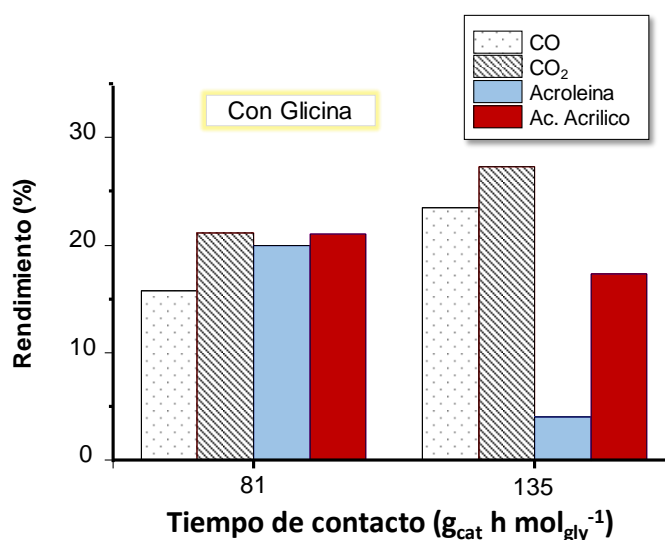


Figura 17. Variación del rendimiento a los productos mayoritarios de reacción (acroleína, ácido acrílico, CO y CO₂) con la cantidad de catalizador en el lecho catalítico durante la transformación aeróbica de glicerol sobre el catalizador **WCeV-c-5**. Condiciones de reacción: Flujo total 50 ml min⁻¹; relación molar Glicerol/O₂/H₂O/He/N₂ = 1.9/4.5/39/55.5; Temperatura = 310°C.

Un aumento de la cantidad de catalizador (esto es, un aumento del tiempo de contacto), genera cambios en el rendimiento a los diferentes productos de reacción, independientemente de que el catalizador se haya preparado en presencia o ausencia de glicina. Así, el aumento del peso de catalizador de 0.3 g a 0.5 g da lugar a un menor rendimiento de los productos deseados (esto es, acroleína + ácido acrílico). En particular se observa un descenso del rendimiento a acroleína en ambos casos (**Fig. 17 y 18**). Esto se debe a que un aumento del tiempo de contacto favorece reacciones consecutivas, bien hacia la formación de ácido acrílico o a óxidos de carbono. En este sentido, se aprecian diferencias en el comportamiento catalítico de los materiales W-V-Ce-O sintetizados en presencia o ausencia de glicina en el gel de síntesis.

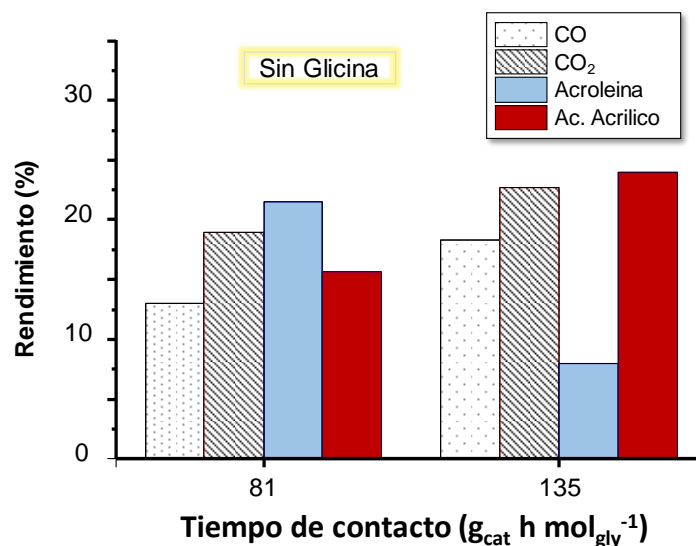


Figura 18. Variación del rendimiento a los productos mayoritarios de reacción (acroleína, ácido acrílico, CO y CO₂) con la cantidad de catalizador en el lecho catalítico durante la transformación aeróbica de glicerol sobre el catalizador **WCeV-s-5** (preparado en ausencia de glicina en el gel de síntesis). Condiciones de reacción: Flujo total 50 ml min⁻¹; relación molar Glicerol/O₂/H₂O/He/N₂ = 1.9/4.5/39/55.5; Temperatura = 310°C.

Para el catalizador sintetizado en presencia de glicina (**WVCe-c-5**) se observa que la reacción consecutiva da lugar fundamentalmente a la formación de óxidos de carbono, observándose una disminución del rendimiento a ambos productos de interés, esto es, acroleína y ácido acrílico, cuando se aumenta el tiempo de contacto (**Fig. 17**). En cambio, un aumento del tiempo de contacto en el caso del catalizador W-V-Ce-O

preparado en ausencia de glicina (**WVCe-s-5**), da lugar a un aumento en el rendimiento a ácido acrílico en la reacción consecutiva ($R_{\text{to}} = 24\%$), presentando una menor formación de óxidos de carbono (**Fig. 18**).

En cualquier caso, los mejores resultados catalíticos se obtuvieron empleando los catalizadores W-V-Ce-O, a un tiempo de contacto de $81 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{glicerol}})^{-1}$ ($R_{\text{ácido acrílico}} + \text{acroleína} = 36\text{-}37\%$). El hecho de que el catalizador **WVCe-s-5** se muestre más selectivo a la transformación de acroleína en ácido acrílico en la reacción consecutiva (rendimiento a ácido acrílico del 24 %) podría deberse a diferencias en la actividad del catalizador y/o en la naturaleza de las especies de vanadio en superficie. Por tanto, los resultados obtenidos confirman la formación de acroleína y de ácido acrílico (en “one-pot”) demostrando que estos materiales presentan características multifuncionales ácidas y redox.

4.2.5. Estudio Comparativo – Rendimiento en función de la temperatura.

En la **Figura 19** se muestra la distribución de productos obtenidos durante la transformación aeróbica de glicerol sobre el catalizador **WCeV-c-5** para distintas temperaturas de reacción.

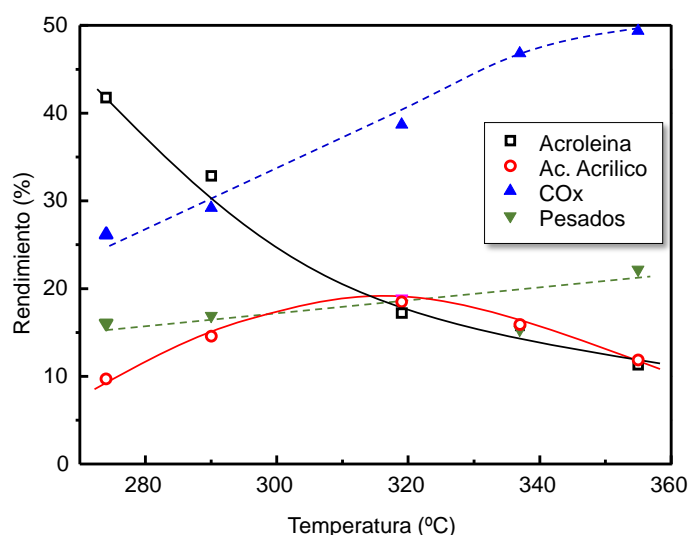


Figura 19. Variación del rendimiento a los productos mayoritarios de reacción (acroleína, ácido acrílico, CO_x y productos pesados) con la temperatura de reacción durante la transformación aeróbica de glicerol sobre el catalizador **WCeV-c-5**. Condiciones de reacción: Peso catalizador 0.3 g; Flujo total 50 ml min^{-1} ; relación molar Glicerol/ O_2 / H_2O / He / $\text{N}_2 = 1.9/4.5/39/55.5$.

A menor temperatura de reacción, se observa el mayor rendimiento a acroleína (reacción sobre centros ácidos). Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura de reacción se produce un aumento de la formación de ácido acrílico (con un máximo relativo a una temperatura de 320° C), y de óxidos de carbono. Por tanto, las reacciones de oxidación parcial (de acroleína a ácido acrílico), así como las de combustión (de acroleína a CO y CO₂), están más favorecidas a temperaturas de reacción superiores a las requeridas para la reacción ácida. Si bien, el empleo de altas temperaturas puede también favorecer procesos de combustión del ácido acrílico (lo que provocaría una disminución del rendimiento a este producto).

De acuerdo con estos resultados se puede concluir que la formación de acroleína se lleva a cabo sobre centros ácidos Brønsted, lo que está de acuerdo con la bibliografía [31]. Por otra parte, la formación de ácido acrílico se lleva a cabo sobre centros V⁺⁵, pero la selectividad del proceso dependerá de la relación de centros ácidos/centros redox, así como de la naturaleza de los centros redox (V⁺⁵/V⁺⁴). Por tanto, y de acuerdo con estos resultados, en la **Figura 20** se muestra un esquema para la reacción de deshidratación oxidativa de glicerol, con la formación de acroleína como productor primario, y de ácido acrílico como producto secundario. Además, tanto CO como CO₂ pueden considerarse como productos primarios y secundarios.

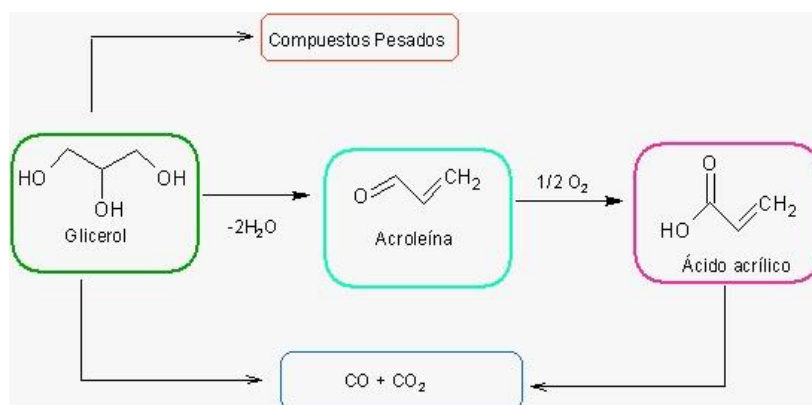


Figura 20. Esquema de reacción para la transformación aeróbica de glicerol.

Alternativamente, la acroleína que se desorbe podría reabsorberse en la superficie del catalizador para continuar reaccionando (**Fig.21**, etapa 2). Sin embargo, es probable que la acroleína que permanece adsorbida (sin desorción intermedia) se oxide

preferentemente frente a la readsorbida. Esto requiere la proximidad de sitios ácidos y redox para llevar a cabo la reacción de una manera más efectiva.

Ahora bien, una vez que se forma la acroleína, los sitios ácidos de Lewis son los principales responsables de coordinar la interacción del aldehído con las especies de oxígeno nucleófilas de la red del catalizador (es decir, especies O^{2-}) asociadas a la presencia de vanadio [57]. De esta manera, se forma un complejo de superficie, es decir, una molécula de acroleína unida por el grupo carbonilo (**Fig. 20**, etapa 3). Este es el intermedio clave para la oxidación selectiva de acroleína a ácido acrílico. En este paso de reacción, el entorno, coordinación y estado de oxidación de los átomos de vanadio juegan un papel clave, de tal manera que átomos de vanadio con alto índice de coordinación (en especial especies octaédricas) favorecen la oxidación de acroleína a ácido acrílico [58].

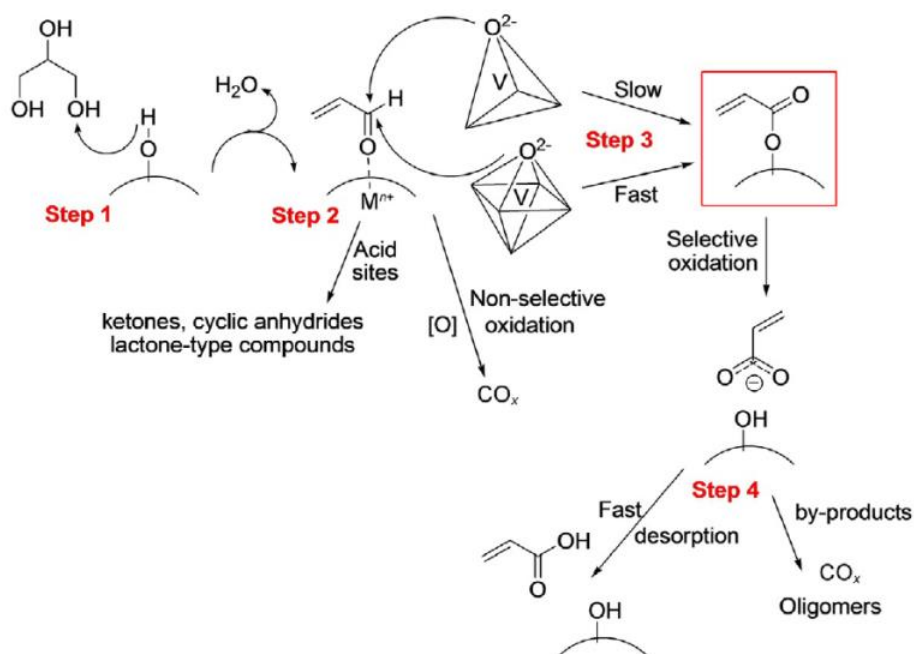


Figura 21. Mecanismo de reacción de deshidratación oxidativa del glicerol en presencia de catalizadores multifuncionales [57]

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de fin de master se ha preparado, mediante el método hidrotermal, una serie de catalizadores basados en óxido de wolframio modificados con cerio y/o vanadio. Se ha estudiado el efecto de la incorporación de promotores (Ce y V) y de la adición de glicina en el gel de síntesis sobre las propiedades estructurales finales de los materiales, que fueron además evaluados como catalizadores en la transformación en fase gaseosa de glicerol para la obtención de acroleína y ácido acrílico.

A nivel estructural, la incorporación de Ce y/o V da lugar a la estabilización de la fase hexagonal del óxido de wolframio ($h\text{-WO}_3$) a temperaturas de activación de 550 °C, lo que sugiere la incorporación de los elementos en posiciones de red del bronce. El empleo de glicina en la síntesis hidrotermal favorece la obtención del material Ce-W-O con estructura $h\text{-WO}_3$, que de otra forma no es posible sintetizar, debido a la cristalización de fases secundarias (fundamentalmente tungstita). A su vez, los materiales preparados en presencia de glicina y cerio mostraron mayores proporciones de especies V^{4+} en superficie.

En cuanto a las propiedades catalíticas en la transformación de glicerol, materiales W-O y W-Ce-O mostraron un alto rendimiento a acroleína (del orden del 80 %), demostrando su carácter ácido de tipo Brønsted. La incorporación de V en ambos materiales da lugar a un cambio drástico en las propiedades catalíticas. La incorporación de especies $\text{V}^{5+/4+}$ influye en la generación de sitios redox, capaces de llevar a cabo la transformación oxidativa de la acroleína (generada en la primera etapa de deshidratación en ácido acrílico), alcanzándose rendimientos a ácido acrílico del 15-24 %. La incorporación de Ce en materiales W-V-O da lugar a un aumento del rendimiento a acroleína, obteniéndose las mayores selectividades a productos de interés (esto es, acroleína + ácido acrílico) empleando el catalizador WVCe-c-5 (aproximadamente un 36-37 % de rendimiento a ambos productos). Por otro lado, el empleo de glicina en la síntesis no parece tener una gran influencia en las propiedades catalíticas de los materiales. Así materiales preparados en presencia o ausencia de glicina dieron lugar a propiedades catalíticas similares en la transformación de glicerol en fase gaseosa.

6. REFERENCIAS

1. R. Christoph, B. Schmidt, U. Steinberner, W. Dilla, R. Karinen, *Glycerol*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2012**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
2. M. Pagliaro, M. Rossi, *The Future of Glycerol New Uses for a Versatile New Material*, Royal Society Chemistry, Cambridge, **2008**.
3. M. Gupta, N. Kumar, *Scope and opportunities of using glycerol as an energy source*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2012**, 16, 4551-56
4. B. Adilson, Y. Araujo, D. de Lima, *Glycerol: a brief history and their application in stereo selective syntheses* Química Nova, **2010**, 34, 306-319.
5. D.Cespi, F. Passarini, G. Mastragostino, I. Vassura, S. Larocca, A. Laconi, A. Chieragato, J.L. Dubois, F. Cavani, *Glycerol as feedstock in the synthesis of chemicals: a life cycle analysis for acrolein production*, Royal Society of Chemistry, **2015**, 17, 343-355.
6. J. A. Cecilia, C. García-Sancho, J. M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, P. Maireles Torres, *V and V-P containing Zr-SBA-15 catalysts for dehydration of glicerol*, Catalysis Today, **2015**, 254, 43-52.
7. S. Bagheri, N. Muhd Julkapli, W. A. Yehye, *Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products*, Renewable and Sustainable Energy, **2014**, 114, 113-125.
8. A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, H. Hezavech, *Glycerol for Renewable Acrolein Production by Catalytic Dehydration*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2014**, 40, 28-59.
9. E.S. Vasiliadou, A. Lemonidou, *Glycerol transformation to value added C₃ diols: reaction mechanism, kinetic, and engineering aspects*, WIREs Energy Environmental, **2015**, 4, 486-520.
10. Daolai, Y. Yasuhiro, S. Shatashi, U. Wataru, *Glycerol as a potencial renewabl raw material for acrylic acid production*. Green Chemistry, **2017**, 19, 3186-3213.
11. L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chadarge, *New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality*

- and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants, *Catalysis Today*, **2005**, 106, 190-192.
12. R.K. Grasselli, *Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation catalysis*, *Topics in Catalysis*, **2002**, 21, 79-88.
 13. B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil, *ChemSusChem*, *Towards the sustainable production of Acrolein by Glycerol Dehydration*, **2009**, 2, 719-730
 14. Liu L, Ye XP, Bozell JJ, *A comparative review of Petroleum-Based and Bio-Based acrolein production*, *ChemSusChem*, **2012**, 5 1162-1180.
 15. B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, *Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol*, *Green Chem.*, **2010**, 12, 2079-2098
 16. C.S. Carriço, F.T. Cruz, M.B. dos Santos, D.S. Oliveira, H.O. Pastore, H.M.C. Andrade and A.J.S. Mascarenhas, *Glycerol as a potential renewable raw material for acrylic acid production*, *Journal of Catalysis*, **2016**, 334, 34-41.
 17. F. Wang, J.L. Dubois, W. Ueda, *Porous zirconium phosphate solid acid catalysis with variable Zr/P ratio for gas phase glycerol dehydration to acrolein*, *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 376, 25-32.
 18. T. Ma, J. Ding, R. Shao, Z. Yun, *Catalytic conversion of glycerol to acrolein over MCM-41 by the grafting of phosphorus species*. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **2016**, 94, 924-930.
 19. T. Ma, J. Ding, R. Shao, Z. Yun, *Catalytic conversion of glycerol to acrolein over MCM-41 by the grafting of phosphorus species*. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **2016**, 94, 924-930.
 20. L. Nadji, A. Massó, D. Delgado, R. Issaadi, E. Rodriguez-Aguado, E. Rodriguez-Castellón, J.M. López Nieto, *Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO₃-based catalysts prepared by non-hydrolytic sol-gel synthesis*, *RSC Advances* **2018**, 8, 13344-13352.
 21. J.L. Dubois, C. Duquenne, W. Holderich, *Method for producing acrylic acid from glycerol*, Pat. US20080183013A1 (**2008**), ARKEMA INC.
 22. M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, G. Busca, *Gas -phase dehydration of glycerol to acrolein over Al₂O₃- SiO₂ and TiO₂-supported Nb and W oxide catalysis*, *Journal of Catalysis*, **2013**, 307, 170-184.
 23. M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, G. Busca, F. Lenrick, L.R. Wallemborg, *Performance of ZrO₂-supported Nb-and W-oxide in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein*, *Journal of Catalysis*, **2013**, 297, 93-109.

24. A. Alhanash, EF. Kozhevnikova, IV Kozhevnikov, *Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt*. Applied Catalysis A: General., **2010**, 378, 1, 11-18.
25. AS. de Oliveira, SJ. Vasconcelos, JR. de Sousa, FF de Sousa, M. Josué Filho, AC. Oliveira, *Catalytic conversion of glycerol to acrolein over modified molecular sieves: Activity and deactivation studies*, Chemical Engineering Journal, **2011**, 168, 2, 765-774.
26. J. Deleplanque, J. Dubois, J. Devaux, W. Ueda, *Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts*. Catalysis Today **2010**, 157, 1, 351-358
27. M. Dalil, D, Cornevoli, M. Edake, A. Auroux, J. Dubois, G.S. Patience, *Gas phase dehydration of glycerol to acrolein: Coke on WO₃/TiO₂ reduces-by-products*, Journal of Molecular Catalysis A. Chemical, **2016**, 421, 146-155.
28. C. S. Carrico, F. T. Cruz, M. B. Santos, H.O. Pastore, H.M.C. Andrade, A.J.S. Mascarenhas, *Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein*, Microporous Mesoporous Materials, **2013**, 181, 74-82.
29. J. Deleplanque, J. Dubois, J. Devaux, W. Ueda, *Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts*, Catalysis Today, 2010, 157, 1, 351-358.
30. S. Dalai, Y. Yamada, S. Sato, W. Ueda, *Glycerol as a potencial renewable raw material for acrylic acid production*, Green Chemistry, **2017**, 19, 3186-3213.
31. G.S. Foo, D. Wei, D.S. Sholl, C. Sievers, *Role of Lewis and Brønsted acid sites in the dehydration of glycerol over niobia*, ACS Catalysis, **2014**, 4, 3180-3192.
32. I. Pala Rosas, J. L. Rosas, J. Salmones, C. Tapia, B. Zeifret, J. Navarrete, T. Vazquez, D. C. García, *Catalytic Dehydration of Glicerol to Acrolein over a catalyst of Pd/LaY Zeolite and Comparison with the chemical Equilibrium*. Catalysts, **2017**, 7, 73.
33. J.-F. Devaux, J.-L. Dubois, *Process for manufacturing acrolein/acrylic acid* US9296676B2 (2011); asignada a Arkema France.
34. S. Thanasilp, J. W. Schwank, V. Meeyoo, S. Pengpanich and M. Hunsom, J. Mol, *Preparation of supported POM catalysts for liquid phase oxydehydration of glycerol to acrylic acid*, Applied Catalysis A: General, **2013**, 380, 49-56.

35. M. Dolores Soriano,^a P. Concepcion,^a J. M. Lopez Nieto, F. Cavani, S. Guidetti^b, C. Trevisan^{ut}, *Tungsten-Vanadium mixed oxides for the oxidehydration of glycerol into acrylic acid*, *Green Chemistry*, **2011**, 13, 2954-2962.
36. A. Chierigato, M.D. Soriano, F. Basile, G. Liosi, S. Zamora, P. Concepción, F. Cavani, J.M. Lopez Nieto, *One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: Focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2014**, 150, 37-46.
37. A. Chierigato, M.D. Soriano, E. García Gonzalez, G. Puglia, F. Basile, P. Concepción, C. Bandinelli, J. M. Lopez-Nieto, F. Cavani, *Multielement Crystalline and Pseudocrystalline Oxides as efficient catalysts for the direct transformation of glycerol into acrylic acid*, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 398-406.
38. A.S. Paula, L.G. Possato, D.R. Ratero, et al, *One-step oxidehydration of glycerol to acrylic acid using ETS-10-like vanadosilicates*. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 232, 151-160.
39. F. Wöhler, Ueber das Wolfram, *Annalen der Physik*, **1824**, 78, 345-358
40. A. Magnéli, B. Blomberg, *Contribution to the knowledge of the alkali tungsten bronzes*, *Acta Chemica Scandinavica*, **1951**, 5, 372-378
41. A. Magnéli, *Studies on the hexagonal tungsten bronzes of potassium, rubidium, and cesium*, *Acta Chemica Scandinavica*, **1953**, 7, 315-324.
42. Md. S. Rahman, *Synthesis, Characterización and Structure-Property Relationship of alkali Metal Tungsten Bronzes*, Universität Bremen, 2015.
43. W. Ostertag, *Rare earth tungsten bronzes*, *Inorganic Chemistry*, **1966**, 5, 758-760.
44. D. Vandeven, J. Galy, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Evolution structurale en fonction de la temperature de quelques bronzes oxygenes de tungstene pauvres en element d'insertion*, *Materials Research Bulletin*, **1967**, 2, 809-817.
45. I.M. Szilágyi, J. Madarász, G. Pokol, P. Király, G. Tárkányi, S. Saukko, J. Mizsei, A.L. Tóth, A. Szabó, K. Varga-Josepovits, *Stability and controlled composition of hexagonal WO₃*, *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 4116-4125.
46. M. Greenblatt, *Monophosphate tungsten bronzes. A new family of low-dimensional, charge-density-wave oxides*, *Accounts of Chemical Research*, **1996**, 29, 219-228.

47. A.F. Arif, R. Balgis, T. Ogi, F. Iskandar, A. Kinoshita, K. Nakamura, K. Okuyama, *Highly conductive nano-sized Magnéli phases titanium oxide (TiO_x)*, *Scientific Reports*, **2017**, 7, 3646.
48. O. Merdrignac-Conanec, P.T. Moseley, *Gas sensing properties of the mixed molybdenum tungsten oxide, W_{0.9}Mo_{0.1}O₃*, *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, 12, 1779-1781
49. A. Chierigato, F. Basile, P. Concepción, S. Guidetti, G. Liosi, M.D. Soriano, C. Trevisanut, F. Cavani, J.M. López Nieto, *Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W–V–Nb–O bronzes with hexagonal structure*, *Catalysis Today*, **2012**, 197, 58-65.
50. P. Botella, B. Solsona, E. Garcia-Gonzalez, J.M. Gonzalez-Calbet, J.M. Lopez Nieto, *The hydrothermal synthesis of tetragonal tungsten bronze-based catalysts for the selective oxidation of hydrocarbons*, *Chemical Communications*, **2007**, 5040-5042.
51. Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, examples and solved problems*, Springer, Berlin Heidelberg (**2011**).
52. J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, John Wiley & Sons Ltd. (**2007**).
53. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*, Elsevier Science (**2013**).
54. S. Quiang, X Feng, R. Shuiying, D. Zejuan, W. Jide, S. Xintai, *Hydrothermal synthesis of WO₃ nanorods and their performance in the adsorption of Rhodamine B and the synthesis of adipic acid*, *Ceramics International*, **2014**, 40, 1447–11451
55. Anastasia Filtschew, Kathrin Hofmann, Christian Hess; *Ceria and Its Defect Structure: New Insights from a Combined Spectroscopic Approach*, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, 120, 6694-6703.
56. D. Delgado, A. Fernández-Arroyo, M.E. Domine, E. García-González, J.M. López Nieto, *W-Nb-O oxides with tunable acid properties as efficient catalysts for the transformation of biomass-derived oxygenates in aqueous systems*, *Catalysis Science and Technology*, **2019**, 9, 3126-3136.

57. A. Chiericato, C. Bandinelli, P. Concepción, M. D. Soriano, F. Puzzo, F. Basile, F. Cavani, J. M. López Nieto, *Structure-Reactivity Correlations in Vanadium-Containing Catalysts for One-Pot glycerol oxidehydration to Acrylic Acid*, *ChemSusChem*, **2017**, 10, 234 – 244
58. G. Centi, F. Cavani, F. Trifiró, *in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Springer, New York, **2001**, pp. 203–283.