



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

# **Conversión de biomasa a productos químicos de interés y keroseno mediante descarboxilación cetónica e hidroxidesoxigenación**

---

– Máster en Química Sostenible –

**TESIS DE MÁSTER**

**BORJA OLIVER TOMAS**

**Dirigida por:**

**Prof. AVELINO CORMA CANÓS**

**Dr. MICHAEL RENZ**

**València, Julio de 2012**

## ÍNDICE GENERAL

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS .....	3
ÍNDICE DE TABLAS .....	5
1. INTRODUCCIÓN .....	7
1.1 LA QUÍMICA SOSTENIBLE.....	8
1.1.1 MÉTRICA DE LA QUÍMICA SOSTENIBLE .....	10
1.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	13
1.2.1 LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y LA QUÍMICA VERDE .....	13
1.2.2 LOS ÓXIDOS DE METAL COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS .....	14
1.3 LA BIOMASA COMO FUENTE RENOVABLE DE PRODUCTOS QUÍMICOS Y RECURSOS ENERGÉTICOS .....	16
1.3.1 LA BIOMASA COMO FUENTE RENOVABLE PRODUCTOS QUÍMICOS .....	16
1.3.2 LA BIOMASA COMO FUENTE RENOVABLE DE RECURSOS ENERGÉTICOS.....	17
1.4 LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS .....	18
1.4.1 FUENTES DE ORIGEN RENOVABLE DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS .....	19
1.4.2 REACTIVIDAD DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS .....	21
1.5 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS .....	22
1.6 HIDRODESOXIGENACIÓN DE CETONAS .....	23
2. OBJETIVOS DE LA TESIS.....	25
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	27
3.1 MATERIALES EMPLEADOS .....	27
3.1.1 SUSTANCIAS COMERCIALES .....	27
3.1.2 CATALIZADORES Y SOPORTES DE CATALIZADORES COMERCIALES.....	28
3.2 SISTEMA EXPERIMENTAL.....	29
3.2.1 SISTEMA DE REACCIÓN A PRESIÓN ATMOSFÉRICA.....	29
3.2.2 SISTEMA DE REACCIÓN A PRESIÓN.....	31
3.2.3 LECHO CATALÍTICO (REACTOR).....	32
3.3 PROCEDIMIENTOS GENERALES.....	33

3.3.1 PROCEDIMIENTOS PARA LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	33
3.3.2 PROCEDIMIENTOS GENERALES PARA LA EJECUCIÓN DE LAS REACCIONES .....	36
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN .....	37
3.4.1 TÉCNICAS GENERALES DE CUANTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.....	38
3.4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES .....	40
3.4.3 DETERMINACIÓN DE CONVERSIÓN, RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS .....	41
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	45
4.1 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS .....	45
4.1.1 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DEL ÁCIDO DECANOICO USANDO DIVERSOS CATALIZADORES .....	47
4.1.2 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE DIVERSOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS USANDO $ZrO_2$ COMO CATALIZADOR .....	57
4.2 HIDRODESOXIGENACIÓN.....	65
5. CONCLUSIONES .....	75
6. REFERENCIAS.....	77
7. NOMENCLATURA .....	81
7.1 ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS.....	81
7.2 NOTACIÓN MATEMÁTICA.....	82
7.2.1 SÍMBOLOS GRIEGOS .....	82
7.2.2 SUBÍNDICES .....	82

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Síntesis del ibuprofeno desarrollada por Boots .....	9
Figura 2. Síntesis del ibuprofeno desarrollada por Hoechst .....	9
Figura 3. Tipos de empaquetamiento de sólidos iónicos. a) y b) empaquetamiento hexagonal compacto, c) y d) empaquetamiento cúbico compacto .....	14
Figura 4. Tipos de huecos en los sólidos iónicos. a) y b) huecos octaédricos, c) y d) huecos tetraédricos .....	14
Figura 5. Representación de la superficie de un óxido de metal y de los centros activos .....	15
Figura 6. Ejemplo de un triglicérido que contiene ácidos carboxílicos .....	19
Figura 7. Composición química de los biocrudos y la fracción de biomasa de donde derivan. ...	20
Figura 8. Reacciones involucradas en la transformación de hexosas a ácido levulínico .....	21
Figura 9. Esquema de reacción de ácido levulínico a ácido pentanoico vía $\gamma$ -valerolactona .....	21
Figura 10. Reacción de descarboxilación cetónica .....	22
Figura 11. Hidrodesoxigenación de cetonas .....	23
Figura 12. Esquema simplificado del sistema experimental a presión atmosférica .....	29
Figura 13. Esquema simplificado del sistema experimental a presión .....	32
Figura 14. Reactor utilizado en los experimentos .....	33
Figura 15. Esquema del reactor utilizado en los experimentos .....	33
Figura 16. Descarboxilación cetónica del ácido decanoico .....	47
Figura 17. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{WHSV} = 3.20 \text{ h}^{-1}$ .....	48
Figura 18. Formación de metil-cetonas a partir de una cetona simétrica .....	49
Figura 19. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre $\text{SiO}_2$ , $\text{WHSV} = 3.20 \text{ h}^{-1}$ .....	49
Figura 20. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , $\text{WHSV} = 3.20 \text{ h}^{-1}$ .....	50
Figura 21. Difractograma de Rayos X del catalizador de $\text{MgO}$ .....	50
Figura 22. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre $\text{MgO}$ , $\text{WHSV} = 3.20 \text{ h}^{-1}$ .....	51
Figura 23. Evolución con el tiempo de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre $\text{MgO}$ a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{WHSV} = 3.20 \text{ h}^{-1}$ .....	52
Figura 24. Difractograma de Rayos X del catalizador de $\text{CeO}_2$ .....	53
Figura 25. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre $\text{CeO}_2$ , $\text{WHSV} = 3.20 \text{ h}^{-1}$ .....	53
Figura 26. Difractograma de Rayos X del catalizador de $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ .....	54
Figura 27. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ , $\text{WHSV} = 3.20 \text{ h}^{-1}$ .....	55

Figura 28. Difractograma de Rayos X del catalizador de $ZrO_2$ .....	55
Figura 29. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre $ZrO_2$ , $WHSV = 3.20 h^{-1}$ .....	56
Figura 30. Evolución con el tiempo de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre $ZrO_2$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ , $WHSV = 3.20 h^{-1}$ .....	57
Figura 31. Descarboxilación cetónica del ácido pentanoico .....	58
Figura 32. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido pentanoico sobre $ZrO_2$ , $WHSV = 3.38 h^{-1}$ .....	58
Figura 33. Influencia del $WHSV$ en la conversión del ácido pentanoico y la selectividad a la 5-nonanona sobre $ZrO_2$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ .....	59
Figura 34. Evolución de la descarboxilación cetónica del ácido pentanoico sobre $ZrO_2$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ , $WHSV = 6.76 h^{-1}$ .....	60
Figura 35. Descarboxilación cetónica del ácido acético .....	60
Figura 36. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido acético sobre $ZrO_2$ , $WHSV = 3.78 h^{-1}$ .....	61
Figura 37. Formación de los subproductos a partir de la acetona.....	61
Figura 38. Evolución de la descarboxilación cetónica del ácido acético sobre $ZrO_2$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ , $WHSV = 7.56 h^{-1}$ .....	62
Figura 39. Descarboxilación cetónica del ácido esteárico .....	62
Figura 40. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido esteárico sobre $ZrO_2$ , $WHSV = 3.05 h^{-1}$ .....	63
Figura 41. Evolución de la descarboxilación cetónica del ácido esteárico sobre $ZrO_2$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ , $WHSV = 6.10 h^{-1}$ .....	63
Figura 42. Hidrodesoxigenación de cetonas.....	65
Figura 43. Descarboxilación cetónica y hidrodesoxigenación de ácido decanoico sobre $Pt(3\%)/ZrO_2$ .....	65
Figura 44. Reacciones de descarboxilación, hidrodescaronilación e hidrogenación del ácido decanoico .....	66
Figura 45. Evolución de la conversión del ácido pentanoico y las selectividades a los diferentes productos sobre el doble lecho catalítico de $ZrO_2 + 2\% Pt/SiO_2$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 40 bar de hidrógeno, $WHSV = 5.63 h^{-1}$ .....	68
Figura 46. Evolución de la conversión del ácido pentanoico y las selectividades a los diferentes productos sobre el doble lecho catalítico de $ZrO_2 + 2\% Pt/Al_2O_3$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 40 bar de hidrógeno, $WHSV = 5.63 h^{-1}$ .....	69
Figura 47. Destilación simulada de la mezcla de productos obtenida pasando ácido pentanoico sobre el doble lecho catalítico de $ZrO_2 + 2\% Pt/Al_2O_3$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 40 bar de hidrógeno, $WHSV = 5.63 h^{-1}$ .....	69
Figura 48. Influencia de la $WHSV$ en la conversión del ácido pentanoico y la selectividad a los productos sobre el doble lecho catalítico de $ZrO_2 + 2\% Pt/Al_2O_3$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y 40 bar de hidrógeno .....	71
Figura 49. Evolución de la conversión del ácido pentanoico y selectividades a los diferentes productos sobre el doble lecho catalítico de $ZrO_2 + 2\% Pt/C$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 40 bar de hidrógeno y $WHSV = 5.63 h^{-1}$ .....	72

## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Factor E de industrias de productos químicos .....	12
Tabla 2. Ejemplos de ácidos carboxílicos y de su diversidad .....	19
Tabla 3. Sustancias utilizadas en el presente trabajo .....	28
Tabla 4. Catalizadores comerciales utilizados .....	28
Tabla 5. Reactivos utilizados, temperaturas de solidificación de los reactivos y temperatura de calefacción del sistema de alimentación .....	36
Tabla 6. Catalizadores estudiados en la descarboxilación cetónica de ácido decanoico y su área BET .....	47
Tabla 7. Economía atómica de la descarboxilación cetónica usando diferentes sustratos .....	64
Tabla 8. Economía atómica en las reacciones de descarboxilación cetónica más hidrodeshidrogenación usando diferentes sustratos .....	73



## 1. INTRODUCCIÓN

La química ha tenido un impacto indiscutible en la mejora de nuestra calidad de vida y en el desarrollo de nuestra sociedad. Muchos de los avances y descubrimientos realizados por la humanidad no se entenderían sin su contribución de una forma u otra: la cura y prevención de enfermedades, la mejora de los rendimientos en agricultura, los combustibles, los plásticos y polímeros y un largo etcétera. A pesar de todo ello, también tiene aspectos perjudiciales que empañan sus contribuciones: durante años se ha abusado del uso de disolventes y sustancias tóxicas y peligrosas, de la generación de residuos, elevados consumos de energía, el impacto sobre el medio ambiente, etc. Todo ello ha perjudicado la imagen de la química entre una parte de la sociedad. Una dificultad añadida del sector químico es el gran número de sustancias químicas que se utilizan en el sector, de las que en una gran mayoría no se conocen sus efectos sobre la salud humana ni sobre el medio ambiente. Además se tenía la percepción de que los recursos naturales eran ilimitados y que su uso y explotación no tenían efectos sobre el medio ambiente, pero con la elevada demanda y producción de combustibles y productos químicos desde la segunda mitad del siglo XX, esta percepción empezó a cambiar. A todo ello hay que añadir las repercusiones que tuvieron accidentes en la industria química como el de Bhopal (India) o Seveso (Europa) a nivel social e institucional.

Como respuesta a partir de la década de 1970 surgieron en algunos ámbitos nacionales e internacionales una serie de estrategias encaradas a paliar algunos problemas (contaminación del aire y del agua, destrucción de la capa de ozono, limitación de los recursos, seguridad industrial, etc.). Con el tiempo este hecho se ha ido reforzando y ha aparecido gran cantidad



de legislación para eliminar o paliar los problemas que ponen en peligro las personas, el medio ambiente y el patrimonio. A finales de la década de 1990 nació lo que actualmente se denomina química sostenible, que ha ido desarrollándose y consolidándose hasta la actualidad.

## 1.1 LA QUÍMICA SOSTENIBLE

En los últimos tiempos se ha ido tomando conciencia que el progreso y el bienestar de los seres humanos no necesariamente debe implicar un coste medioambiental ni en la salud humana. También se ha tomado conciencia de otros problemas como son la limitación en los recursos utilizados como materias primas y de energía, problemas de seguridad en los procesos, etc.

Paul Anastas y John C. Werner<sup>[1]</sup> definen la química sostenible como “el diseño de productos y procesos químicos que produzcan o eliminen el uso y generación de sustancias peligrosas con el mínimo consumo de energía”. Con ello se busca reducir los problemas medioambientales y sobre la salud humana y la seguridad, intentando no remediar los problemas del sector químico sino no producirlos. Como parte de su trabajo, Anastas y Werner enumeraron doce principios básicos en los que se soporta la química sostenible:

- 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:** siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan 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:** la materia prima debe de ser renovable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
- 8. Reducción de derivados:** evitar en lo posible la derivatización (grupos bloqueantes, de protección-desprotección, modificación temporal de procesos físicos-químicos).

**9. Catálisis:** se emplearán catalizadores (lo más selectivos posible) 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 emanaciones, explosiones e incendios.

La incorporación de la química sostenible a la industria se justifica además desde un punto de vista económico y estratégico. Hasta la fecha las industrias que producían productos con un alto valor añadido (como las farmacéuticas) muchas veces no contemplaban los aspectos anteriores. La introducción de la química sostenible permite, en algunos casos, un ahorro económico en la gestión y remediación de los residuos, una mayor eficiencia del uso de los reactivos, una reducción de la energía utilizada, etc. que se pueden ver reflejados en una disminución de los costes de producción y por tanto en una ventaja competitiva. Aunque cada caso es particular y debe de estudiarse detenidamente. Además la química sostenible puede dar una mejor imagen del sector químico en general y de las compañías que lo aplican en particular, lo que puede resultar positivo en temas de responsabilidad social corporativa y en otros asuntos estratégicos.

En la actualidad, la química sostenible se ha llevado a la práctica y hay ejemplos de su implementación a escala industrial. Un ejemplo muy representativo es la síntesis de ibuprofeno (antiinflamatorio no esteroideo de uso muy extendido). La compañía Boots lo fabricaba mediante un proceso de seis etapas y con una elevada producción de residuos (Figura 1), mientras que la compañía Hoechst mejoró sustancialmente el proceso reduciéndolo a tres etapas y recortando significativamente la producción de residuos (Figura 2).

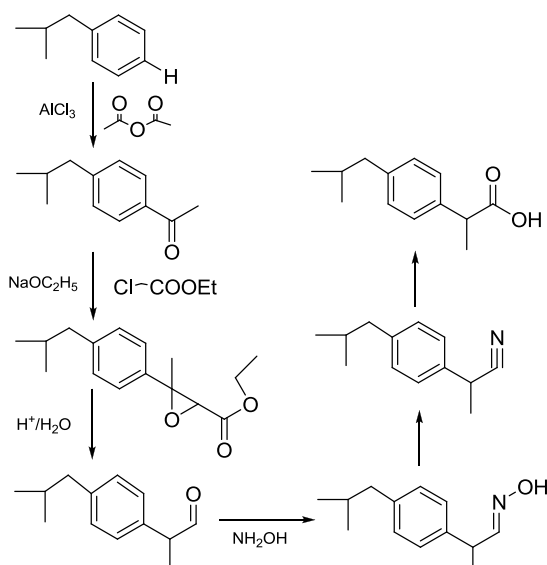


Figura 1. Síntesis del ibuprofeno desarrollada por Boots

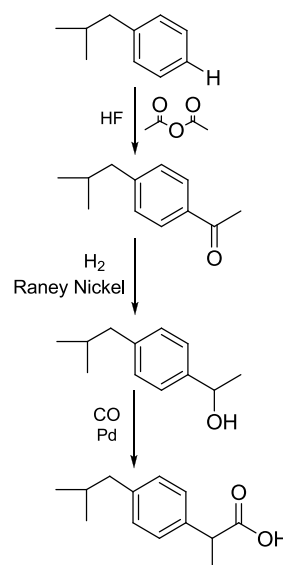


Figura 2. Síntesis del ibuprofeno desarrollada por Hoechst

Así pues, la química sostenible se engloba dentro de una filosofía mayor, la del desarrollo sostenible, que pretende “satisfacer las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras”.<sup>[2]</sup> En concreto la química sostenible pretende cambiar la filosofía de trabajo actual sin sacrificar la competitividad del sector, para que los procesos químicos y las sustancias que tengan el menor impacto en el medio ambiente y la salud humana.

### 1.1.1 MÉTRICA DE LA QUÍMICA SOSTENIBLE

Se han desarrollado numerosos métodos de métrica que permiten “medir” las reacciones y procesos químicos desde el punto de vista de la química sostenible. Con ellos se pretende tener una visión global y cuantitativa del proceso, teniendo en cuenta los diversos aspectos que abarca la química sostenible. De este modo, la métrica se utiliza como herramienta de evaluación y comparación de diferentes procesos para una determinada producción, permitiendo tomar decisiones en base a ella. Esta métrica debe de ser bien definida, clara, medible y lo más objetiva posible. Seguidamente se presentan algunos de los más extendidos: la economía atómica, la conversión de reactivos y selectividad a los productos, el factor medioambiental (factor E) y el coeficiente medioambiental (EQ).

#### *A) Economía atómica*

La economía atómica (EA) es un concepto introducido por B.M. Trost<sup>[3]</sup> el año 1991. Proporciona información de la cantidad de átomos introducidos como reactivo que forman parte del producto final:

$$EA (\%) = \frac{\sum PM \text{ productos deseados}}{\sum PM \text{ reactivos}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 1}$$

PM: peso molecular

Se busca un valor de economía atómica lo más próximo al 100% con tal de que se incorpore al producto final la mayor cantidad posible de átomos de reactivos y consecuentemente se reduzca la cantidad de co-productos formados en la reacción. En el cálculo sólo se consideran los reactivos y el producto final deseado, pero no se incluyen disolventes o catalizadores que intervienen en la reacción química.

### *B) Conversión del reactivo y selectividad al producto*

Dos de los factores claves en cualquier proceso y reacción química son la conversión del reactivo (X) a productos y la selectividad (S) al/los producto/s.

La conversión del reactivo se define como la cantidad de reactivo (referido al limitante) que se transforma en producto/s. Una elevada conversión significa que una gran parte del reactivo ha reaccionado para dar productos. Pero este parámetro no es suficiente para caracterizar la reacción ya que no da información de los productos que se producen. Para ello se utiliza la selectividad a un determinado producto, que se define como la cantidad del producto obtenida respecto al total de productos obtenidos de la reacción.

Es deseable la mayor conversión de reactivos y mayor selectividad al producto deseado posible ya que implican una mayor eficacia global del proceso y por tanto menores necesidades de separación, de generación de subproductos y residuos, menores costes energéticos, etc. Pero trabajar a conversiones elevadas puede implicar reducir la selectividad al producto deseado (por ejemplo por formación de subproductos), por ello es necesario siempre llegar a un consenso.

En el apartado 3.4.3.2 se amplía la información de respecto a la selectividad y conversión utilizadas en este trabajo.

### *C) Factor medioambiental y coeficiente medioambiental*

El factor medioambiental (*Environmental Factor*, Factor E), es un parámetro introducido por Sheldon<sup>[4]</sup> y está relacionado con el impacto medioambiental de un proceso o actividad determinados. Mide la cantidad de residuos que se generan en un proceso con relación a la cantidad de producto deseado que se obtiene.

$$E = \frac{\text{cantidad total de residuos}}{\text{cantidad de productos}} \quad \text{Ec. 2}$$

Este puede resultar un poco ambiguo, ya que depende de la definición de residuo que se adopte, pero es el factor métrico más extendido en la industria. Normalmente el factor E se divide en dos subcategorías; la de residuos orgánicos y la de residuos acuosos (dónde se excluye el agua).

El valor del factor E varía enormemente entre un tipo de industria química y otra. En un proceso determinado será mejor cuando su valor esté más próximo a cero, es decir, en principio serán mejores aquellos procesos que menor cantidad de residuos generen por unidad de producto obtenido. Como ejemplo en la Tabla 1 se muestra una recopilación de valores del Factor E característico para una serie de industrias y su producción anual de residuos.

Tabla 1. Factor E de industrias de productos químicos [Error! Marcador no definido.]

Industria	E [kg residuo/kg producto]	Producción [tn/año]
Industria del refino	< 0.1	10 <sup>6</sup> -10 <sup>8</sup>
Industria de productos "bulk"	<1 a 5	10 <sup>4</sup> -10 <sup>6</sup>
Industria de química fina	5 a >50	10 <sup>2</sup> -10 <sup>4</sup>
Industria farmacéutica	25 a >100	10-10 <sup>3</sup>

En la Tabla 1 se muestra que el factor E está muy relacionado con el margen de beneficios de la industria. Las de elevada producción (la del refino y las "bulk") deben generar bajas cantidades de residuos por unidad de producto, mientras que las industrias de menor producción y de productos con mayor valor añadido generan mayores volúmenes de residuos.

A pesar de que el factor E resulta bastante sencillo e ilustrativo, es demasiado simple para dar una verdadera visión del impacto ambiental que produce un proceso químico. Por tanto en algunos casos es necesario utilizar información y parámetros adicionales para realmente conocer el alcance del impacto ambiental del proceso.

La industria química es extremadamente diversa y el factor E no da información de la naturaleza de los residuos. Por ello se utiliza el coeficiente medioambiental<sup>[5]</sup> (*Environmental Quotient, EQ*) que proporciona información sobre el tipo de residuo generado.

$$EQ = Q \cdot \text{Factor E} \qquad \text{Ec. 3}$$

El valor de Q se asigna arbitrariamente en función de la toxicidad de cada sustancia, de la facilidad de reciclaje, de su peligrosidad intrínseca, etc. y es más elevado conforme más perjudicial sea el residuo.

Los elementos métricos anteriores dan una visión global de una determinada reacción y del proceso para llevarla a cabo. Cada una de los factores proporciona un tipo de información diferente pero complementaria permitiendo evaluar en qué medida es sostenible o *verde*. La economía atómica sólo proporciona información de la incorporación de los reactivos al producto y de los co-productos que se generan, pero no de que cantidad de reactivo se convierte ni de otros subproductos que pueden aparecer mientras que la conversión y la selectividad proporcionan ese tipo de información. Finalmente el factor E y el EQ dan una visión sencilla pero global la generación total de residuos y, el último, de su peligrosidad.

## 1.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

### 1.2.1 LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y LA QUÍMICA VERDE

Los catalizadores tienen un papel muy importante en la química y en los procesos que involucran reacciones químicas para activar las reacciones. El catalizador es una sustancia que interviene en la reacción aumentando la velocidad en que ésta se aproxima al equilibrio o al estado final sin que sea consumido en la reacción. Su papel es el de disminuir la energía de activación de la reacción de modo que acelera se la velocidad respecto a la reacción no catalizada.

El catalizador no cambia el equilibrio termodinámico, solo incrementa la velocidad de aquellas que se pueden dar (con energía libre de Gibbs mayor que cero). Se pueden distinguir catalizadores de dos tipos: los homogéneos y los heterogéneos. Los homogéneos son aquellos que el catalizador y el/los reactivo/s se encuentran en la misma fase, mientras que en los heterogéneos se encuentran en fases diferentes.

Los catalizadores heterogéneos son muy interesantes en su uso en la química sostenible, llegando ser uno de sus pilares fundamentales. La clave de estos catalizadores se encuentra en la fácil separación de los productos y de los reactivos no reaccionados, permitiendo un uso continuado o un reúso, reduciéndose los deshechos y amortizando mejor su coste. Por el contrario, los catalizadores homogéneos no suelen recuperarse, además en algún caso se necesita una etapa de neutralización o descomposición con los consiguientes subproductos generados. Por éste hecho clave la catálisis heterogénea es más atractiva aunque también tiene sus inconvenientes (problemas de difusión, proceso catalítico complejo, etc.).

En las reacciones catalíticas heterogéneas existen siete etapas que siempre se presentan:

1. Difusión externa de el/los reactivo/s del seno del fluido a la superficie externa del catalizador
2. Difusión interna de el/los reactivo/s en el interior del catalizador
3. Adsorción de el/los reactivo/s sobre la superficie del catalizador (en el/los sitio/s activo/s)
4. Reacción propiamente dicha
5. Desorción de el/los producto/s de la superficie del catalizador
6. Difusión interna de el/los producto/s en el interior del catalizador
7. Difusión externa de el/los producto/s de la superficie externa del catalizador al seno del fluido

En una reacción de catálisis heterogénea se debe evitar que ni las difusiones externas ni las internas nunca sean la etapa limitante o controlante.

En esta tesis se ha estudiado el comportamiento catalítico de diferentes tipos de óxidos de metal como catalizadores y soportes de catalizadores heterogéneos en reacciones que involucran ácidos orgánicos para obtener productos de mayor valor añadido (cetona y alcanos).

### 1.2.2 LOS ÓXIDOS DE METAL COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Los óxidos de metal son compuestos iónicos con una estructura formada a base de cationes metálicos ( $M^{n+}$ ) y aniones de oxígeno ( $O^{2-}$ ) cuya fórmula molecular es  $M_2O_n$ . Cuentan con una larga historia como catalizadores en un elevado número de reacciones químicas. Estructuralmente los aniones de los oxígenos que poseen un mayor radio iónico que los cationes de los metales se empaquetan por capas, mientras que los cationes suelen ocupar los huecos que éstos dejan. Los oxígenos se empaquetan de dos formas: hexagonal compacto o cúbico compacto.

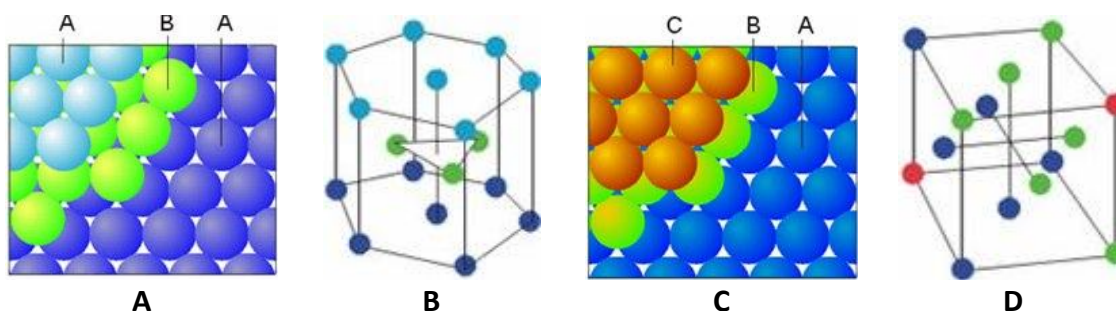


Figura 3. Tipos de empaquetamiento de sólidos iónicos. a) y b) empaquetamiento hexagonal compacto, c) y d) empaquetamiento cúbico compacto

Los huecos que quedan entre los cationes también pueden ser de dos tipos: los tetraédricos que son los que quedan entre los oxígenos de la misma capa y los octaédricos que son el espacio entre dos capas sucesivas de oxígenos. El orden en el que los cationes ocupan los huecos depende del volumen el propio hueco, del radio iónico de catión y del ratio catión/anión, normalmente primero se ocupan los huecos octaédricos que son de mayor volumen y cuando estos están llenos se ocupan los tetraédricos, aunque no siempre es así.

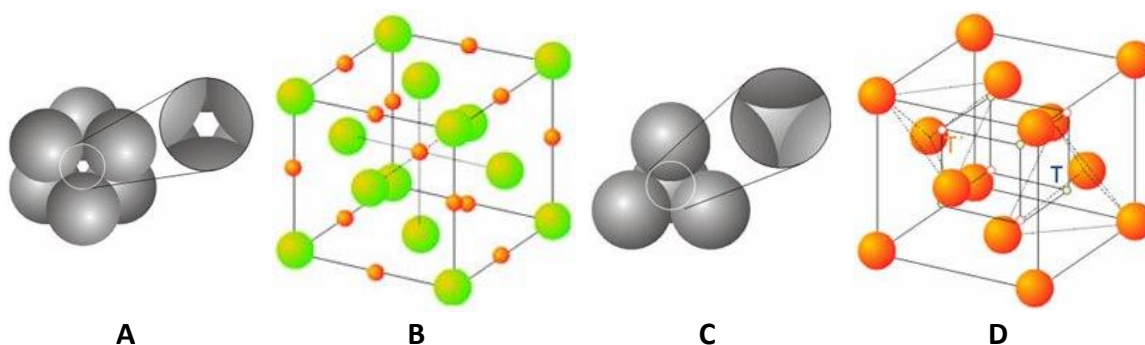


Figura 4. Tipos de huecos en los sólidos iónicos. a) y b) huecos octaédricos, c) y d) huecos tetraédricos

Un factor importante en los óxidos de metal cuando se utilizan como catalizadores es la electronegatividad del metal con que se combina. Estos compuestos iónicos se caracterizan por la transferencia de densidad de electrones del metal a los oxígenos con lo que se generan las especies  $O^{2-}$ , en los metales más electropositivos el enlace será más iónico y por tanto las especies iónicas más bien definidas. Los aniones  $O^{2-}$  son centros básicos debido a la facultad de compartir un par de electrones mediante un enlace dativo con especies electrofilias. Consecuentemente la electronegatividad del metal está directamente relacionada con la

basicidad del óxido de metal y por tanto con su actividad catalítica para algunas reacciones. Al aumentar la electronegatividad del metal, el enlace es más covalente y por tanto el óxido menos básico.

La catálisis heterogénea se produce en la monocapa superficial del óxido de metal, por lo que es muy importante conocer su naturaleza. La superficie de los óxidos no es completamente regular (Figura 5), sino que presenta desperfectos con iones en diferentes estados de coordinación<sup>[6]</sup> así cuando más aislado están los centros (menos coordinados) mayor es su fuerza. Los aniones que ocupan los vértices son más básicos que los de las aristas, y los de las aristas son más básicos que los de las caras.

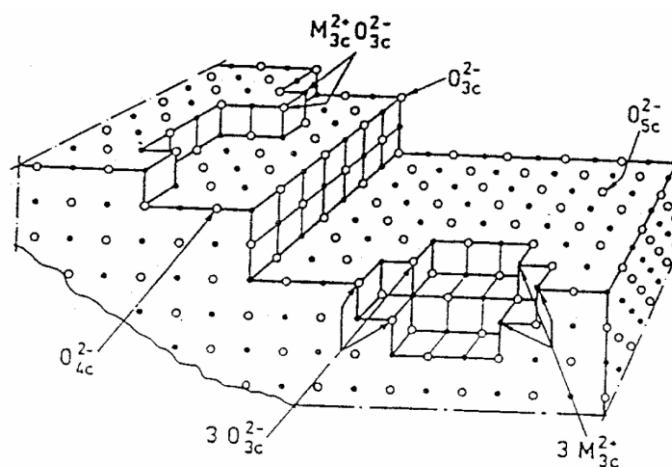


Figura 5. Representación de la superficie de un óxido de metal y de los centros activos<sup>[6]</sup>

Por tanto en catálisis heterogénea es importante conocer el tipo de centro activo, su número y la fuerza de estos.

A pesar de la basicidad de los centros  $O^{2-}$ , los óxidos también pueden presentar comportamiento ácido debido a la presencia de otros grupos sobre la superficie. Además pueden tener cierta acidez Lewis debido a los cationes que si adsorben agua se convierten en ácidos Brönsted. También puede haber protones que neutralicen cargas negativas restantes para acabar la red cristalina.

Los óxidos de metal se suelen clasificar en cuatro grupos:

- Óxidos básicos: MgO, CaO, BaO, etc.
- Óxidos anfóteros:  $ThO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , etc.
- Óxidos neutros:  $MgAl_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$ ,  $CaSiO_3$ ,  $ZnCr_2O_4$ , etc.
- Óxidos ácidos:  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , etc.



## 1.3 LA BIOMASA COMO FUENTE RENOVABLE DE PRODUCTOS QUÍMICOS Y RECURSOS ENERGÉTICOS

La biomasa se refiere al conjunto de materia orgánica de origen biológico y la originada a través de procesos de transformación de ésta bien producidos de forma natural o artificial, pero siempre en un tiempo reciente a escala temporal humana. De esta definición se excluye la materia orgánica de origen fósil que aunque es materia orgánica biológica tiene su origen hace millones de años. En el caso de la biomasa trata de una fuente de materias y energía renovable basada en la capacidad de algunos seres vivos de transformar el dióxido de carbono y el agua en otras sustancias de mayor contenido energético generalmente usando la radiación solar como fuente de energía. Con ello la energía solar queda acumulada en los enlaces intermoleculares en forma de energía química. Posteriormente dicha energía se puede utilizar mediante la transformación de la biomasa con las tecnologías actuales. Así se puede liberar la energía contenida u obtener moléculas de mayor valor añadido como productos de interés (energéticos o no) para desarrollar unos propósitos concretos.

La biomasa engloba la materia orgánica producida por los vegetales y microorganismos a través de la fotosíntesis y la que se origina a partir de su transformación natural o artificial de ésta (p.e. residuos urbanos o subproductos de determinadas industrias como la papelera o la de alimentación).

Otro aspecto muy importante a tener en cuenta son las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas a la biomasa. El CO<sub>2</sub> es un gas de efecto invernadero cuyas emisiones deben ser minimizadas o eliminadas en lo máximo posible. Una ventaja obvia es que el carbono contenido en la biomasa es de origen inorgánico, es decir, que ha sido previamente capturado de la atmósfera en forma de CO<sub>2</sub> y posteriormente transformado por los seres vivos.

En el presente trabajo, se estudia la transformación de ácidos orgánicos derivados de la biomasa en productos de mayor interés y mayor valor añadido. Entre éstos productos químicos de interés se encuentran las cetonas que por sí mismas tienen aplicaciones o bien a su vez se pueden transformar a alcanos aprovechables como combustibles y lubricantes.

### 1.3.1 LA BIOMASA COMO FUENTE RENOVABLE PRODUCTOS QUÍMICOS

En los últimos tiempos el petróleo, gas natural y en menor medida el carbón han sido las principales fuentes de materia prima orgánica para obtener una gran parte de productos químicos. Como alternativa a las fuentes fósiles la biomasa se presenta como fuente renovable de productos químicos.

A pesar de ello, existen grandes diferencias en las composiciones entre las fuentes fósiles y la biomasa. Entre ellos se encuentran el alto contenido en oxígeno de la biomasa (que en algunos casos habrá que reducir) y su gran heterogeneidad en la composición y estructura. A pesar de ello se están realizando avances importantes en la valorización de la biomasa transformándola

en polímeros, disolventes, surfactantes, fibras, lubricantes, agroquímicos y fármacos y un largo etcétera.<sup>[7,8,9,10]</sup>

Entre este trabajo se obtienen cetona alquílicas a partir de ácidos carboxílicos, en un amplio rango de número de carbonos (de 3 a 35 carbonos). Estas cetonas tienen uso por sí mismas o se pueden transformar en otras que también presentan interés como producto químico. Las cetonas de cadena corta (como la acetona) se pueden utilizar como materia prima en otros procesos y como disolventes. Las cetonas con un mayor número de carbonos tienen aplicaciones como detergentes de lavaplatos,<sup>[11]</sup> producción de tintas de impresión<sup>[12]</sup> y en productos de higiene personal.<sup>[13]</sup> A su vez, las cetonas con un elevado número de carbono (más de 20) se pueden hidrodeshoxigenar para obtener parafinas lineales que se pueden utilizar como lubricantes, en la industria alimentaria,<sup>[14]</sup> aditivos para cartón,<sup>[15]</sup> antiozonantes para caucho,<sup>[16]</sup> etcétera.

### 1.3.2 LA BIOMASA COMO FUENTE RENOVABLE DE RECURSOS ENERGÉTICOS

Un recurso energético se define como la “existencia en forma reconocible de un material capaz de generar energía”.<sup>[2]</sup>

Desde hace muchísimo tiempo la humanidad ha utilizado los recursos energéticos a su alcance en beneficio propio. La energía resulta imprescindible para una gran parte de la actividad diaria (trabajo, transporte, entretenimiento y la propia supervivencia), resultando esencial para el mantenimiento y desarrollo de los actuales niveles de vida. Es por ello que se requieren fuentes energéticas de elevada capacidad, fiabilidad y seguridad y que además no entren en conflicto con otros elementos como pueden ser los sociales y los ambientales.

En los últimos tiempos los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) han tenido una preponderancia como fuentes de energía primaria resultan ser prácticamente las únicas fuentes que cumplían las condiciones para ser utilizadas de forma masiva. A pesar de ello, estas fuentes tienen inconvenientes han hecho replantearse la estrategia energética que se ha ido siguiendo hasta la actualidad por alternativas renovables consecuencia de un aumento elevado y sostenido de la demanda de los recursos energéticos, unas reservas limitadas de recursos, la concentración de estos recursos en áreas geográficamente concretas que además resultan ser políticamente inestables y, finalmente, un elevado impacto ambiental del uso y transporte de dichos recursos. Todo ello ha hecho plantarse un cambio de rumbo en la estrategia energética de muchos países. Entre las fuentes alternativas a los combustibles fósiles con mayores perspectivas de futuro se encuentra la biomasa.

Pero la solución a los problemas anteriores, resulta compleja y difícil de llevar a cabo y es imposible de abarcar desde un solo punto, se requiere un trabajo multidisciplinar que debe de implicar a distintas áreas de la ciencia y la tecnología. En mucha de estas áreas, la química y la tecnología química tienen un papel muy importante que llevar a cabo, y se deberá de hacer conforme a los principios de la química sostenible.

Las principales formas de aprovechamiento energético de la biomasa son las siguientes:

- **Procesos de extracción:** se separa la biomasa de elevado poder calorífico del resto para su aprovechamiento directo o casi-directo (p.e. en la obtención de aceites para biodiesel).
- **Procesos biológicos o bioquímicos:** la biomasa se transforma en productos energéticos y materias primas por medio de microorganismos (p.e. bioetanol).
- **Procesos termoquímicos:** consiste en la descomposición térmica de la biomasa. Existen tres tipos de procesos diferentes: combustión total, gasificación y pirolisis.

En el este trabajo los procesos que mayor interés despiertan son la extracción como para obtener triglicéridos que contiene ácido grasos, la pirolisis que es la vía (o forma parte de la vía) para obtener ciertos ácido orgánicos de corta longitud de cadena y la fermentación que producen algunos microorganismos para obtener ácido acético o propanoico.

La pirolisis consiste en la descomposición térmica (250–500 °C) de materia orgánica en ausencia de un agente oxidante obteniéndose gases, líquidos (bio-aceites o biocrudos) y residuos carbonosos.<sup>[17]</sup> La cantidad relativa de cada fracción depende de la biomasa utilizada, de la tecnología y de las condiciones de pirolisis (temperatura, tiempo de residencia, velocidad de calentamiento, etc.). La fracción líquida de la pirolisis la que mayor interés despierta, es una mezcla de muchas sustancias orgánicas entre las que se incluyen ácidos carboxílicos, alcoholes, cetonas, ésteres, fenoles, compuestos aromáticos, etc.

Los ácidos carboxílicos procedentes de la biomasa pueden transformarse, mediante una serie de reacciones químicas que se verán más adelante, en alcanos lineales que tiene interés como combustibles líquidos.

## 1.4 LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Los ácidos carboxílicos son compuestos orgánicos que poseen algún grupo carboxilo ( $-\text{COOH}$ ) que resulta de la combinación de un grupo carbonilo ( $\text{R}'\text{RC}=\text{O}$ ) y un hidroxilo ( $\text{R}-\text{OH}$ ) sobre el mismo átomo de carbono. Esto hace que interfieran entre sí e impidiendo que se importen independientemente, por lo que tienen una química particular.

El grupo carboxilo está conectado a un grupo alquilo formando un gran variedad de sustancias. Como propiedad común de estos compuestos es su carácter ácido de tipo Brönsted. Los dos oxígenos con el doble enlace del grupo carboxilo hacen que la densidad electrónica y los electrones  $\pi$  del doble enlace se deslocalicen entre el conjunto de átomos  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  por lo que el protón del grupo hidroxilo se puede liberar con cierta facilidad.

Son sustancias polares y forman puentes de hidrógeno ya que el carbonilo es un grupo aceptor y el hidroxilo un grupo dador de este tipo de enlaces. Por ello, los ácido carboxílicos (en ausencia de un medio no polar) forman pares diméricos estables. Esto explica los elevados puntos de fusión y de ebullición que muestran estas sustancias al necesitar mayor energía (temperatura) para romper los puentes de hidrógeno.

Una misma sustancia puede presentar uno o más grupos funcionales carboxílicos además de combinarse con otros como son insaturaciones, carbonilos, hidroxilos, metilos y otras ramificaciones de alcanos, etc. (Tabla 2). Esto hace que exista una gran diversidad de compuestos con la función carboxílica. En este caso, el trabajo realizado se ha centrado en ácidos carboxílicos con una función carboxílica, con una sola cadena alifática sin insaturaciones ni grupos funcionales de ningún tipo.

Tabla 2. Ejemplos de ácidos carboxílicos y de su diversidad

Nombre común	Nombre IUPAC	Fórmula molecular
acético	etanoico	CH <sub>3</sub> COOH
láurico	dodecanoico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
oleico	(9Z)-octadec-9-enoico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
o-tolúico	2-metilbenzoico	o-CH <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-COOH
oxálico	etanodioico	HOOC-COOH
láctico	2-hidroxiopropanoico	H <sub>3</sub> C-CH(OH)COOH
levulínico	4-oxopentanoico	H <sub>3</sub> C-CO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH

Una propiedad importante en este estudio para el análisis de los productos de la reacción es su solubilidad en agua ya que forma puentes de hidrógeno con ella. Los de bajo peso molecular con hasta cuatro átomos de carbono son miscibles con ella. Con el aumento del número de carbonos y por tanto su cadena alifática se vuelven menos solubles ya que les confiere un carácter más apolar.

#### 1.4.1 FUENTES DE ORIGEN RENOVABLE DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Como ya se ha comentado, los ácidos carboxílicos están presentes en la naturaleza y pueden obtenerse de la biomasa o bien directamente o mediante algún proceso.

Un ejemplo clásico de biomasa que contiene ácidos carboxílicos son las triglicéridos (grasas) formados por una molécula de glicerina unida a tres ácidos grasos de cadena larga (saturados o no) mediante un enlace éster. La longitud de la cadena de estos ácidos grasos suele rondar los 14–22 carbonos.

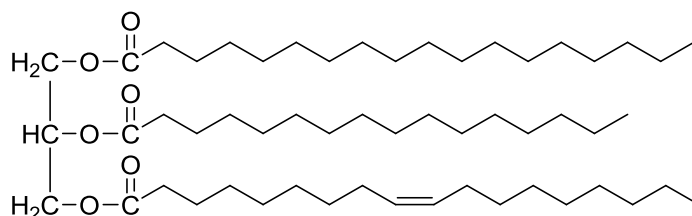


Figura 6. Ejemplo de un triglicérido que contiene ácidos carboxílicos

Los triglicéridos se pueden obtener de plantas oleaginosas con un alto contenido de éstos como son la soja, el girasol, la colza, etc. También se han propuesto otro tipo de vegetales que no tengan un uso alimentario (por ejemplo la jatropha o la camelina) o de biomasa acuática

como las algas.<sup>[17]</sup> Los ácidos carboxílicos se pueden liberar de la molécula de glicerina mediante la hidrólisis del éster. Para acelerar el proceso se suelen utilizar catalizadores básicos.

La fermentación de biomasa es otro proceso para obtener ácidos carboxílicos. De ello se encargan microorganismos como los del género *acetobacter* que transforman el etanol (procedente de la glucosa) en ácido acético, los *propionibacterium* que convierten las hexosas a propanoico (vía pirúvico o láctico) o el *clostridiutn butyrictrii* que transforma azúcares en ácido butírico. En todos los casos la fermentación mediante microorganismos requiere un medio acuoso donde se puedan desarrollar las transformaciones. Los ácidos carboxílicos producidos mediante esta vía son de cadena corta (ácidos grasos volátiles).

La pirolisis de la biomasa es otra vía para obtener ácidos carboxílicos. En la producción del biocrudo un elevado número de reacciones se ven involucradas: hidrólisis, deshidrataciones, isomerizaciones, deshidrogenaciones, etcétera además de la influencia que tienen las sales y iones metales procedente de la biomasa. Esto explica que las condiciones del proceso de pirolisis influyen enormemente en las fracciones que se obtienen (residuos carbonosos, líquidos y gases) y en la composición de éstas, llegándose a encontrar más de 400 productos orgánicos diferentes. Los ácidos carboxílicos de cadena corta son una parte importante de la fracción líquida, siendo el acético y el propiónico los de mayor proporción. Éstos proceden de la fracción de celulosa y de hemicelulosa de la biomasa, probablemente de la descomposición de los azúcares, furanos y los diversos compuestos oxigenados.<sup>[17]</sup>

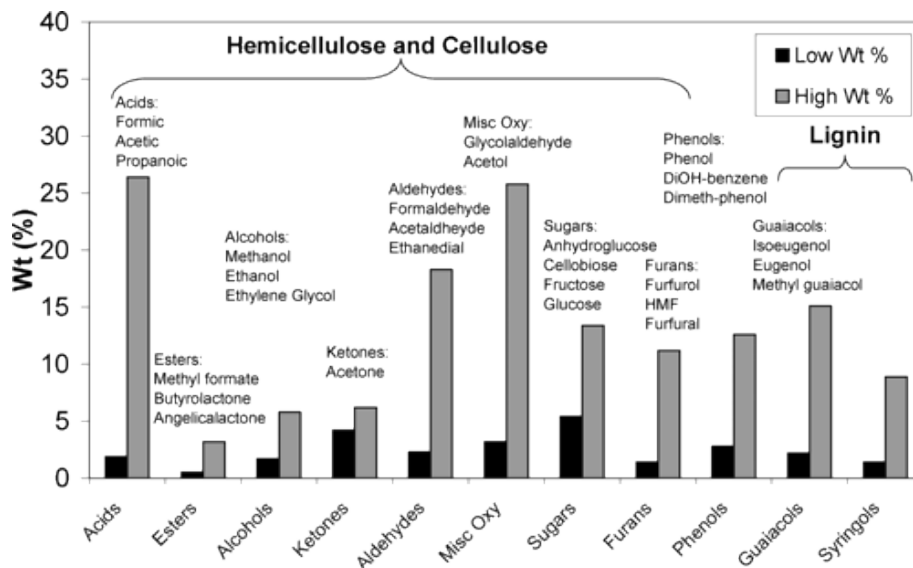


Figura 7. Composición química de los biocrudos y la fracción de biomasa de donde derivan<sup>[17]</sup>

Un ácido carboxílico muy interesante es el ácido pentanoico o valérico ya que se puede obtener de la biomasa vía ácido levulínico que es un importante compuesto *plataforma*.<sup>[9]</sup> Este proceso se divide en dos partes una primera (Figura 8) en que biomasa (hexosas como la celulosa y otros azúcares) se deshidrata en medio ácido a 5-hidroximetil-furfural y éste a continuación sufre varias reacciones sucesivas hasta convertirse en ácido levulínico.<sup>[7,18,19]</sup>



## 1.5 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

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.<sup>[21]</sup>

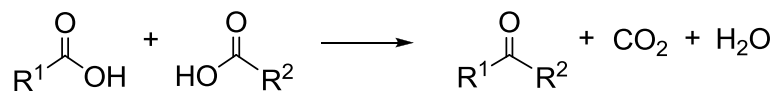


Figura 10. Reacción de descarboxilación cetónica

En esta reacción se forma un nuevo enlace carbono-carbono obteniendo moléculas con un mayor número de carbonos en su estructura, lo que siempre resulta muy interesante ya que se permite formar moléculas grandes a partir de otras de menor tamaño. Además, se eliminan las funciones ácidos de las moléculas y se desoxigena parcialmente (se retiran de la molécula que interesa, la cetona, tres de los cuatro átomos de oxígeno originales de los ácidos). Esto resulta también muy interesante ya que uno de los problemas de la biomasa es su alto contenido en oxígeno que resulta crítico en algunas aplicaciones como los combustibles. Con esta reacción se consigue reducir la cantidad de oxígeno en el producto final además de eliminar la función ácida que implica en la mayoría de los casos desventajas si se quiere usar la biomasa como combustible. Por el contrario, uno de los inconvenientes es que no todos los átomos de carbono se incorporan a la molécula final de interés y que se pierde un átomo de carbono en forma de  $\text{CO}_2$  por cada dos moléculas de ácido que reaccionan.

Si las dos moléculas de ácido carboxílico son iguales ( $\text{R}^1 = \text{R}^2$ ) se obtiene una cetona simétrica con los dos sustituyentes iguales. Sin embargo, si se hacen reaccionar dos ácidos diferentes ( $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ ) hay tres combinaciones posibles que darán como resultado tres productos diferentes. Si se combina dos moléculas de ácidos diferentes da como resultado una cetona asimétrica ( $\text{R}^1\text{-CO-R}^2$ ) producto del cruzamiento de los reactivos. Los otros dos productos provendrán de la homo-cetonización. Dos moléculas de ácido carboxílicos iguales se combinan con otra igual a sí misma produciendo cetonas simétricas ( $\text{R}^1\text{-CO-R}^1$  y  $\text{R}^2\text{-CO-R}^2$ ). En el caso de ácidos dicarboxílicos la reacción de descarboxilación cetónica se puede producir intramolecularmente, es decir, los dos grupos carboxílicos de la misma molécula reaccionan entre ellos mismos de modo que se forma una cetona cíclica.

Hay ejemplos de aplicaciones industriales de la descarboxilación cetónica. La destilación seca de acetato de calcio para obtener acetona fue descrito el 1858<sup>[22]</sup> y durante 50 años fue el método industrial para su producción. Posteriormente, el 1895 se publicó la primera cetonización de ácidos carboxílicos en estado vapor sobre un catalizador sólido.<sup>[23]</sup> También han sido reportadas cetonas simétricas, asimétricas y las producto de descarboxilación intramolecular como la 2-pentanona,<sup>[24]</sup> la 3-pentanona,<sup>[25]</sup> la ciclopentanona,<sup>[26, 27]</sup> la propiofenona<sup>[24,28]</sup> y otras.<sup>[21,29]</sup>

En la presente tesis solo se ha utilizado un único tipo de ácido carboxílico, sin combinar varios tipos de ácido en el alimento, por ello solo se obtiene cetonas simétricas con los dos sustituyentes iguales. Además, estos sustituyentes han sido cadenas alquílicas lineales, sin ningún tipo de grupo funcional ni ramificaciones.

Para llevar a cabo la reacción se requiere el uso de catalizadores. En la bibliografía existe un elevado número de compuestos inorgánicos que catalizan la descarboxilación cetónica<sup>[21,30,31]</sup>. Entre ellos destacan los óxidos metálicos como el MgO, BaO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre otros. También se han documentado combinaciones de óxidos de metal, hidrotalcitas de Mg/Al, carbonatos (BaCO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), hidróxidos de metales (NaOH, Ba(OH)<sub>2</sub>), y otros muchos (FeSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, U(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, etc.). A pesar de todos los compuestos mencionados no hay un catalizador predilecto para la reacción. 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 que sea estable con el tiempo.

La reacción de descarboxilación cetónica típicamente se lleva a cabo en fase gas y en un rango de temperaturas comprendido entre los 300 °C a los 500 °C.

Una de las ventajas que muestra esta reacción es la fácil separación de los productos después de la reacción en la gran mayoría de los casos por simple enfriamiento de éstos. Al enfriar los productos el agua y la cetona condensan el CO<sub>2</sub> en estado gaseoso se separa sin inconvenientes. La separación del agua y la cetona depende de las características de hidrofobicidad de la cetona y de la temperatura de solidificación de ésta que a su vez están muy relacionadas con los sustituyentes. Estas dos propiedades están directamente relacionadas con el número de átomos de carbono en el caso de sustituyentes alquilo sin otro tipo de grupos funcionales ni ramificaciones. Las cetonas con un bajo número de carbono (hasta 5 o 6 átomos de carbono) son miscibles con o bastante solubles en agua por lo que su separación resulta más difícil. Las cetonas con un mayor número de átomos de carbono (de 6 a 15 carbonos) son insolubles y se separan espontáneamente del agua formando una fase acuosa y otra orgánica. Cuando el número de carbonos es más elevado (más de 15) la cetona es sólida a temperatura ambiente y el agua queda líquida

## 1.6 HIDRODESOXIGENACIÓN DE CETONAS

Las cetonas que se forman por descarboxilación cetónica se pueden hidrodeshidrogenar y transformarla en un alcano (Figura 11).<sup>[32]</sup>

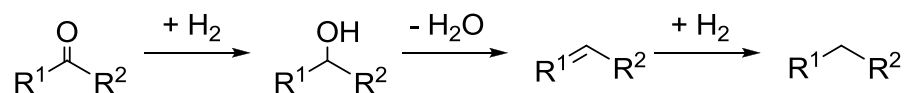


Figura 11. Hidrodeshidrogenación de cetonas

La cetona en presencia de hidrógeno y mediante un catalizador que active la reacción se hidrogena obteniéndose el correspondiente alcohol secundario. A continuación este se deshidrata y se forma el alqueno por la pérdida de la molécula de agua. Finalmente el alqueno se hidrogena a alcano. Esta reacción se lleva a cabo en cascada y sobre un mismo catalizador multifuncional que suele ser un metal capaz de activar el hidrógeno soportado y con actividad deshidratante del soporte.



Esta reacción es interesante ya que se pueden obtener alcanos parafínicos que pueden tener diversas aplicaciones como productos químicos o se pueden usar como combustible líquido.

Con la hidrodeshidrogenación de la cetona se reduce el contenido en oxígeno en la molécula principal hasta cero. Además, las cetonas lineales con más de 15 carbonos son sólidas a temperatura ambiente lo que las hace inservibles frente a los actuales combustibles líquidos, mientras que si se hidrodeshidrogena las cetonas a sus correspondientes alcanos los puntos de solidificación bajan sensiblemente (siempre dentro de cierto rango en el número de carbonos de la cadena).

Si el alcano obtenido se quiere utilizar como combustible, en función de su longitud de cadena se puede utilizar directamente como diesel o keroseno (si la cadena tiene cierta longitud a partir de nueve o diez átomos de carbono) o debe llevarse a un proceso de isomerización cuando la cadena es corta.

## 2. OBJETIVOS DE LA TESIS

En la presente tesis se ha buscado el aprovechamiento de productos de la biomasa para obtener otros de interés con un mayor valor añadido con el objetivo de aplicar los principios de la química sostenible.

En este trabajo se ha analizado la reacción de descarboxilación cetónica de ácidos orgánicos para obtener cetonas. Éstas se pueden ser aprovechadas como productos químicos por sí mismas o se pueden hidrodeshoxigenar (reducir) la cetona para obtener combustibles. Como reactivo se han usado ácidos carboxílicos que son compuestos derivados de la biomasa y se han transformado mediante catalizadores heterogéneos como son los óxidos de metal.

La primera parte del estudio ha consistido en probar diferentes óxidos de metal en la reacción de descarboxilación para estudiar sus actividades. Como reactivo test se ha empleado el ácido decanoico obteniéndose 10-nonadecanona como producto. Se ha estudiado la influencia de temperatura y de la velocidad espacial másica (inversa del tiempo de contacto) en la conversión y selectividades de los diferentes catalizadores. También se ha examinado la evolución de la actividad con el paso del tiempo por si se desactiva el catalizador. Con estos estudios se pretende identificar catalizadores adecuados para ser aplicados en procesos a escala industrial.

La segunda parte ha consistido en analizar la descarboxilación cetónica de diversos ácidos con longitud de cadena variable con el fin de demostrar que el catalizador sea de uso general para

un amplio rango de ácidos carboxílicos. De los resultados de las pruebas de los catalizadores de la primera parte se ha seleccionado el óxido de zirconio como el catalizador para esta parte.

La última parte de este trabajo es la hidrogenación de la cetona para obtener el alcano correspondiente por reducción con hidrógeno de ésta primero a alcohol, posterior deshidratación y finalmente hidrogenación de la olefina. Para ello se han empleado catalizadores de platino soportado sobre diversos materiales. Se ha estudiado si la reacción puede ser llevada a cabo con los ácidos carboxílicos como sustratos sobre un único lecho combinando centros para la descarboxilación cetónica y la hidrogenación así como para la deshidratación. Este proceso sería ventajoso desde el punto de vista de la intensificación. Como alternativa se ha investigado el empleo de dos lechos contiguos, contactando primero el ácido carboxílico con el catalizador de descarboxilación cetónica formándose la cetona correspondiente *in situ* y después con un catalizador adecuado de hidrogenación. Al final se analizará las características de los productos crudos de hidrocarburos obtenidos con el fin de estimar su utilidad como combustibles líquidos para el transporte.

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 MATERIALES EMPLEADOS

En este apartado se presentan las sustancias comerciales y los catalizadores utilizados en el trabajo.

#### 3.1.1 SUSTANCIAS COMERCIALES

En la Tabla 3 se muestran diferentes sustancias utilizadas en la presente tesis. En ella se encuentran los reactivos, disolventes de las muestras para su análisis, precursores para la síntesis de los catalizadores no comerciales, gases, etc. También se muestran los proveedores que las suministraron, la pureza y el uso que se dieron.

Tabla 3. Sustancias utilizadas en el presente trabajo

Sustancia	Proveedor	Pureza	Uso
Ácido decanoico	SAFC	≥ 98 %	Reactivo
Ácido acético	Scharlau	≥ 99.5 %	Reactivo
Ácido pentanoico	SAFC	≥ 99 %	Reactivo
Ácido esteárico	Acros	≥ 97 %	Reactivo
n-Dodecano	Sigma-Aldrich	≥ 99 %	Patrón externo
Tolueno	Sigma-Aldrich	≥ 99.9 %	Disolvente muestras
Isopropanol	Acros	≥ 99.9 %	Disolvente muestras
Diclorometano	Scharlau	≥ 99.9 %	Disolvente muestras
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	Grado técnico	Precursor catalizador
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99%	Precursor catalizador
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99%	Precursor de metal
NH <sub>3</sub> en disolución acuosa	Panreac	25%	Control pH
Cloroformo deuterado			Disolvente de RMN
Nitrógeno			Gas portador
Hidrógeno			Gas portador / Reactivo

### 3.1.2 CATALIZADORES Y SOPORTES DE CATALIZADORES COMERCIALES

Los catalizadores y los soportes de los catalizadores utilizados en el trabajo, suministrados por un proveedor, se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Catalizadores comerciales utilizados

Catalizador/Soporte	Proveedor	Presentación
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	Pellets esféricos 3mm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chempur	Pellets cilíndricos 3mm
SiO <sub>2</sub>	Chempur	Pellets cilíndricos 3mm
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sigma-Aldrich	Polvo
MgO <sub>2</sub>	Riedel-de-Haën	Polvo
CeO <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	Polvo <i>nanopowder</i> <25nm
ZrO <sub>2</sub>	Chempur	Pellets cilíndricos 3mm
Carbón activado	Norit	Pellets cilíndricos 0.8mm

Además de los catalizadores anteriores también se utilizó carburo de silicio (SiC) en los lechos del reactor y como blanco de la reacción. Éste fue proporcionado por Carlo Erba en forma de granulado.

En el apartado 3.3.1 se detalla la síntesis de aquellos catalizadores no comerciales utilizados que tuvieron que ser preparados.

### 3.2 SISTEMA EXPERIMENTAL

El sistema experimental para llevar a cabo las reacciones se presenta a continuación. Se ha diferenciado dos sistemas de reacción en función de si las reacciones se han llevado a presión atmosférica o a una presión superior a la atmosférica. El aparato experimental es muy similar en ambos casos ya que el sistema a presión es una modificación del de presión atmosférica.

#### 3.2.1 SISTEMA DE REACCIÓN A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

El aparato experimental utilizado para las reacciones a presión atmosférica (las de descarboxilación cetónica) 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 Figura 12.

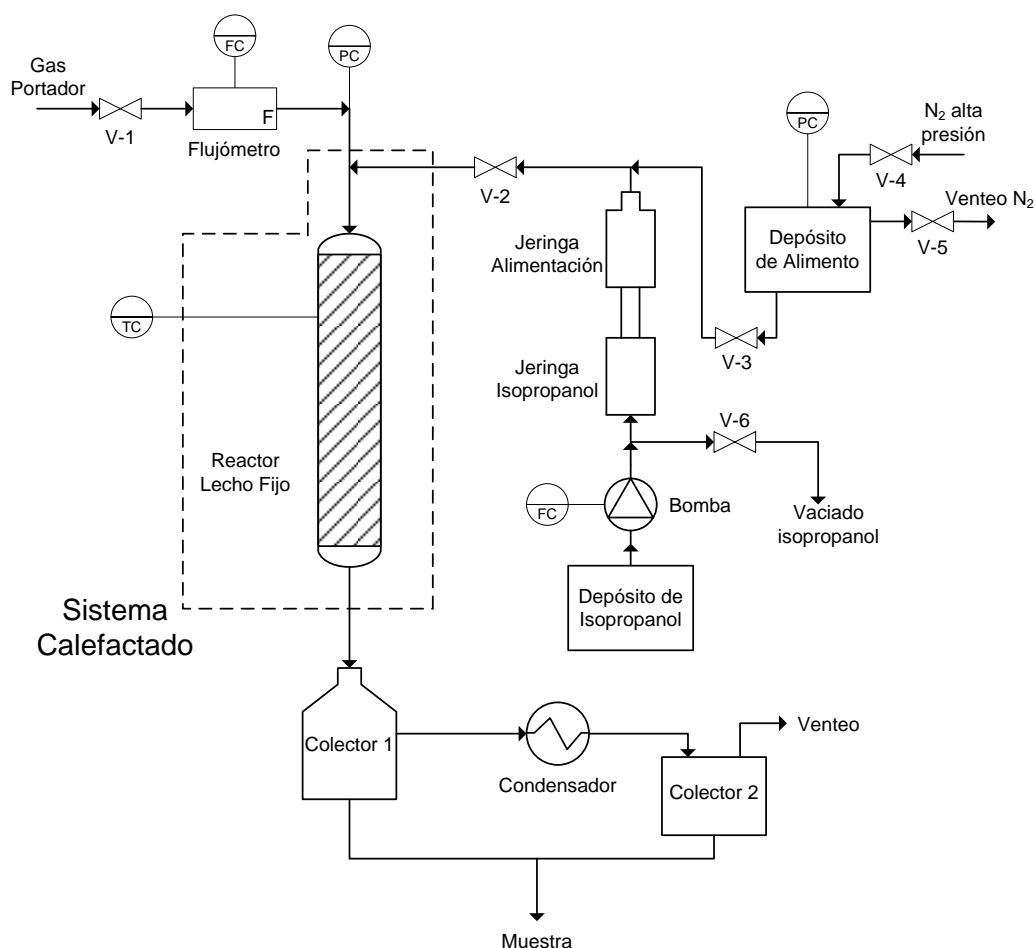


Figura 12. Esquema simplificado del sistema experimental a presión atmosférica

El reactivo se introduce con una jeringa de acero inoxidable de 50 mL de capacidad y 28 mm de diámetro interno en cuyo interior se encuentra el reactivo. El émbolo de la jeringa de alimentación está acoplado mediante su eje al eje de una jeringa de isopropanol también de 50 mL de volumen y 28 mm de diámetro interno. Esta segunda jeringa a su vez se está conectada a una bomba alta presión (de HPLC) que succiona el isopropanol de un depósito (botella) e inyecta isopropanol en esta jeringa. El sistema funciona de modo que con el controlador de la bomba se regula el caudal de isopropanol que se envía a la jeringa de isopropanol, éste a su vez empuja el émbolo que mueve el eje que está conectado a la jeringa con reactivo 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 esté en contacto con los reactivos que debido a su naturaleza 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 como por ejemplo una viscosidad importante o un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. Cuando hay que rellenar la jeringa de alimentación y vaciar la de isopropanol, se puede hacer de dos métodos diferentes. El primer método es hacerlo manualmente: se desmonta la jeringa de alimentación y se rellena manualmente. Se abre la válvula V-6 y se vacía la jeringa de isopropanol aplicando una fuerza sobre el eje que conecta las dos jeringas, posteriormente se cierra la jeringa V-6 ya que durante la reacción siempre debe de estar cerrada. El segundo método es mediante un sistema de contrapresiones. En el esquema se muestra que la jeringa de alimentación está conectada mediante una T al depósito de alimento (de acero inoxidable y 125 mL de capacidad) que a su vez está conectado a una línea de nitrógeno de alta presión. Este depósito tiene una rosca ciega por donde se introduce el alimento y se carga el depósito sin ninguna dificultad añadida. Cuando se quiere cargar la jeringa se cierra la válvula V-2 para aislarlo del resto del montaje, se abren las válvula V-6 (para que el isopropanol salga) y la V-3 para que el alimento pueda salir del depósito y entrar a la jeringa de alimentación. A continuación con la válvula V-4 se abre la línea de nitrógeno de alta presión presurizando el depósito de alimento (la válvula V-5 permanece cerrada). Esta presión hace que el alimento (que siempre debe de estar en fase líquida) salga del depósito hasta la jeringa de alimentación, empujando el émbolo y rellenándola. El movimiento del émbolo hace que se transmita mediante el eje conjunto al embolo de la jeringa de isopropanol, que fuerza al disolvente a salir a través de la válvula V-6. Una vez concluida la operación de carga de la jeringa con el alimento, se cierra la línea de nitrógeno de alta presión con la válvula V-4, se despresuriza el depósito de alimento mediante la válvula V-5, se cierran de nuevo las válvulas V-3 y V-6 y se abre la válvula V-2.

Ambos métodos tienen sus ventajas y desventajas. El método manual es más lento y genera volúmenes muertos mientras que el método de contrapresiones es más rápido y no genera volúmenes muertos. Se utiliza el sistema de carga manual cuando el tipo de alimento se varía con frecuencia, mientras que se ha usado el sistema de contrapresión cuando se trabaja durante mucho tiempo (varios llenados de jeringa) con un mismo tipo de reactivo.

Se utiliza un gas portador para arrastrar y diluir la alimentación. El gas portador proviene de una línea de baja presión y su caudal se controla mediante un flujómetro (Bronkhorst, 100 mL,

8 bar/3 bar). La válvula V-1 permite aislar la línea de gas portador del resto del sistema. Posteriormente el gas se mezcla con el alimento en una conexión en forma de T y se introducen conjuntamente en el reactor.

El reactor es del tipo lecho fijo con flujo de pistón (RFP). El alimento vaporizado (ya que las reacciones se llevan a cabo en fase gas) se introduce por la parte de arriba, 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,  $\frac{3}{4}$  de pulgada de diámetro nominal y espesor 20 BMG (9.525 mm de diámetro externo, 7.747 mm de diámetro interno).

La salida del reactor está conectada a un depósito colector de acero inoxidable de 200 mL donde se recogen los productos. El depósito 1 está conectado a un condensador (serpentín de acero inoxidable) refrigerado con agua con hielo para condensar los vapores y recogerlos en el colector 2. Si con ello no es suficiente, el colector 2 (depósito de vidrio pírex de 100 mL o de polipropileno de 60 mL) se puede enfriar aún más con una mezcla de acetona y hielo seco. Ambos colectores se pueden desmontar con facilidad para cuantificar el producto recogido. Finalmente el colector 2 está conectado al exterior mediante un venteo para evacuar los gases no condensables.

El reactor y parte de la conducción que alimenta al reactor están calefactados mediante una manta calefactora (Cole-Parmer, 6 pies, 468 W) para vaporizar el alimento y hacer que la reacción se lleve a cabo a la temperatura deseada. A su vez la manta está cubierta de una cinta 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 situado en el centro del lecho del reactor y en contacto con la pared externa de éste. Dicho controlador se ha programado con una rampa de temperaturas de 9 °C/min para calentar de temperatura ambiente a la de consigna o para calentar/enfriar entre dos temperaturas de consigna diferentes. En los casos en el que el alimento sea sólido es necesario fundirlo para que esté en fase líquida. Para ello se utilizan mantas calefactoras similares a la anterior para calentar la jeringa de alimentación, el depósito y las conducciones de conexión.

### 3.2.2 SISTEMA DE REACCIÓN A PRESIÓN

El sistema de reacción empleado en las reacciones a presión (las de hidroxigenación) es una modificación del de presión atmosférica, estando diseñado para aguantar presiones de hasta 50 bar. En la Figura 13 se muestra el esquema simplificado.

Se han substituido los recipientes colectores 1 y 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 de la reacción. Éstos están conectados a dos válvulas (V-7 y V-8) que se mantienen cerradas durante la reacción y que una vez finalizada, permiten recoger los productos de la reacción almacenados en los dos depósitos para su análisis.



Para controlar la presión del sistema, el sistema posee una válvula BPR (Swagelok, 0 – 1000 psig) detrás del depósito 2 y antes del venteo del gas portador. Ésta a su vez permite dejar pasar el caudal de gas portador manteniendo la presión de operación deseada.

El flujómetro de baja presión se substituye para trabajar a presiones elevadas y con mayor caudal por otro flujómetro de mayores prestaciones (Bronkhorst, 500 mL, 60 bar/48 atm).

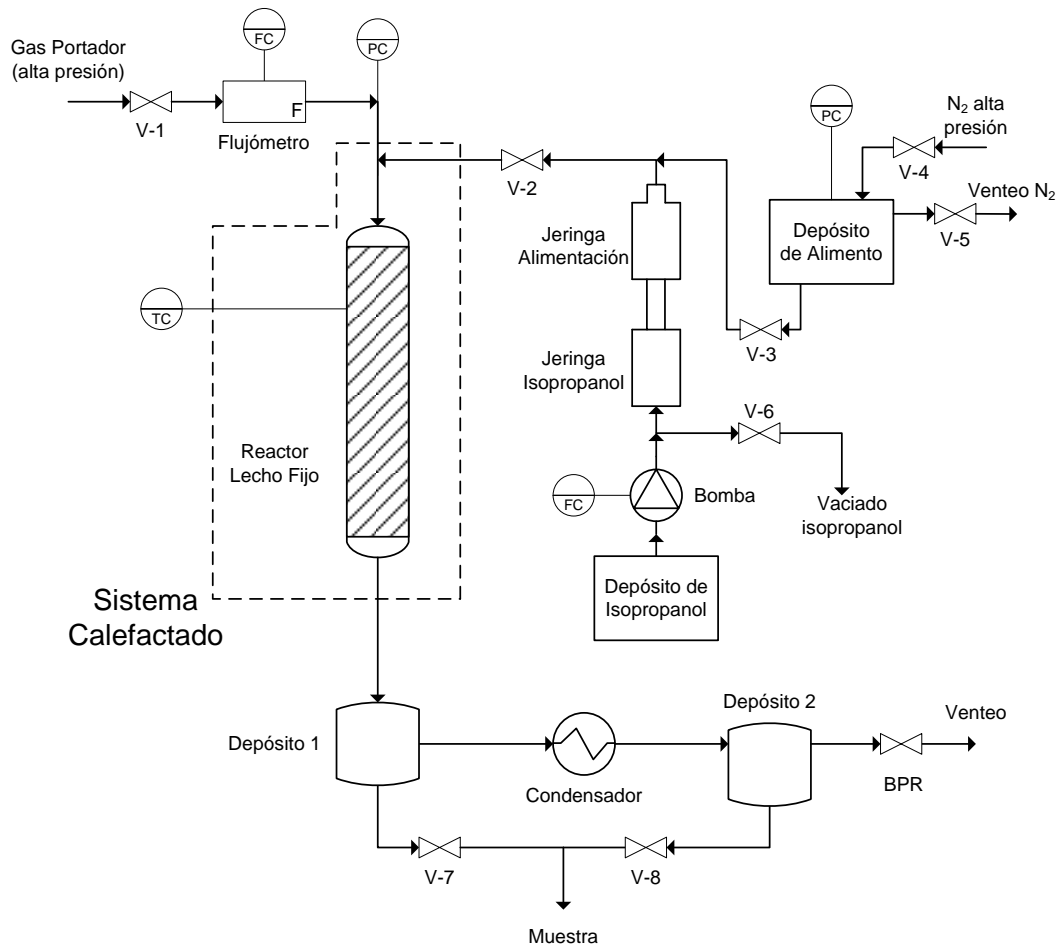


Figura 13. Esquema simplificado del sistema experimental a presión

### 3.2.3 LECHO CATALÍTICO (REACTOR)

El lecho del reactor está formado principalmente por tres partes o secciones.

La sección superior del lecho (el primer punto donde contacta el alimento con el lecho) consiste en partículas de carburo de silicio de tamaño igual o superior a los 0.6 mm cuya finalidad es asegurarse que los gases que entran al reactor estén a la temperatura de reacción antes de que se pongan en contacto con el catalizador propiamente dicho. También distribuyen bien los gases en el lecho y en menor actúa como mezclador y homogeneizador del

reactivo y el gas portador. La sección del medio es una mezcla de catalizador y SiC donde se produce la reacción. El SiC ( $\geq 0.6$  mm) actúa de diluyente, separando unas partículas de catalizador de las otras, con ello se consigue una mayor homogeneidad en el perfil de temperaturas ya que amortigua las oscilaciones de temperatura que se puedan producir, permitiendo controlar mejor la temperatura. El catalizador está en forma de partículas de 0.4 a 0.8 mm. La sección inferior son partículas de SiC ( $\geq 0.6$  mm) para que el lecho catalítico esté alejado de la salida del reactor y evitar el efecto de menor temperatura en el extremo final del reactor donde termina la manta 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.

En la Figura 14 se muestra el reactor real utilizado en los experimentos. En la Figura 15 se presenta un esquema del reactor con sus partes y secciones internas.



Figura 14. Reactor utilizado en los experimentos

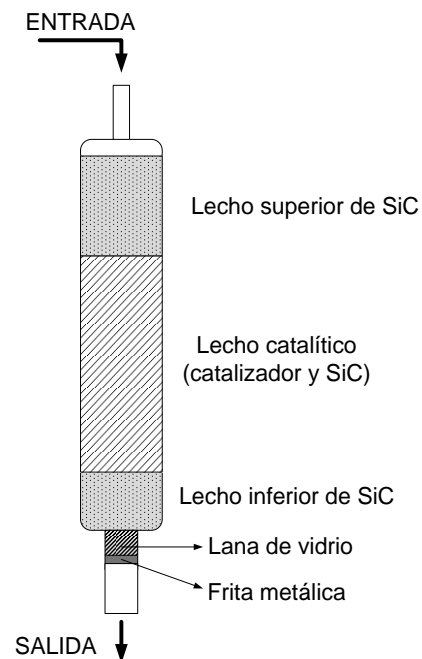


Figura 15. Esquema del reactor utilizado en los experimentos

### 3.3 PROCEDIMIENTOS GENERALES

#### 3.3.1 PROCEDIMIENTOS PARA LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores utilizados en el trabajo se encuentran en polvo o en *pellets* de diferentes tamaños. Sin embargo, para realizar las reacciones se requiere que estos estén en forma de

partículas de 0.4 a 0.8 mm para que no haya problemas de difusión y que el flujo a través del lecho sea de pistón. Por ello los catalizadores que se encuentran en polvo hay que compactarlos previamente para ser usados mientras que los en pellets hay que reducir su tamaño.

Los catalizadores en polvo deben ser pastillados primero. Para ello se usa un troquel donde se pone el polvo de catalizador y se comprimen mediante una prensa hidráulica aplicando una presión de unas 250 atm/cm<sup>2</sup>. Con ello se obtienen unas pastillas planas y circulares de unos pocos milímetros de espesor. A continuación estas pastillas se machacan suavemente en un mortero cerámico para reducir su tamaño y después se criba mediante tamices metálicos de 0.8 y 0.4 mm de luz de paso. Como resultado se obtienen las partículas de catalizador de tamaño comprendido entre 0.4 y 0.8 mm que se utilizan en el reactor.

Para los catalizadores que se presentan en forma de pellets se reduce su tamaño mediante el uso de un mortero cerámico ya que en todos los casos el tamaño de los pellets es superior al de las partículas usadas en el reactor. Una vez reducido su tamaño también se criban en tamices metálicos de luz de paso de 0.4 y 0.8 mm para conseguir el catalizador particulado.

El carburo de silicio (SiC) utilizado como inerte en el lecho catalítico por sus propiedades es un producto comercial que viene como una mezcla de partículas de diferentes tamaños, por ello se cribó con un tamiz de luz 0.6 mm y se utilizó la fracción resultante mayor de 0.6 mm.

Los catalizadores con metal soportado sobre óxido se prepararon por impregnación a volumen de poro. Para ello se partió de pellets del óxido metálico con un tamaño comprendido entre los 0.4 y 0.8 mm que actúan como soporte del metal precioso. Se impregna el soporte con la disolución del precursor, se secó a vacío (en un desecador y una bomba de vacío) y luego a 100 °C durante una noche. Posteriormente se activaron *in situ* en el propio reactor y siempre de la misma manera. Primero se purga el aire de dentro del reactor con nitrógeno y luego éste con hidrógeno. Seguidamente se secó completamente el catalizador a la temperatura de ebullición del disolvente del precursor metálico utilizado en la preparación del catalizador bajo una corriente de 470 NmL/min de hidrógeno durante 1 hora para asegurarse que el catalizador está completamente seco y libre de disolvente. A continuación se activó el catalizador a 400 °C durante 2 horas bajo la misma corriente de hidrógeno. En ambos casos se emplearon rampas de calentamiento de 9 °C/min.

### *MgO, CeO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*

Los catalizadores comerciales MgO<sub>2</sub> (Riedel-de-Haën), CeO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich) y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Sigma-Aldrich) se encontraban en forma de polvo y han sido preparados conforme se ha escrito antes para su uso.

### *ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Los catalizadores ZrO<sub>2</sub> (Chempur), SiO<sub>2</sub> (Chempur), y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich) también comerciales se encontraban en forma de pellets, preparándose como se ha mencionado en anterioridad.

### *Zr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>[33]*

El óxido mixto de zirconio y cerio se preparó siguiendo el procedimiento de la literatura con una relación equimolar de metales (1:1) a partir de los respectivos precursores de nitrato por el método de precipitación. Para ello se prepararon disoluciones acuosas con 29.40 g de ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y 15.66 g de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. A continuación se mezclaron las dos disoluciones, se mantuvo el sistema en agitación y se añadió lentamente NH<sub>3</sub> en disolución acuosa concentrada para mantener el pH a 10 durante la precipitación dejándose en agitación a temperatura ambiente durante 65h. Posteriormente se separó el sólido por filtración, se lavó con agua desionizada y con etanol. Se secó a 100 °C durante 24 horas, se calcinó al aire a 500 °C durante 2 horas con una rampa de calentamiento de 3 °C/min.

Se obtuvo el óxido en polvo (17.18 g, rendimiento del 85.6%), se pastilló y tamizó para obtener los correspondientes pellets del catalizador según se ha explicado antes.

### *Pt/ZrO<sub>2</sub>*

El catalizador de Pt/ZrO<sub>2</sub> con una determinada carga de Pt se preparó por el método de impregnación a volumen de poro como ya se ha indicado. Para ello se partió de pellets del ZrO<sub>2</sub> (Chempur) de 0.4 – 0.8 mm de tamaño que actuó como soporte del platino. Como precursor de Pt se utilizó H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O que se disolvió en agua. Se utilizó la cantidad necesaria del precursor para preparar el catalizador con el porcentaje deseado y se disolvió en el volumen de agua que admite el soporte (0.8 mL/g). Para la activación del catalizador se procedió como se ha apuntado antes.

### *Pt/SiO<sub>2</sub>*

Se procedió como en la preparación de Pt/ZrO<sub>2</sub> pero se usó SiO<sub>2</sub> (Chempur) como soporte del metal. Para preparar la disolución del precursor metálico se usó 2.5 mL de agua por gramo de soporte. Se activó de forma idéntica a la anterior.

*Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Para preparar este catalizador se procedió como en el caso del Pt/ZrO<sub>2</sub> usando Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich) como soporte del metal. Se usó 1.4 mL de agua por gramo de soporte en preparación la disolución del precursor metálico. Se activó de forma idéntica a la del resto.

*Pt/C*

El catalizador se preparó como en el caso del Pt/ZrO<sub>2</sub>, pero usando carbón activo (Norit) como soporte. Se disolvió el precursor en 2.1 mL de agua por gramo de carbón activo y se activó como en los casos anteriores.

**3.3.2 PROCEDIMIENTOS GENERALES PARA LA EJECUCIÓN DE LAS REACCIONES**

La reacción se lleva a cabo en los aparatos experimentales descritos en el apartado anterior. Una vez montado el reactor con el catalizador a probar en el interior se comprueba si hay fugas en el sistema presurizando el sistema con nitrógeno ligeramente por encima de la presión de trabajo. Una vez asegurados que no haya fugas se coloca la manta calefactora alrededor del reactor.

A continuación se selecciona el gas portador que se va a utilizar (nitrógeno o hidrógeno) y ajusta el controlado para que haya el flujo deseado. En los casos en que se trabaja a presión, también se regula la válvula BPR hasta la presión de consigna. Con el controlador del gas portador encendido se empieza a calentar el reactor. El sistema empieza a calentar de temperatura ambiente a la de consigna con una rampa de 9 °C/min.

Si la temperatura de fusión de los reactivos está por encima de la ambiente, la jeringa de alimentación, el tanque con el alimento y algunas conducciones de conexión deben ser calefactadas. En la Tabla 5 se muestra la temperatura de fusión del alimento ( $T_{\text{solidif.}}$ ), y la temperatura de consigna de las mantas calefactoras ( $T_{\text{fusión.}}$ ) para mantener caliente y líquido el reactivo.

**Tabla 5. Reactivos utilizados, temperaturas de solidificación de los reactivos y temperatura de calefacción del sistema de alimentación**

<b>Reactivo</b>	<b>T<sub>fusión</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>calef.</sub> [°C]</b>
Ácido acético	~16	No calefactado
Ácido pentanoico	-34	No calefactado
Ácido decanoico	32	45
Ácido esteárico	70	80

Con el sistema de alimentación al reactor cargado, el alimento en fase líquida y el reactor a su temperatura de reacción se inician las reacciones.

El procedimiento normal es pasar 5 mL de alimento por prueba a excepción de las pruebas en las que se quiere analizar la desactivación del catalizador con el paso del tiempo que la cantidad pasada varía. Estos 5 mL se pasan a un caudal volumétrico de 0.15 mL/min a no ser que se realice el experimento con un tiempo de contacto diferente. En estas condiciones cada reacción dura 33 min y 20 s. Una vez realizada la reacción y parado el sistema de alimentación, se espera unos 5 minutos para que todo el alimento termine de pasar. Seguidamente se cuantifica la masa recogida de productos desmontando los depósitos colectores, se traspa el producto a un recipiente adecuado para su posterior análisis y se vuelven a colocar de nuevo los colectores limpios.

En función de las propiedades del reactivo y los productos esperados se utiliza o no refrigeración intermedia entre los dos colectores y refrigeración del segundo colector. Si los reactivos y/o productos tienen una elevada temperatura de ebullición (p.e. el ácido esteárico) no se utiliza ningún tipo de refrigeración ya que el producto de salida del reactor se enfría suficiente para ser recogido sin ningún problema. Si los reactivos y/o productos tienen un punto de ebullición y solidificación más bajo, se enfrían los productos de reacción entre el colector 1 y 2 mediante un condensador de agua con hielo (0 °C). Por último, si los reactivos y/o productos son muy volátiles y tienen una temperatura de ebullición muy baja, el colector 2 se enfría con una mezcla de acetona y hielo seco (-78 °C) para recoger todos los productos que salen del reactor como en el caso del ácido acético.

Cada punto experimental se realiza dos veces para asegurar bien el resultado obtenido y comprobar su reproducibilidad. Una vez realizadas las dos pruebas consecutivas en las mismas condiciones, se cambian las condiciones de operación y se espera a que el sistema se estabilice antes de iniciar de nuevo la reacción.

Cuando se hayan finalizado todas las pruebas con un catalizador determinado o al final de la jornada, hay que cerrar el sistema de reacción. Para ello lo primero que se hace es apagar el controlador de la manta calefactora del reactor (y las de la jeringa y tanque de alimentación si también están calefactados) y se deja que sistema se enfríe de manera natural hasta una temperatura cercana a la ambiente. A continuación se cierra la válvula que conecta la jeringa de alimentación al reactor y se cierra el gas portador. El gas portador nunca se cierra antes de que se haya enfriado el sistema ya que pueden formarse tapones en las conducciones.

Los productos de reacción recogidos se analizan según se considere necesario. En el siguiente apartado se exponen las técnicas que se utilizaron para ello.

### 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN

Seguidamente se muestran las técnicas de caracterización y de cuantificación utilizadas en el estudio.

### 3.4.1 TÉCNICAS GENERALES DE CUANTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

#### 3.4.1.1 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases (CG) ha sido la principal técnica analítica para el seguimiento de las reacciones químicas. Es una técnica cromatográfica en la que las diferentes especies de la muestra se separan en función de su tiempo de retención en la columna cromatográfica y posteriormente pasan a un detector donde se convierten en una señal medible.

Se ha utilizado un cromatógrafo *Agilent 7890A* 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, una cantidad conocida de ella se introduce en un vial y se le añade una cantidad conocida de dodecano como patrón. A continuación se añade un disolvente que homogenice bien la muestra y el patrón y que no solape con los picos de alguna sustancia presente en la muestra. Los disolventes usados han sido isopropanol, tolueno y diclorometano.

#### 3.4.1.2 Cromatografía de gases on column

Para las muestras de mayor peso molecular, se ha utilizado la CG *on column*. Consiste en una técnica especial de CG en la que se deposita la muestra a analizar directamente en la columna. El aparato empleado ha sido un *Varian CP-3800* con una columna *Varian GC Column Selected Biodiesel for Glycerids* (10 m x 0.320 mm x 0.10 µm) y equipado con detector FID.

#### 3.4.1.3 Cromatografía de gases en dos dimensiones

La cromatografía de gases en dos dimensiones (CGxCG) es una técnica cromatográfica que 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 *DB-5MS* (30 m x 0.250 mm x 0.25 µm) seguido de una columna *TRB-17* (3 m x 0.250 mm x 0.25 µm) y con un detector FID de rápida detección.

Para el tratamiento de los datos y para la elaboración de cromatogramas bidimensionales se utilizó el software *GC Image* versión 2.1.

#### 3.4.1.4 Cromatografía de gases-Espectrometría de masas

La Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (CG-EM) consiste en una técnica cromatográfica en la que la mezcla de diferentes especies se separa en una columna y el detector es un espectrómetro de masas (EM). La espectrometría de masa 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, pero con ciertas limitaciones.

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  $\mu$ m) acoplado a un detector selectivo de masas *Agilent Technologies 5973N*.

#### 3.4.1.5 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.

Se realizaron espectros de RMN de líquidos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y DEPT usando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente. La frecuencia de los campos fue de 300 MHz para el  $^1\text{H}$ , 75.5 MHz para el  $^{13}\text{C}$  y 75.5 MHz para el DEPT. Se llevaron a cabo en un aparato *Bruker Avance 300*.

#### 3.4.1.6 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.

Esta técnica se utiliza para determinar la presencia de elementos químicos y de sus correspondientes concentraciones. En el presente trabajo se utiliza para determinar la presencia y concentración de metales en los productos de salida del reactor con el objetivo de detectar el posible lixiviado del catalizador.

Las muestras analizadas (aproximadamente .4 g) se disgregaron en 20mL de una disolución de ácido clorhídrico (37%) y agua desionizada al 50% en volumen de cada uno. Después de una



hora se filtra el sólido que queda y se analiza los metales del efluente en un equipo *Varian 715-ES*.

#### **3.4.1.7 Valoración de Karl Fischer**

La valoración de Karl Fischer es un método coulombimétrico/volumétrico para determinación de agua en una muestra. Consiste en la valoración de una muestra mediante una disolución estándar de yodo que reacciona con el agua en presencia de dióxido de sulfuro y una base (piridina o imidazol) en un disolvente orgánico (generalmente metanol). 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 proporcionados por Fluka.

### **3.4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

#### **3.4.2.1 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 realizó sobre polvo de los catalizadores con un difractómetro rápido *PANalytical Cubix* a temperatura ambiente, de geometría Bragg-Brentano. Se utilizó la radiación  $K\alpha$  del cobre y un intervalo de barrido de 20 a 80°.

#### **3.4.2.2 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, Emmert 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 líquido a 77 K. La distribución del diámetro de poro y 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 0.2–0.4 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 2020*.

### 3.4.3 DETERMINACIÓN DE CONVERSIÓN, RENDIMIENTOS Y SELECTIVIDADES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Las reacciones químicas se han caracterizado mediante la conversión del reactivo limitante, la selectividad a producto/s y el rendimiento a producto/s. Como técnica analítica principal se ha utilizado la cromatografía de gases para cuantificar las especies químicas en la reacción).

#### 3.4.3.1 Cálculo del factor de respuesta del cromatógrafo de gases

La señal que produce el CG es proporcional a la masa de la sustancia que detecta y se expresa en el cromatograma como un pico con una determinada área. Esta área se puede relacionar con la cantidad de sustancia mediante el factor de respuesta (FR) empleando una cantidad conocida de un patrón. Para su cálculo es necesario haber calibrado con anterioridad el producto con el patrón. Con ello se ha utilizado la CG en las mismas condiciones de análisis para determinar las concentraciones de cada especie en la muestra analizada.

Como el área del pico es proporcional a la masa:

$$A_i \propto m_i \rightarrow A_i = FR_{m,i} \cdot m_i \quad \text{Ec. 4}$$

$A_i$ : área del pico del cromatograma de la especie  $i$

$m_i$ : masa de la especie  $i$

$FR_{m,i}$ : factor de respuesta en masa de la especie  $i$

Como la masa es el producto entre el peso molecular y el número de moles:

$$A_i = FR_{m,i} \cdot PM_i \cdot n_i \rightarrow A_i = FR_{n,i} \cdot n_i \quad \text{Ec. 5}$$

$PM_i$ : peso molecular de la especie  $i$

$n_i$ : número de moles de la especie  $i$

$FR_{n,i}$ : factor de respuesta en mol de la especie  $i$

Cuando se utiliza un patrón para cuantificar, el cociente entre las áreas de la sustancia  $i$  y del patrón queda:

$$\frac{A_i}{A_p} = \frac{FR_{n,i} \cdot n_i}{FR_{n,p} \cdot n_p} \quad \text{Ec. 6}$$

$A_p$ : área del pico del cromatograma del patrón

$n_p$ : número de moles del patrón

$FR_{n,p}$ : factor de respuesta en mol del patrón

Por definición se toma  $FR_{n,p} = 1$ , la ecuación anterior queda:

$$\frac{A_i}{A_p} = FR_i \frac{n_i}{n_p} \quad \text{Ec. 7}$$

La ecuación Ec. 7 se utiliza para realizar el calibrado y obtener el FR de cada especie. Se trata de una recta con término independiente  $n_i/n_p$ , término dependiente  $A_i/A_p$  y pendiente  $FR_i$ . Para calibrar la especie  $i$  se conocen las cantidades utilizadas de la especie  $i$  y las del patrón; y con las áreas que resultan del CG se calcula el  $FR_i$ . Con el  $FR_i$  se cuantifica la cantidad de moles de la especie  $i$  ( $n_i$ ) para una muestra dada conocida la cantidad de patrón utilizado y de las áreas obtenidas con la GC.

### 3.4.3.2 Cálculo de la conversión, la selectividad y el rendimiento en base molar

A continuación se muestran las definiciones usadas en el trabajo desarrollado de la conversión, selectividad y rendimiento de las reacciones químicas estudiadas. Todas las definiciones se plantean en base molar.

Matemáticamente una reacción química en la que uno o varios reactivo/s se transforman en producto/s se puede expresar como:

$$\sum_{i=1}^S v_i A_i = 0 \quad \text{Ec. 8}$$

$A_i$ : la especie  $i$

$v_i$ : coeficiente estequiométrico de la especie  $i$  (adquiere un valor negativo para los reactivos y positivo para los productos)

$S$ : número de especies que interviene en la reacción

Como estado de referencia para hacer los cálculos se ha tomado al reactivo limitante inicialmente (antes de iniciarse la reacción).

La conversión ( $X$ ) se refiere siempre al reactivo limitante. Como la fracción del reactivo limitante que reacciona y se transforma en producto/s, independientemente de si son o no deseados.

$$X (\% \text{ molar}) = \frac{(n_{R,\text{lim } 0} - n_{R,\text{lim } f})}{n_{R,\text{lim } 0}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 9}$$

$n_{R,\text{lim } 0}$ : moles de reactivo limitante inicial

$n_{R,\text{lim } f}$ : moles de reactivo limitante final

$v_{R,\text{lim}}$ : coeficiente estequiométrico referido a la especie reactiva limitante

La selectividad al producto  $i$  ( $S_i$ ) es la fracción del producto  $i$  respecto al total de productos obtenidos en la reacción.

$$S_i (\% \text{ molar}) = \frac{n_{P,i} \cdot \frac{v_{R,\text{lim}}}{v_{P,i}}}{\sum^{\text{productos}} \left( n_{P,i} \cdot \frac{v_{R,\text{lim}}}{v_{P,i}} \right)} \cdot 100 \quad \text{Ec. 10}$$

$n_{P,i}$ : moles de producto  $i$

$v_{P,i}$ : coeficiente estequiométrico referido producto  $i$

El rendimiento al producto  $i$  ( $R_i$ ) se define como la fracción del producto  $i$  respecto al alimentado.

$$R_i (\% \text{ molar}) = \frac{n_{P,i} \cdot \frac{v_{R,\text{lim}}}{v_{P,i}}}{n_{R,\text{lim } 0}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 11}$$

Las tres magnitudes anteriores están relacionadas entre sí, por ello solo es necesario conocer dos de las tres como por ejemplo la conversión y la selectividad:

$$R_i (\% \text{ molar}) = \frac{X(\% \text{ molar}) \cdot S_i(\% \text{ molar})}{100} \quad \text{Ec. 12}$$



## 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En este trabajo se estudió la descarboxilación cetónica del ácido decanoico (utilizado como reactivo modelo) en diferentes óxidos de catalizador y variando la temperatura de reacción. Se hicieron ensayos para evaluar la estabilidad del catalizador con el tiempo. Por otro lado se probaron diversos ácidos carboxílicos con diferente longitud de cadena sobre el óxido de zirconio.

También se estudió la etapa de hidrodeshidrogenación de 5-nonano mediante un catalizador de Pt soportado y cómo estos soportes afectan a la reacción. La cetona se produjo *in situ* a partir de ácido pentanoico en un primer lecho catalítico a base de  $ZrO_2$  situado antes del lecho de hidrodeshidrogenación con el objetivo de intensificar el proceso (similar a un sistema *one-pot*).

### 4.1 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

En esta parte del trabajo se ha utilizado ácido decanoico (ácido cáprico) como molécula test en la reacción de descarboxilación cetónica por sus propiedades físicas. Los ácidos carboxílicos de cadena muy corta (como el ácido acético) forman productos con un punto de ebullición baja lo que dificulta su condensación después de la reacción. Los de cadena corta (como el ácido pentanoico) poseen un olor desagradable que resulta molesto durante su manipulación

(llenado de la jeringa de alimentación, limpieza del sistema, recogida de muestras, etc.). Los de cadena larga (como el ácido esteárico) presentan temperaturas de fusión sensiblemente más altas que la temperatura ambiente y el sistema de adición al reactor tiene que ser calentado. También tienen temperaturas de ebullición demasiado elevadas (la del esteárico es de 383 °C) que limitarían el estudio de la influencia de temperaturas por encima de este punto ya que la reacción de descarboxilación se quiere estudiar en fase gas. Además el producto de reacción solidifica con facilidad en los conductos y cause problemas de difusión en la salida del reactor. Con los ácidos de cadena larga el análisis de los productos por cromatografía de gases resulta más difícil por la elevada temperatura de vaporización de la correspondiente cetona. En muchos casos es necesario usar cromatografía gaseosa con inyección en la columna además de presentar problemas de disolución en los disolventes habituales para la preparación de las muestras.

El ácido decanoico posee una longitud de cadena intermedia (diez carbonos) y está en estado sólido a temperatura ambiente pero tiene una temperatura de fusión baja (31.6 °C). Así se puede pasar a estado líquido fácilmente y su temperatura de evaporación es de 269 °C permitiendo el estudio de la reacción en un amplio rango de temperaturas. Debido a su menor volatilidad, su olor no resulta tan desagradable y no es molesto. Además, su análisis y el del producto principal mediante cromatografía de gases y espectroscopia de masas no presenta ningún tipo de dificultad.

Si no se indica lo contrario, la reacción de descarboxilación cetónica se llevó a cabo en las siguientes condiciones:

**Caudal de gas portador (N<sub>2</sub>):** 50 NmL/min  
**Caudal de reactivo:** 0.15 mL/min  
**Cantidad de catalizador:** 2.50 g

Como norma se pasó 5 mL de reactivo a través del reactor en cada experimento, repitiendo por duplicado los experimentos para asegurar el resultado.

Las temperaturas típicas de reacción han oscilado entre los 350 a 425°C y la presión fue la atmosférica.

Un parámetro característico en el estudio de las reacciones químicas en lecho fijo es la velocidad espacial másica horaria (*weight hourly space velocity*, WHSV) que se define de la manera siguiente:

$$\text{WHSV} = \frac{\text{caudal másico de reactivo [g/h]}}{\text{masa de catalizador usada [g]}} \quad \text{Ec. 13}$$

#### 4.1.1 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DEL ÁCIDO DECANOICO USANDO DIVERSOS CATALIZADORES

Dos moléculas de ácido decanoico reaccionan entre sí y forman la 10-nonadecanona, dióxido de carbono y agua (Figura 16).

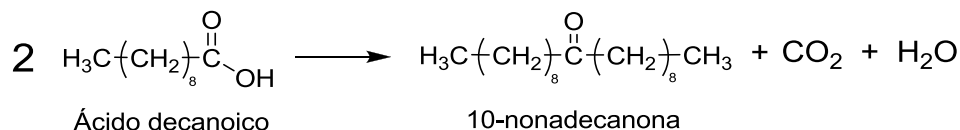


Figura 16. Descarboxilación cetónica del ácido decanoico

En este apartado se probaron diferentes tipos de óxidos de metal para la descarboxilación del ácido decanoico. En la Tabla 6 están enumerados los catalizadores que se probaron que con sus respectivas áreas.

Tabla 6. Catalizadores estudiados en la descarboxilación cetónica de ácido decanoico y su área BET

Catalizador	Área BET [m <sup>2</sup> /g]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Aldrich)	333
SiO <sub>2</sub>	238
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.982
MgO	53.4
CeO <sub>2</sub>	63.7
Zr <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	70.7
ZrO <sub>2</sub> (monoclínico)	104

Por un lado se estudió la conversión y selectividad a la cetona (10-nonadecanona) en función de la temperatura. Además, con el catalizador de mayor interés se testó la evolución de su actividad con el tiempo empleando la temperatura a la que mostraban mejor actividad. Todas las reacciones de esta sección se llevaron a cabo con un valor de WHSV de 3.20 h<sup>-1</sup> que correspondiente al flujo de sustrato arriba especificado (ácido decanoico) de 0.15 mL/min.

Para evaluar posibles efectos de la temperatura y del propio reactor en la reacción de descarboxilación se realizó un blanco. Para ello se pasó ácido decanoico por un lecho de SiC como material inerte. Se comprobó que el efecto es nulo, es decir, no se produce una conversión apreciable del ácido a la cetona por el simple hecho de pasar reactivo a través del lecho de SiC a temperaturas de entre 350 y 425 °C.



### A. Alúmina ( $Al_2O_3$ )

La alúmina presenta una baja actividad a la descarboxilación. Entre los 350 y 400 °C la conversión del ácido no superó el 10% (Figura 17), mientras que a 425 °C aumentó de forma importante hasta el 55%. El catalizador tampoco mostró elevadas selectividades a la cetona, no se superó el 80%. No se siguió aumentando la temperatura por encima de los 425 °C con tal de aumentar la conversión ya que la subida de temperatura perjudica la selectividad como se puede ver entre los 375 y 425 °C.

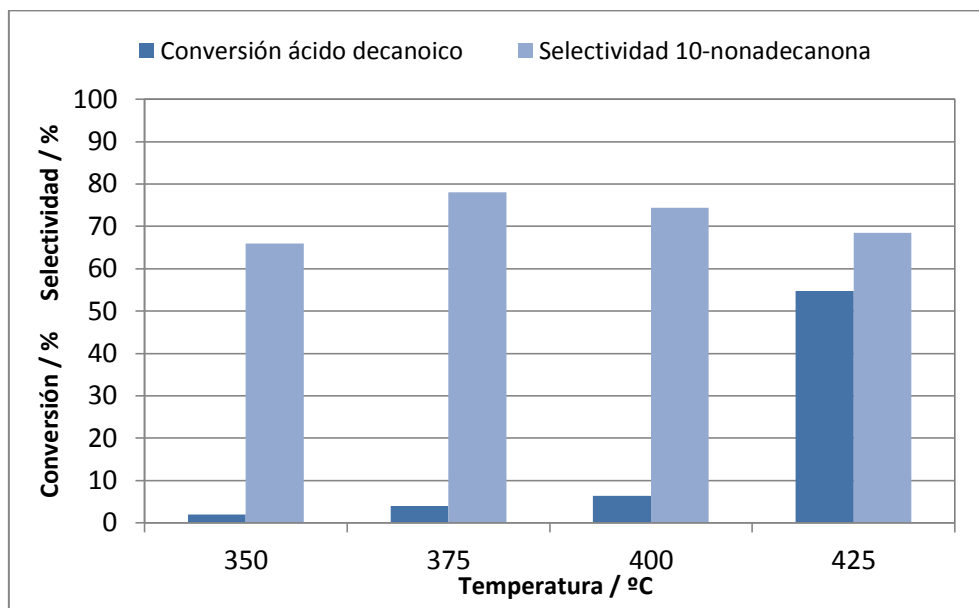


Figura 17. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre  $Al_2O_3$ ,  $WHSV = 3.20 h^{-1}$

Como principales subproductos de la reacción se encuentran una serie de cetonas asimétricas entre las que destaca la 2-undecanona (de aproximadamente un 5% de selectividad a 350 °C hasta el 13% a 425°C), seguida en bastante menor cantidad de la 3-dodecanona, la 4-tridecanona y toda la serie sucesiva hasta la 9-octadecanona. Además de las especies anteriores hay muchos otros subproductos (otros isómeros de la cetona, alcanos y alquenos). Estos subproductos proceden de la 10-nonadecanona que reacciona posteriormente debido a la acidez que posee la alúmina, isomerizando y craqueando la cetona. En la bibliografía<sup>[34]</sup> se reporta la formación de las metil-cetonas (Figura 18). El mecanismo de formación consiste en la transferencia de un  $\gamma$ -hidrógeno y escisión en posición beta 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) probablemente se producen por roturas radicalarias.

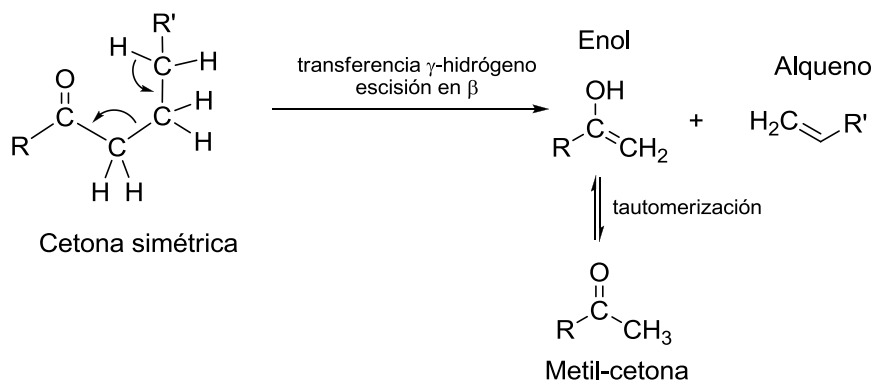


Figura 18. Formación de metil-cetonas a partir de una cetona simétrica

### B. Sílice ( $\text{SiO}_2$ )

La sílice mostró conversiones más elevadas que la alúmina (Figura 19), éstas oscilan entre valores ligeramente superiores al 20% para 350 °C hasta cerca del 70% para 425 °C. La selectividad a la cetona disminuye progresivamente al aumentar la temperatura de reacción al verse favorecidas reacciones secundarias.

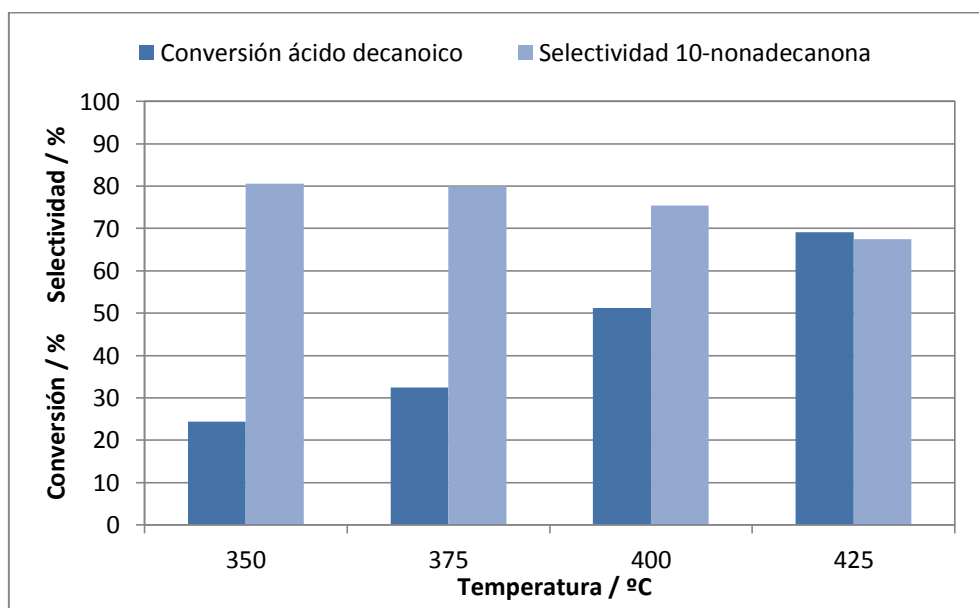


Figura 19. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre  $\text{SiO}_2$ , WHSV =  $3.20 \text{ h}^{-1}$

### C. Pentóxido de diniobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

El catalizador muestra una muy baja actividad en el rango de temperaturas de entre 350 y 425 °C ya que en ningún caso se supera el 20% de conversión (Figura 20). La baja actividad catalítica del óxido podría explicarse a causa de la baja área superficial que muestra el

catalizador ( $0.982 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Al contrario a los casos anteriores, se observa un incremento de la selectividad a la cetona con la temperatura.

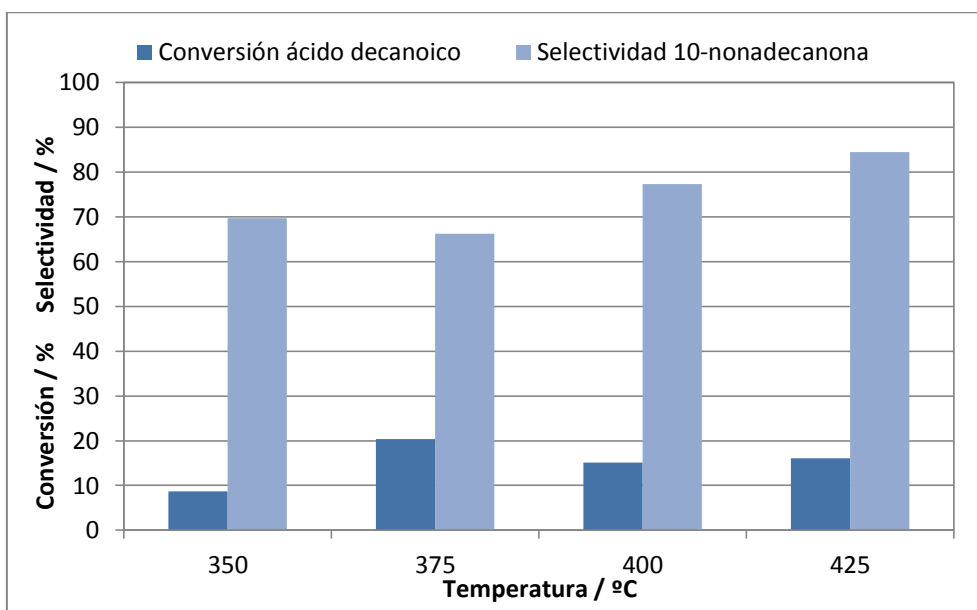


Figura 20. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WHSV} = 3.20 \text{ h}^{-1}$

#### D. Óxido de magnesio (MgO)

Se empleó MgO como catalizador en la reacción de descarboxilación cetónica. Se caracterizó mediante DRX la estructura del MgO (Figura 21). El catalizador mostraba una estructura cúbica con un elevado grado de cristalinidad.

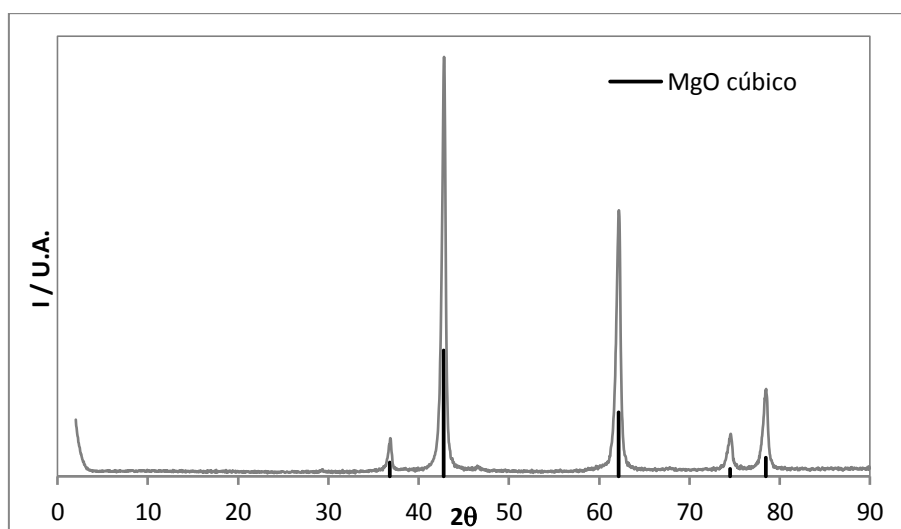


Figura 21. Difractograma de Rayos X del catalizador de MgO

El óxido de magnesio es el catalizador con mayor actividad catalítica de todos los estudiados. Se probó el catalizador a temperaturas 25 °C menores que el resto debido a su mayor actividad. A 325 °C la conversión de ácido es superior al 95% (Figura 22); a 350 °C la conversión era completa, mientras que luego a 375 y 400 °C disminuía. En todos los casos las selectividades fueron mayores del 95%.

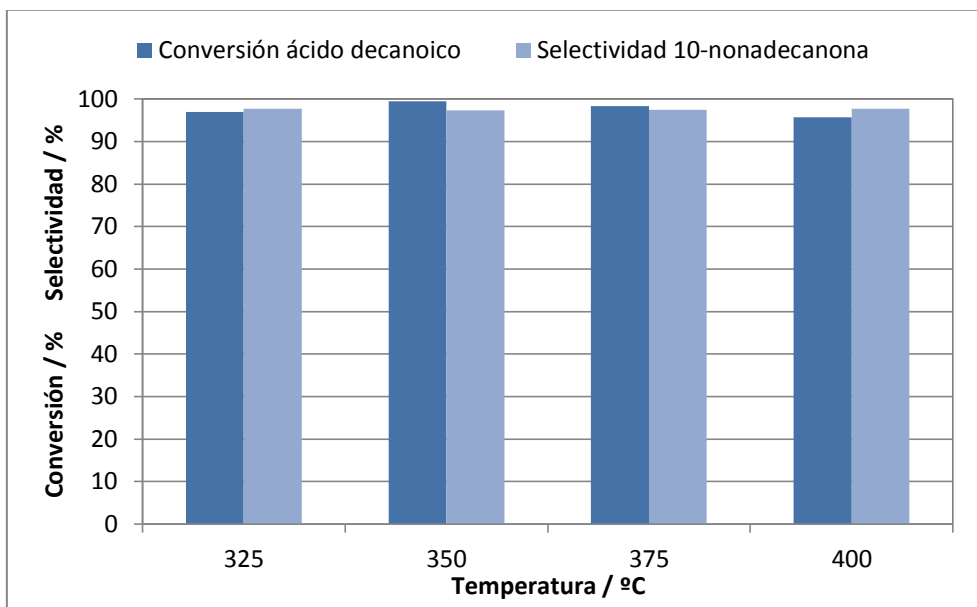


Figura 22. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre MgO, WHSV = 3.20 h<sup>-1</sup>

El hecho de que la conversión a 375 y 400 °C sea inferior a 350 °C en contra de lo que cabría esperar y de lo que ha sucedido con la alúmina y la sílice. El procedimiento por el que se llevaron a cabo estas reacciones fue empezar con la temperatura más baja e ir aumentándola sucesivamente. Esta observación, sumado a que el reactor se taponó durante el experimento, llevó a pensar que el lecho catalítico podría no ser estable.

Para estudiar la estabilidad del lecho catalítico se pasó ácido decanoico sobre un lecho nuevo a 350 °C ya que la conversión había sido del 100% a esta temperatura y se siguió la conversión y selectividades a lo largo del tiempo (Figura 23). Esta Figura muestra la evolución de la reacción con el tiempo y se observa que la conversión del ácido disminuye hasta el 50% a los 450 min. Esto demuestra que el lecho se desactiva con el tiempo, lo que explica que a temperaturas de 375 y 400 °C el catalizador presente menor actividad que a 350 °C, al contrario de lo que cabía esperar y de lo que sucede con el resto de catalizadores. Se debe a que la reacción se realizó de forma secuencial de menor a mayor temperatura y sin cambiar el lecho, de modo que a las últimas temperaturas ya se notaban los efectos de la desactivación del lecho catalítico con lo que la conversión se veía reducida.

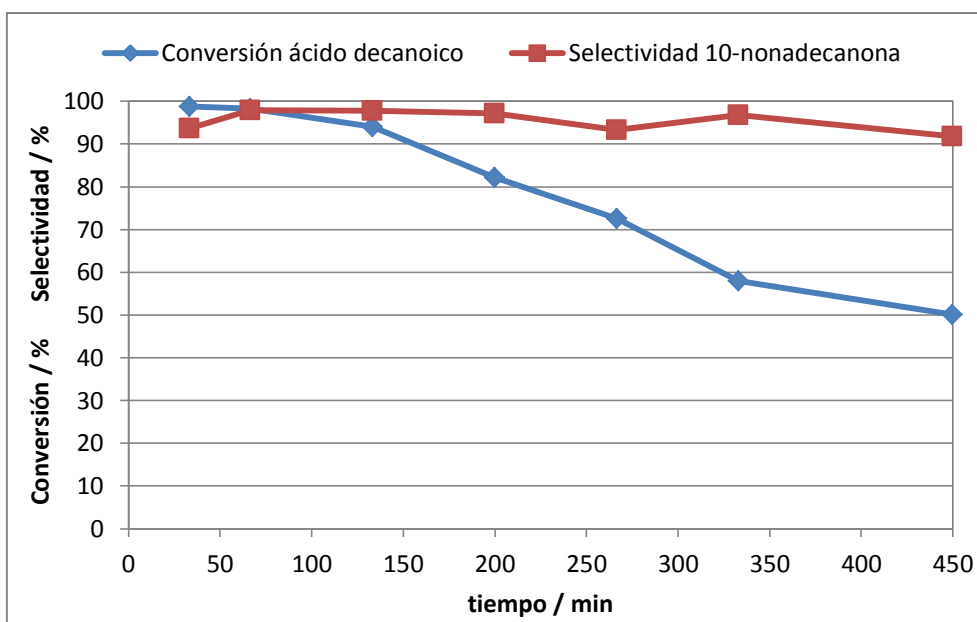


Figura 23. Evolución con el tiempo de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre MgO a 350 °C, WHSV = 3.20 h<sup>-1</sup>

Al final del experimento en el que se evalúa la estabilidad del catalizador el lecho estaba colapsado, se había perdido la morfología de los pellets y se habían transformado en un solo bloque. Además las muestras de producto recogido mostraban cierta coloración amarilla (el ácido decanoico y la cetona son blancos) que indicaba la presencia de algún contaminante. Se analizaron las muestras por ICP y se detectó la presencia de Mg<sup>+</sup> proveniente del lecho catalítico. Se cuantificó la cantidad de MgO presente en las muestras recogidas en aproximadamente 0.5 g a lo largo de los 450 min de reacción. Este valor coincidía con la pérdida de masa del lecho catalítico determinado después de una calcinación para eliminar cualquier resto orgánico. Así se puede concluir que la pérdida de actividad del catalizador se debe al lixiviado del óxido de metal y el colapso del lecho catalítico.

El MgO, como el resto de los óxidos de metales alcalinotérreos son óxidos básicos, relativamente solubles en agua y reaccionan con los ácidos. Por un lado el alimento es un ácido orgánico débil (pKa = 4.84) y que por tanto puede neutralizar al óxido formando dímeros de ácido y un catión de magnesio. Por el otro se forma agua como producto de la reacción que sumado a las elevadas temperaturas (325 a 400 °C) disuelve el MgO (sucede como en el *steaming* en zeolitas). Todo ello lleva al lixiviado del MgO.

### E. Óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>)

El óxido de cerio es un catalizador empleado para la descarboxilación.<sup>[30,31]</sup> En la Figura 24 se muestra el DRX del catalizador usado en los experimentos. El CeO<sub>2</sub> poseía estructura cúbica con una gran cristalinidad.

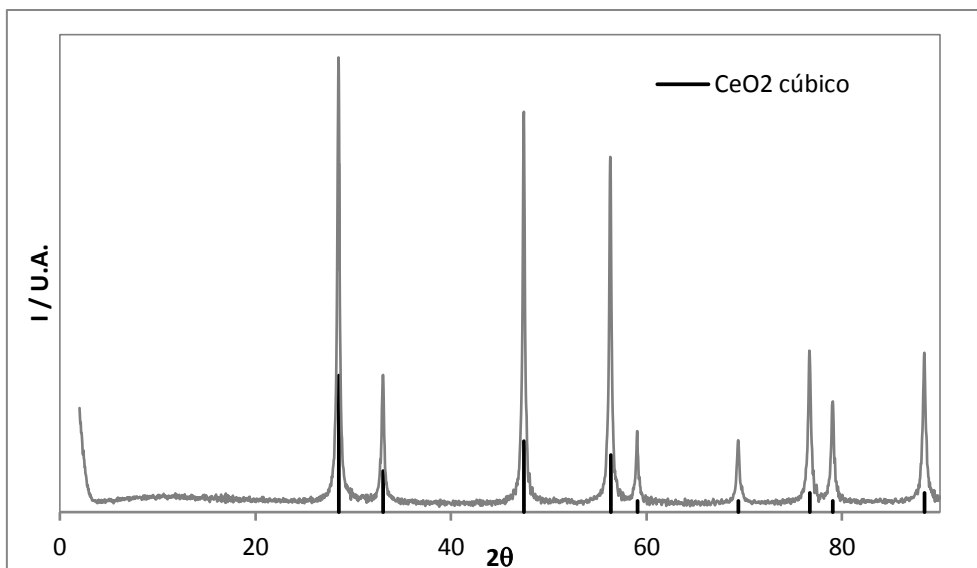


Figura 24. Difractograma de Rayos X del catalizador de  $\text{CeO}_2$

En el presente caso el  $\text{CeO}_2$  muestra una baja conversión a 350 y 375 °C de entre un 15 y 20% de conversión (Figura 25). A 400 °C la conversión aumenta hasta el 70% y a los 425 °C es completa. La selectividad a la cetona aumenta de un poco más del 85% a los 350 °C al 95% a los 400 °C. Para este catalizador se comprobó que era estable haciendo pasar reactivo durante 600 min sin que se viese afectada ni la conversión ni las selectividades.

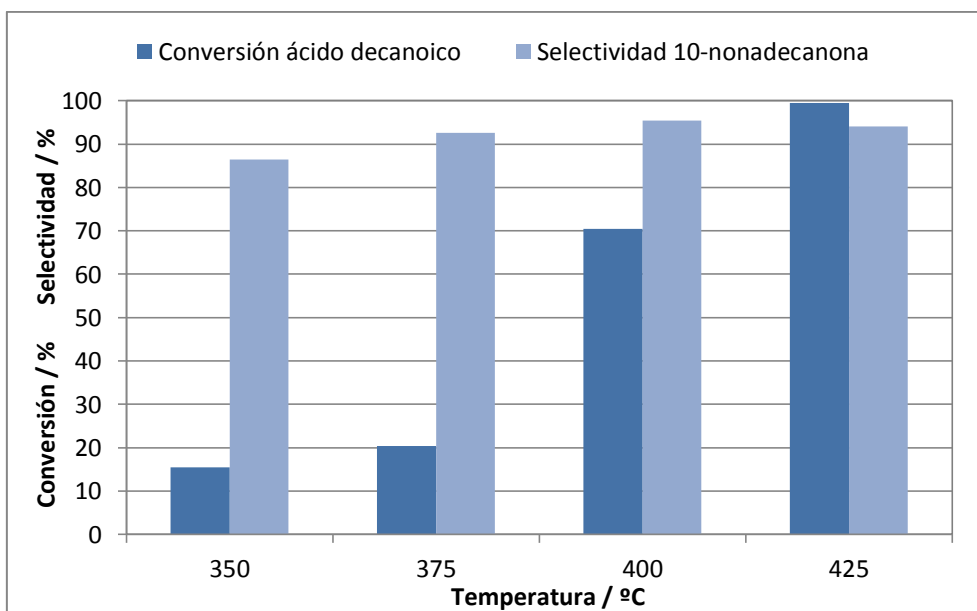


Figura 25. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WHSV} = 3.20 \text{ h}^{-1}$

### F. Óxido mixto de cerio y circonio ( $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ )

El óxido mixto de cerio y circonio aparece en la bibliografía<sup>[18]</sup> como catalizador de la descarboxilación cetónica por lo que se decidió probarlo. El catalizador sintetizado se caracterizó mediante DRX (Figura 26). El difractograma es muy similar al que aparece en la referencia<sup>[33]</sup>, coincide en gran medida con la estructura de  $CeO_2$  cúbico, pero también aparecen picos que coinciden con el  $ZrO_2$  de estructura tetragonal. Es por ello que el sólido es una mezcla de varios tipos de estructuras cristalinas formadas por una mezcla de óxido mixto de cerio y circonio con la estructura del  $CeO_2$  (parte del  $Zr^{4+}$  substituye al  $Ce^{4+}$  en la estructura) cuyo difractograma coincide con el del  $CeO_2$  cúbico y también hay cristales de estructura tetragonal.<sup>[33]</sup>

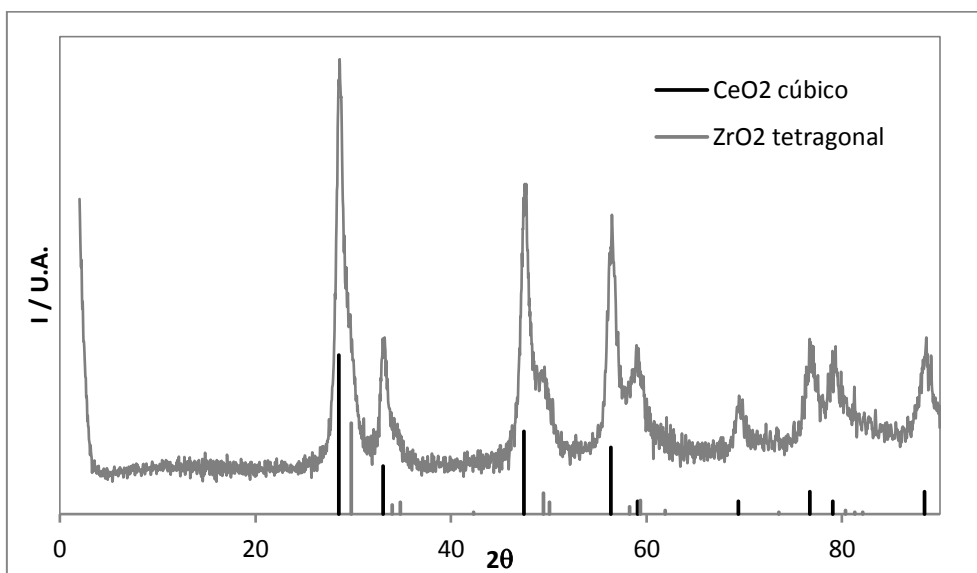


Figura 26. Difractograma de Rayos X del catalizador de  $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$

El catalizador a 350 °C mostraba una conversión que rondaba el 35%, a 375 °C, aumentó a casi el 70% y a 400 °C era del 100% (Figura 27). Estos resultados obtenidos son bastante similares a los reportados en la literatura<sup>[18]</sup> (a 420 °C obtenían un 99% de conversión y selectividad del 90%). Por otro lado, la conversión obtenida con este catalizador es mejor que la del  $CeO_2$  mientras que las selectividades fueron muy similares en ambos casos, por ello la incorporación de circonio resulta positiva. Se comprobó que el catalizador era estable y no presentaba variaciones en la conversión y selectividad durante 600 min de reacción.

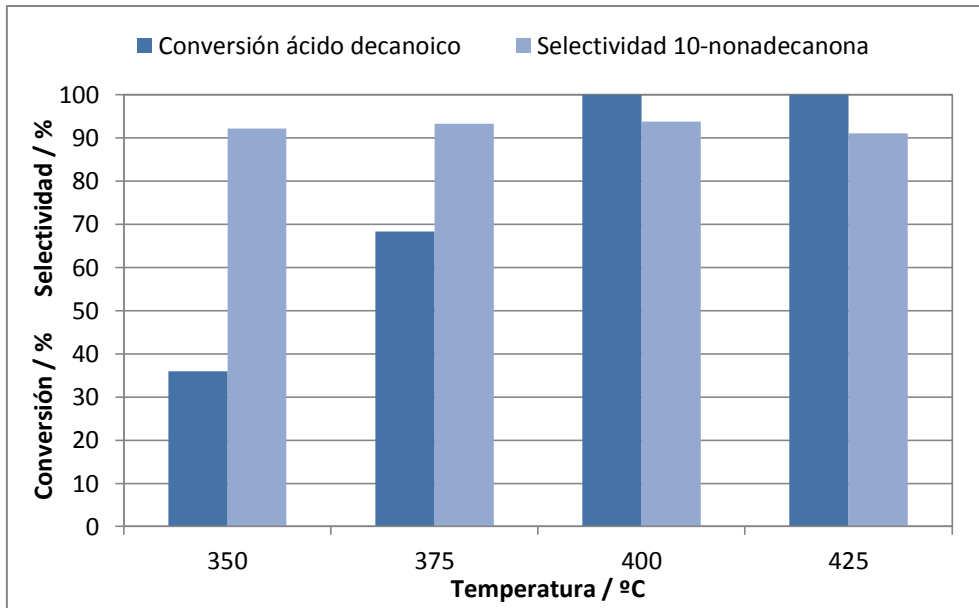


Figura 27. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre  $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ , WHSV =  $3.20 \text{ h}^{-1}$

### G. Óxido de zirconio monoclinico ( $ZrO_2$ )

El dióxido de zirconio es otro catalizador muy extendido en la bibliografía para la descarboxilación cetónica<sup>[35,31,36]</sup> mostrando muy buena actividad.

Se caracterizó el catalizador de  $ZrO_2$  utilizado en los experimentos mediante DRX (Figura 28). El difractograma obtenido coincidía en gran medida con  $ZrO_2$  de estructura monoclinica.

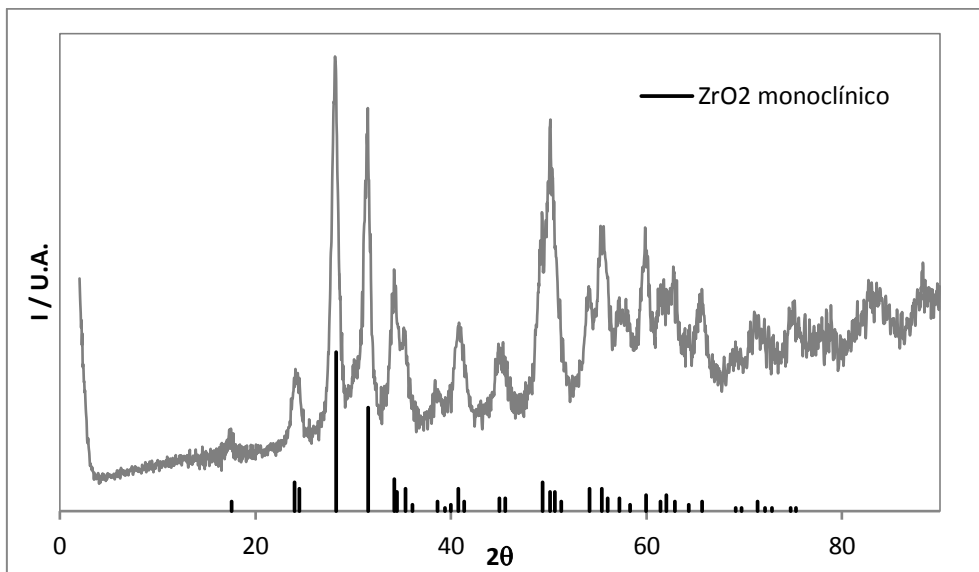


Figura 28. Difractograma de Rayos X del catalizador de  $ZrO_2$



Los resultados del catalizador de  $ZrO_2$  mostraba a 350 °C una conversión que superaba el 50%, a 375 °C era superior al 90% y a 400 °C la conversión era del 100% (Figura 29). Las selectividades también fueron muy altas y siempre mayores al 90% en el intervalo de temperaturas estudiado. Comparando los resultados con los del  $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$  (Figura 27) a la temperatura de 350 °C la conversión es más alta con el óxido de zirconio puro con una selectividad muy parecida. A 375°C la conversión con el óxido de zirconio es 20 puntos porcentuales mejor que la del óxido mixto de zirconio y cerio. Para las temperaturas altas de 400 y 425 °C los resultados fueron muy similares. Se puede concluir que el óxido de zirconio tiene una actividad catalítica muy alta y la incorporación de un 50% de cerio no mejora la actividad sino al contrario.

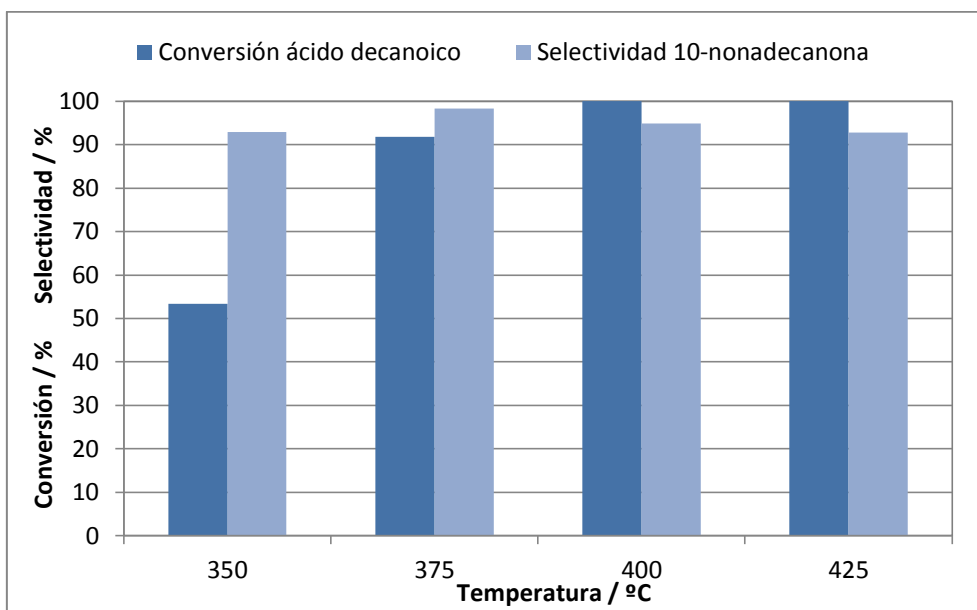


Figura 29. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre  $ZrO_2$ ,  $WHSV = 3.20 h^{-1}$

Debido a los resultados interesantes que obtenidos con el óxido de zirconio se estudió su estabilidad con el paso del tiempo a 400 °C, estableciendo como objetivo pasar 100 mL de reactivo por gramo de catalizador lo que equivale a casi 1800 min (30 horas) de reacción. En la Figura 30 se presentan la conversión y la selectividad mostradas durante este tiempo. Como se puede ver no hay desactivación y la selectividad a la cetona tampoco empeora a lo largo del tiempo, al contrario, parece que hay un ligero aumento conforme transcurre la reacción.

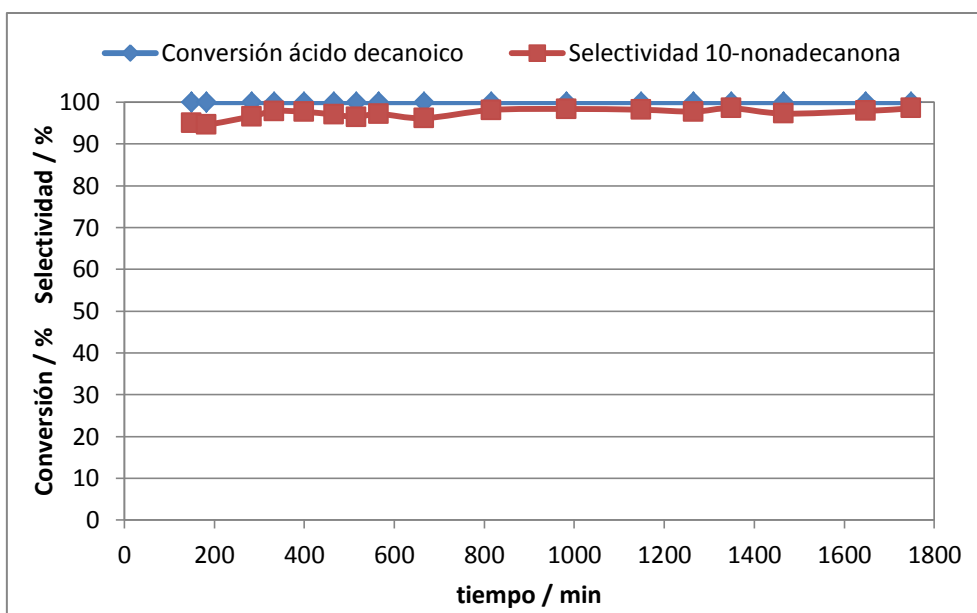


Figura 30. Evolución con el tiempo de la descarboxilación cetónica del ácido decanoico sobre  $ZrO_2$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $WHSV = 3.20\text{ h}^{-1}$

En resumen, el  $ZrO_2$  mostró los mejores resultados de los siete materiales probados en la descarboxilación cetónica con el ácido decanoico. Su comportamiento era mejor que el  $CeO_2$  y ligeramente superior al de  $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ . Sin embargo,  $MgO$  que era más activo como catalizador que el  $ZrO_2$  pero el lecho catalítico no resultaba estable con el tiempo. Por ello se eligió el  $ZrO_2$  como catalizador para las siguientes etapas del estudio.

#### 4.1.2 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE DIVERSOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS USANDO $ZrO_2$ COMO CATALIZADOR

Como se ha mostrado en el apartado anterior, la reacción de descarboxilación cetónica del ácido decanoico se puede llevar a cabo utilizando  $ZrO_2$  monoclinico con buenos rendimientos. En este apartado del trabajo se estudió la influencia de la longitud de la cadena del ácido carboxílico en la reacción. Para este apartado se utilizaron tres ácidos diferentes: el ácido acético, el pentanoico y el esteárico con 2, 5 y 18 carbonos en la molécula respectivamente. Todos estos ácidos son derivados de la biomasa, por lo resultan muy interesante su estudio ya que proceden de fuentes renovables.

##### A. Ácido pentanoico

La descarboxilación cetónica del ácido pentanoico (ácido valérico) es una reacción de mucho interés ya que forma parte del conjunto de reacciones para obtener combustibles líquidos a partir de hexosas tal y como se ha visto. En el primer paso de esta secuencia dos moléculas de

ácido pentanoico reaccionan para dar una molécula con nueve átomos de carbono en la cadena, la 5-nonanona (Figura 31).

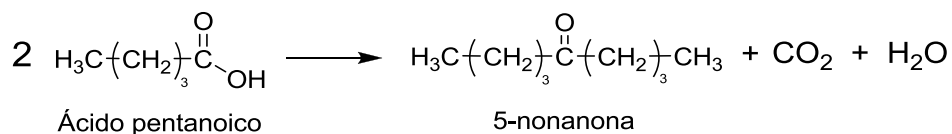


Figura 31. Descarboxilación cetónica del ácido pentanoico

Con este sustrato la conversión del ácido es superior al 80% a 350 °C y aumenta conforme sube la temperatura hasta que a 400 °C. A esta temperatura la conversión es completa. La selectividad a la 5-nonanona ronda el 90%, tiene un máximo de 95% a 375° se reduce ligeramente a temperaturas más altas.

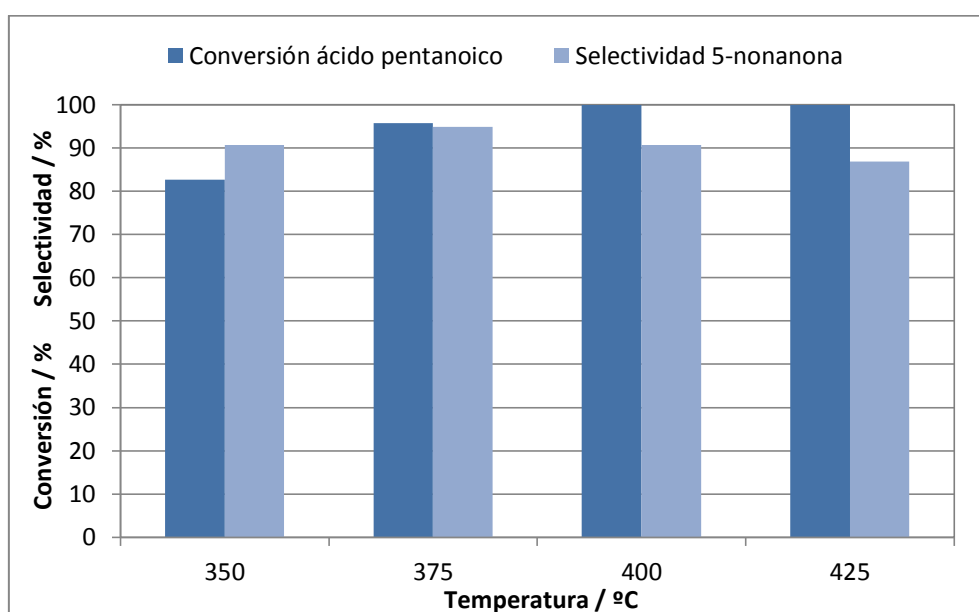


Figura 32. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido pentanoico sobre  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WHSV} = 3.38 \text{ h}^{-1}$

Se estudió la influencia que tiene la WHSV en esta reacción a 400 °C (Figura 33). Se observó que la para valores inferiores  $6.76 \text{ h}^{-1}$  la conversión del ácido es total, mientras que para  $13.52 \text{ h}^{-1}$  la conversión se reduce hasta valores ligeramente superiores al 70%. La selectividad a la 5-nonanona es independiente del valor de WHSV y asciende al 95%. Este valor es superior al 90% que se había obtenido en el estudio de temperaturas. Será interesante determinar puntos intermedios entre los valores de WHSV comprendidos entre el  $6.76$  y el  $13.52 \text{ h}^{-1}$  para determinar el valor de la WHSV más exacto a partir de la cual empieza su descenso.

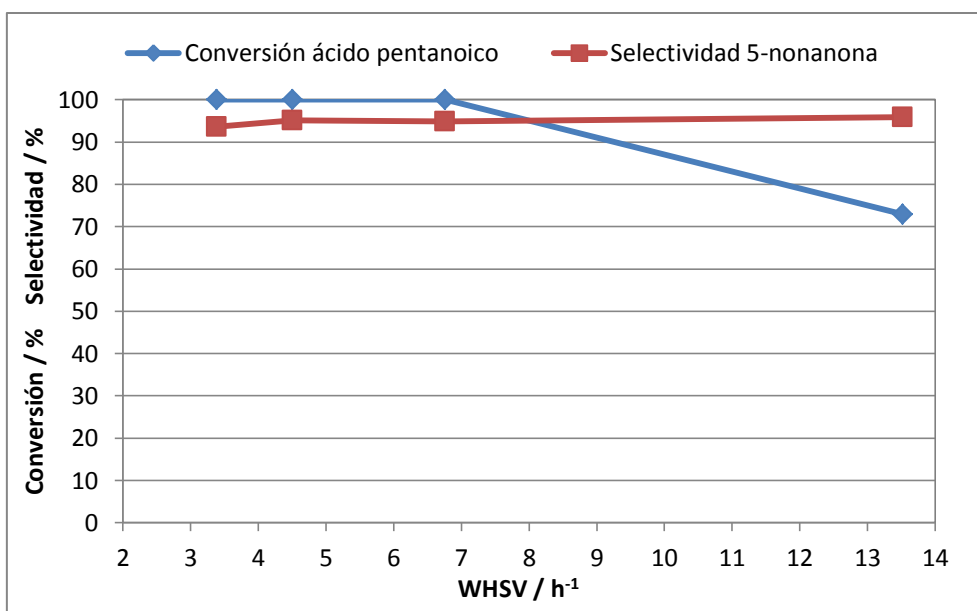


Figura 33. Influencia del WHSV en la conversión del ácido pentanoico y la selectividad a la 5-nonanona sobre  $ZrO_2$  a  $400^\circ C$

Como ya se ha comentado, la descarboxilación de ácido pentanoico es muy interesante porque de esta manera se puede obtener biocombustibles líquidos a partir de biomasa. Para que un catalizador resulte interesante para una aplicación industrial debe ser estable y no perder actividad con el tiempo. En el apartado anterior el  $ZrO_2$  ya había demostrado ser estable como mínimo hasta unas 30 horas con el ácido decanoico como sustrato y a con una WHSV de  $3.20 \text{ h}^{-1}$ . El siguiente paso fue estudiar la estabilidad del catalizador también con el ácido pentanoico. En este caso el procedimiento fue ligeramente diferente respecto al ácido decanoico y se empleó una WHSV mayor ya que se ha visto antes que con una WHSV más alto se puede conseguir aún conversión completa y el ahorro de tiempo también es ventajoso en una aplicación industrial. En el caso del ácido decanoico el objetivo fue de pasar 100 mL (93.9 g) de reactivo por gramo de catalizador ya que es el valor a partir del que el proceso resulta interesante industrialmente. Con el ácido pentanoico se utilizó el mayor valor de WHSV ( $6.76 \text{ h}^{-1}$ , equivalente a  $7.2 \text{ mL g}_{\text{cata}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) para el cual se conseguía conversión total. Al seguir la evolución de la conversión y de la selectividad a la cetona (Figura 34) se observó que al principio de la reacción la conversión es completa, pero muy pronto, con 25 g de ácido pasado, disminuye primero hasta el 95% y permanece estable durante un cierto tiempo. Luego vuelve a disminuir hasta el 90% y este valor se mantiene hasta el final de la reacción. Respecto a la selectividad a la 5-nonanona muestra un ligero aumento de la selectividad al principio de la reacción y después se mantiene en el 95% (Figura 34).

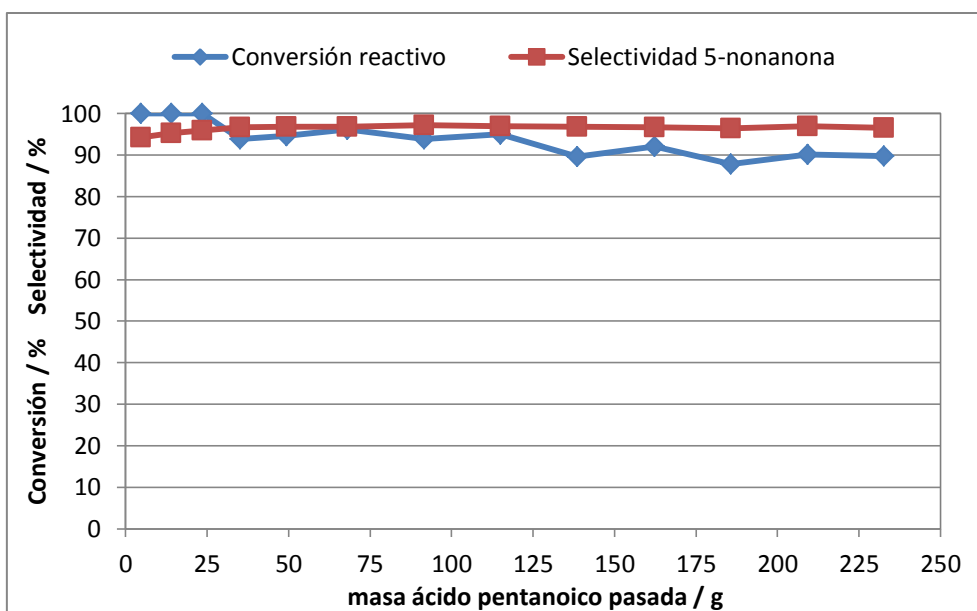


Figura 34. Evolución de la descarboxilación cetónica del ácido pentanoico sobre  $ZrO_2$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $WHSV = 6.76\text{ h}^{-1}$

### B. Ácido acético

El siguiente sustrato que se utilizó fue el ácido acético, que forma acetona, dióxido de carbono y una molécula de agua (Figura 35).

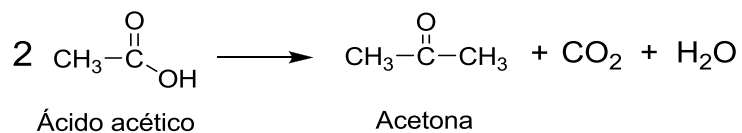


Figura 35. Descarboxilación cetónica del ácido acético

La reacción transcurre con conversiones mayores del 80% a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y del 100% a partir de  $375\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 36), unos valores de conversión mayor que en el caso del decanoico y el pentanoico a esa temperatura (Figura 29 y Figura 32 respectivamente). La selectividad mostrada a la acetona en esta reacción es elevada a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $375\text{ }^\circ\text{C}$  con valores por encima del 95%, pero cae significativamente a mayores temperaturas (Figura 36).

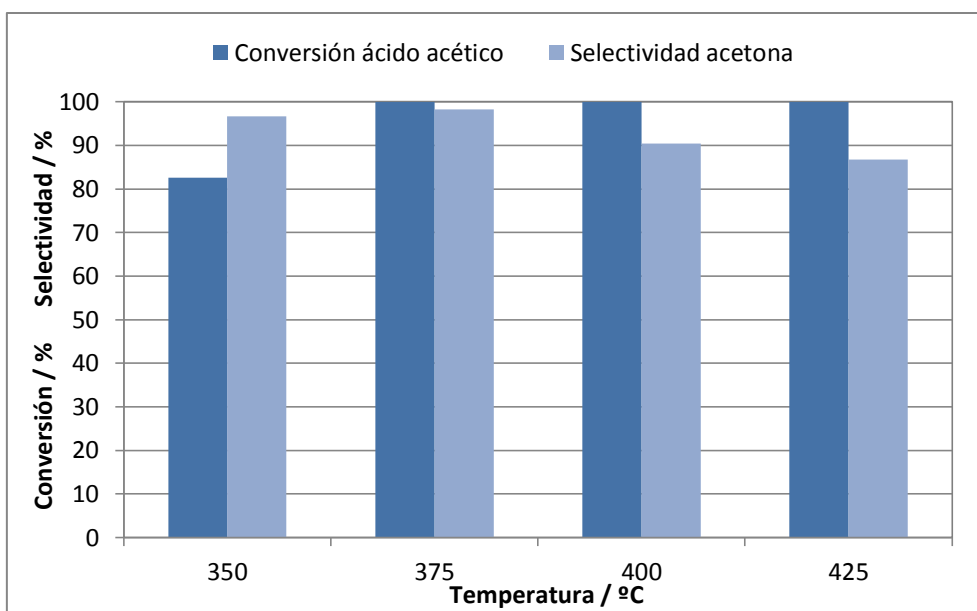


Figura 36. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido acético sobre  $ZrO_2$ , WHSV =  $3.78 \text{ h}^{-1}$

La disminución significativa de selectividad a la acetona para 400 y 425 °C se debe a que la acetona sufre una serie de reacciones consecutivas. El mayor subproducto observado es la metil-isobutenil-cetona (u óxido de mesitilo; Figura 37). Es el producto de condensación aldólica de la acetona que ocurre generalmente en un catalizador básico. Otros subproductos formados también por condensación son el 1,3,5-trimetilbenceno y la isoforona (Figura 37). La formación de estos subproductos sugiere que las condensaciones aldólicas están favorecidas al aumentar la temperatura a 400 °C sobre el óxido de zirconio.

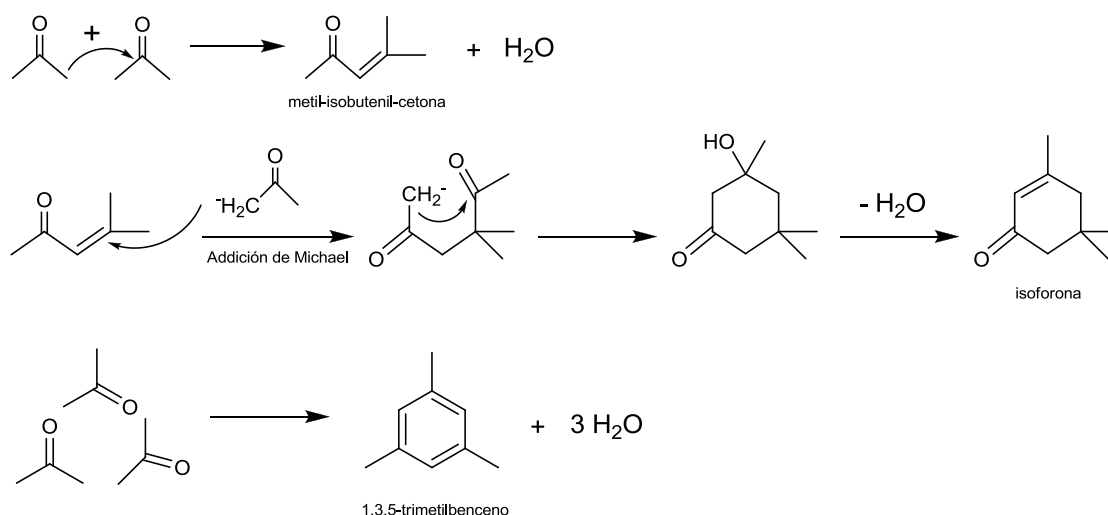


Figura 37. Formación de los subproductos a partir de la acetona

Se evaluó la conversión del ácido acético y selectividad a la cetona con el paso del tiempo (Figura 38). La reacción se llevó a cabo a 400 °C en lugar de a 375 °C aunque a esta temperatura también había conversión completa. Se eligieron los 400 °C para mantener las mismas condiciones que en los experimentos con los otros tipos de ácidos carboxílicos. Se realizó el experimento con un valor de WHSV = 7.56 h<sup>-1</sup> (7.2 mL g<sup>-1</sup> cata h<sup>-1</sup>) y se pasó 100 mL de ácido acético por gramo de catalizador. La conversión fue del 100% durante el tiempo de reacción (Figura 38) y la selectividad se mantuvo estable por encima del 90%.

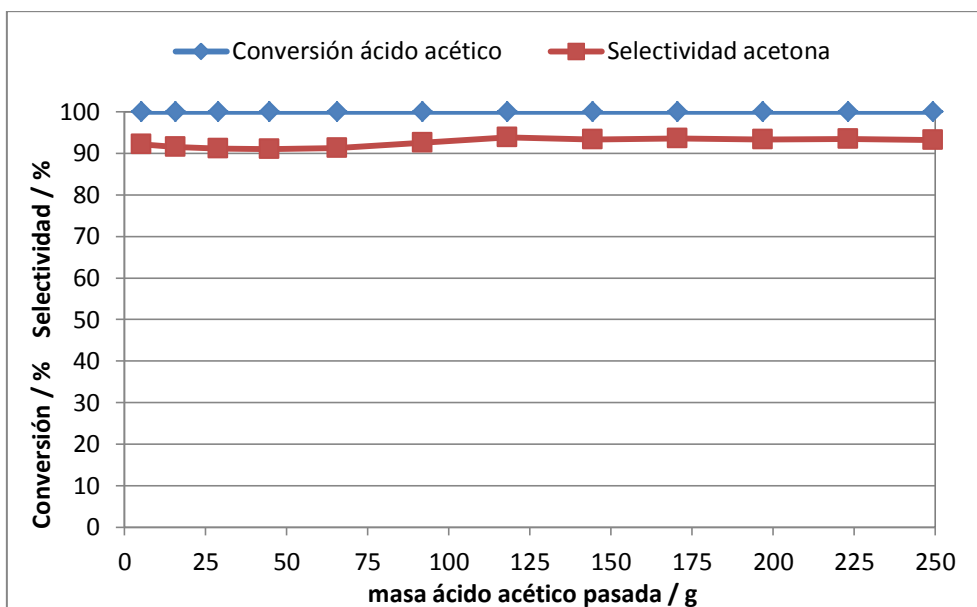


Figura 38. Evolución de la descarboxilación cetónica del ácido acético sobre ZrO<sub>2</sub> a 400 °C, WHSV = 7.56 h<sup>-1</sup>

### C. Ácido esteárico

El ácido esteárico (ácido octadecanoico) es un ácido carboxílico con una cadena larga, de dieciocho átomos de carbono. En la reacción de descarboxilación cetónica que se produce 18-pentatriacontanona junto con el dióxido de carbono y agua (Figura 39).

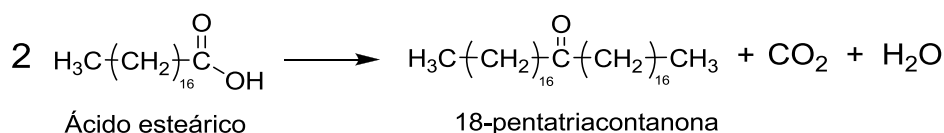


Figura 39. Descarboxilación cetónica del ácido esteárico

Debido a que la temperatura de vaporización del ácido es considerablemente elevada (383 °C) sólo se estudió la reacción a 400 y 425 °C para asegurar que el sustrato estuviera en el estado gaseoso. A 400 y 425 °C la conversión del ácido esteárico es completa como ha sucedido con el resto de ácidos carboxílicos (Figura 40). A 400 °C la selectividad a la cetona está por encima del 90%, pero al incrementar la temperatura a 425 °C cae hasta casi el 80%.

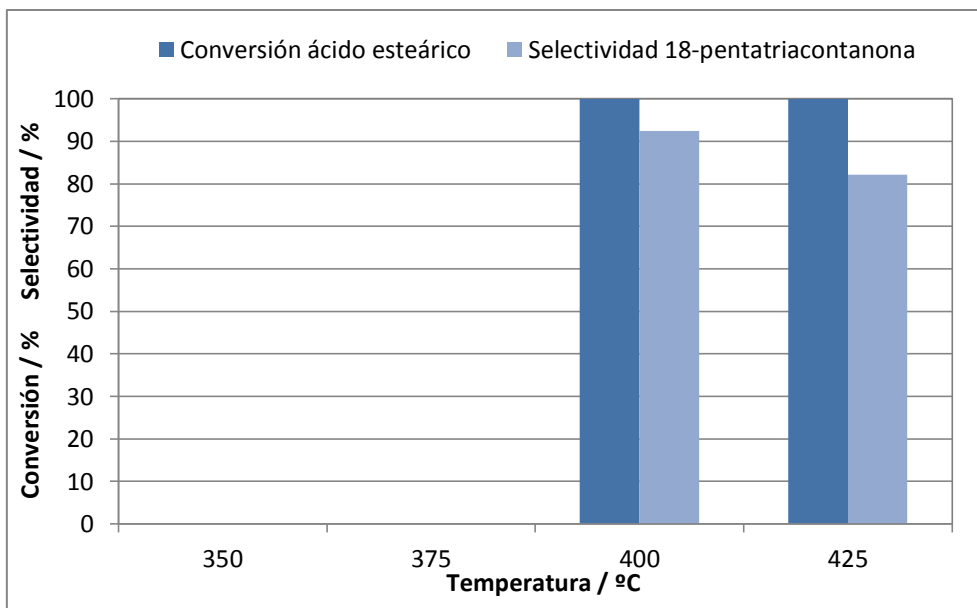


Figura 40. Resultados de la descarboxilación cetónica del ácido esteárico sobre  $ZrO_2$ ,  $WHSV = 3.05 h^{-1}$

Se analizó la evolución de la conversión y selectividad a la cetona con el paso de reactivo como en el resto de ácidos carboxílicos. Las condiciones fueron las mismas que en los casos anteriores, usando una  $WHSV$  de  $6.10 h^{-1}$  ( $7.2 mL g^{-1} h^{-1}$  a  $80 °C$ ). Los resultados indican que la conversión se mantiene prácticamente completa y la selectividad al principio ronda el 95% para los primeros 30 g de sustrato pero luego desciende ligeramente hasta estabilizarse en un valor cercano al 85% en el que se mantiene constante. En este caso hay que resaltar la dificultad del análisis de la cetona por cromatografía de gases *on column* y las dificultades para disolver las muestras que pueden haber incrementado el error experimental.

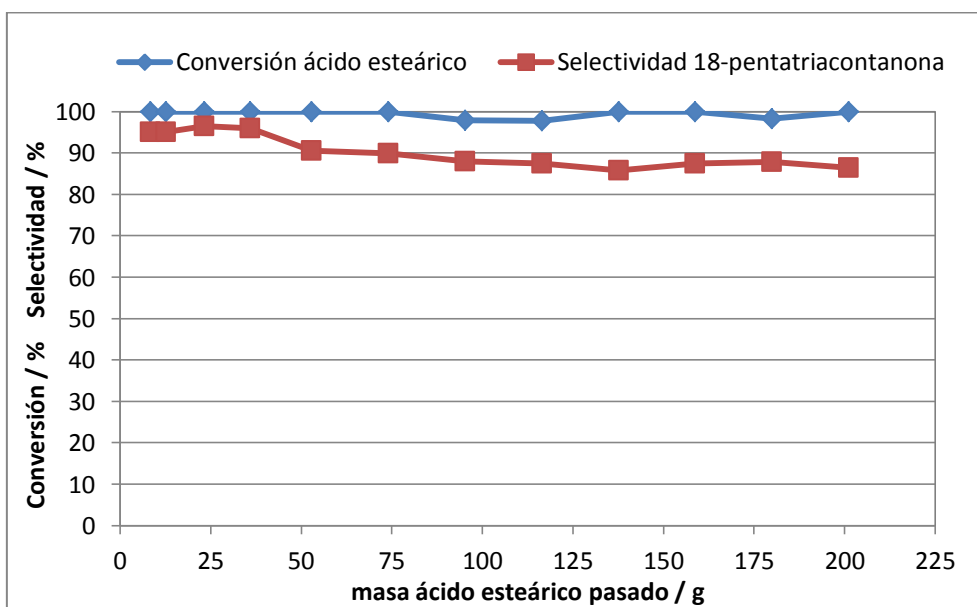


Figura 41. Evolución de la descarboxilación cetónica del ácido esteárico sobre  $ZrO_2$  a  $400 °C$ ,  $WHSV = 6.10 h^{-1}$



En resumen, de los resultados anteriores se puede concluir que la reacción de descarboxilación cetónica sobre  $ZrO_2$  sucede en un amplio rango de ácidos carboxílicos, con longitudes de cadena muy variadas y números de átomos de carbonos totales comprendidos entre los 2 y 18 carbonos. En todos los caso la conversión del ácido carboxílico era completa a temperaturas de 400 °C o mayores. La conversión para los diferentes ácidos es función de la temperatura y de la longitud de la cadena obteniéndose valores más altos cuando más corto es la cadena del ácido. A 350 °C el ácido acético y pentanoico se convierten por encima del 80% mientras que el decanoico no supera el 55%. A 375 °C el acético ya alcanza el 100%, el pentanoico ronda el 95% y el decanoico el 90%.

En catalizador de  $ZrO_2$  monoclinico presenta una buena estabilidad con el tiempo. Usando como sustrato ácido acético, decanoico y esteárico no se aprecia una variación de la conversión con el tiempo al pasar 100 mL de reactivo por gramo de catalizador. La excepción la marca el ácido pentanoico que sí muestra un ligero descenso en la conversión y pasa de la conversión total al inicio de la reacción al 90% al final. Las selectividades a las cetonas usando como sustrato ácido acético, decanoico y pentanoico es muy buena (superior al 90%) y no disminuye con el transcurso de la reacción. En el caso del ácido esteárico, hay un descenso de la selectividad a la cetona con el tiempo, pasando aproximadamente del 95% al 85%, pero luego manteniéndose estable en este último valor.

Se han calculado las economías atómicas para cada reacción de descarboxilación cetónica, ya que es importante conocer en cada caso qué cantidad de reactivo está en el producto final (cetona). Los valores de economías atómicas muestran una clara correlación con la longitud de cadena del ácido de partida (Tabla 7). Como siempre se generan la misma cantidad de  $CO_2$  y de agua (un molécula de cada) por cada dos moléculas de ácido, independientemente de la longitud de su cadena. Por ello, la economías atómicas se ve favorecida cuanto más larga sea la cadena. En el caso del ácido acético a acetona, está por debajo del 50%, mientras que con el del ácido esteárico a 18-pentatriacontanona está mucho más favorecida y es de casi el 90%.

Tabla 7. Economía atómica de la descarboxilación cetónica usando diferentes sustratos

Reacción	EA decarbox. cetónica [%]
Acético a acetona	48.4
Pentanoico a 5-nonanona	69.6
Decanoico a 10-nonadecanona	82.0
Esteárico a 18-pentatriacontanona	89.1

## 4.2 HIDRODESOXIGENACIÓN

El siguiente paso en la conversión de biomasa a carburantes fue estudiar la hidrodeshidrogenación de la cetona obtenida por descarboxilación cetónica hasta el correspondiente alcano. La hidrodeshidrogenación consiste en una serie de tres reacciones, hidrogenación de la cetona, deshidratación del alcohol e hidrogenación del alqueno, que pueden transcurrir en cascada sobre un catalizador multifuncional (Figura 42).

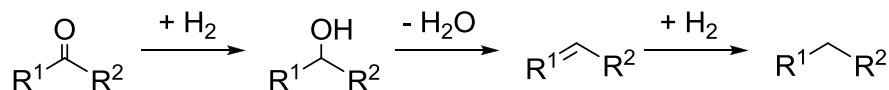
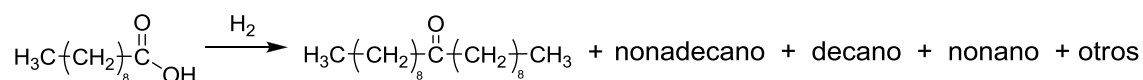


Figura 42. Hidrodeshidrogenación de cetonas

Esta hidrodeshidrogenación se lleva a cabo sobre un catalizador heterogéneo de metal noble soportado sobre un soporte (óxido de metal o carbón activo).<sup>[32,37]</sup>

Previamente a este estudio se planteó la posibilidad de realizar la reacción de descarboxilación cetónica y de hidrodeshidrogenación sobre un mismo catalizador bifuncional de metal soportado sobre un óxido. Se pasó ácido decanoico sobre un lecho de Pt(3%)/ZrO<sub>2</sub>, con tal de que sobre el ZrO<sub>2</sub> se produjera la reacción de descarboxilación cetónica generándose la 10-nonadecanona y luego el Pt hidrodeshidrogenara la cetona a nonadecano. Los resultados del experimento a 400°C, 5 bar, 2.5 g de catalizador, WHLV=3.20 h<sup>-1</sup> y caudal de hidrógeno de 470 mL/min se muestran a continuación (Figura 43).



Conversión: 99.7%

Selectividades [%] <0.1 <0.1 11.2 80.6 8.1

Figura 43. Descarboxilación cetónica y hidrodeshidrogenación de ácido decanoico sobre Pt(3%)/ZrO<sub>2</sub>

Los resultados anteriores no fueron los esperados, la reacción de descarboxilación cetónica del ácido no se producía de forma significativa, la cantidad de 10-nonadecanona obtenida fue muy baja y la de nonadecano (producto de hidrogenación de la cetona) también. Sí se daban otras reacciones paralelas no deseadas sobre los centros metálicos produciéndose nonano y decano. Estos productos se producía posiblemente vía descarboxilación, hidrodeshidrogenación e hidrogenación del ácido decanoico (Figura 44).<sup>[38]</sup>

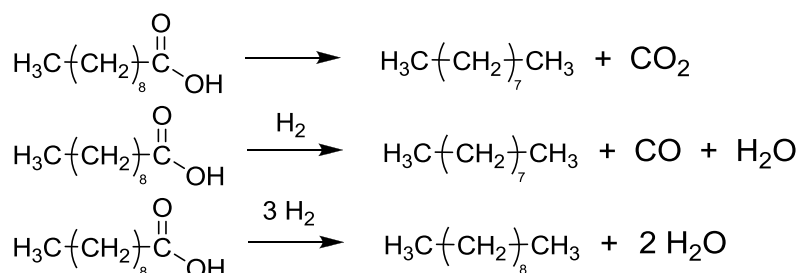


Figura 44. Reacciones de descarboxilación, hidrodesoxigenación e hidrogenación del ácido decanoico

Se demostró que con el catalizador bifuncional Pt(3%)/ZrO<sub>2</sub> no se encadenan la reacción de descarboxilación cetónica y de hidrodesoxigenación sobre un mismo catalizador en las condiciones anteriormente mencionadas.

Como las condiciones de las reacciones de descarboxilación cetónica y la de hidrodesoxigenación son muy similares y como ya se tenía cierta experiencia en la hidrodesoxigenación de compuestos oxigenados (incluyendo las cetonas) se decidió hacer una intensificación del proceso mediante un doble lecho catalítico.

En esta sección se estudió la transformación del ácido pentanoico a nonano. Se eligió el ácido pentanoico porque se puede obtener de celulosa y hexosas para ser transformado en un combustible líquido (nonano) apto para el transporte. Se diseñó un proceso con doble lecho catalítico con la intención de la intensificación del proceso. El primer lecho de ZrO<sub>2</sub> tiene la función de producir la cetona (5-nonanona). A continuación el producto formado en el primer lecho pasa a un segundo lecho de catalizador heterogéneo con un metal noble soportado sobre un óxido metálico o carbón activo para hidrodesoxigenar la cetona a nonano que es el producto final deseado.<sup>[32,37]</sup>

La reacción se llevó a cabo en las siguientes condiciones:

**Caudal de hidrógeno:** 470 NmL/min

**Caudal de reactivo:** 0.15 mL/min

**Cantidad de catalizador:** 2.50 g de ZrO<sub>2</sub> en la entrada del reactor y a continuación 1.5 g de catalizador con un 2% en peso de metal soportado.

La temperatura de reacción fue de 400 °C. A esta temperatura de reacción la descarboxilación cetónica sobre ZrO<sub>2</sub> muestra buenos resultados. Por otro lado la hidrodesoxigenación también transcurre a esas temperaturas como se ha reportado en la literatura empleando otros materiales catalíticos y ácidos.<sup>[32]</sup>

La hidrogenación se lleva a cabo a una presión de hidrógeno de 40 bar ya que las hidrogenaciones se ven favorecidas al trabajar a presión (aumenta la concentración de hidrógeno y se favorece la adsorción sobre los centros activos). Además se supone que la descarboxilación cetónica no se ve afectada por el aumento de presión durante la reacción. Por ello, como *a priori* es probable que los dos lechos catalíticos sean activos en las mismas condiciones de temperatura y presión se pretende encadenar las reacciones sucesivas en un mismo reactor y trabajar con ambos lechos en serie.

En general, en los experimentos se utilizó un caudal de ácido pentanoico de 0.15 mL/min. El valor de la WHSV de la reacción en cascada depende de la masa de catalizador a la que se quiere referir. Se puede adoptar entre tres valores diferentes en función de que si se refiere al lecho de óxido de zirconio (2.50 g), al catalizador con metal soportado (1.50 g) o a la suma de los dos (4.00 g). Para la conversión del ácido pentanoico en nonano se definió el valor de WHSV empleando la masa del catalizador con metal soportado ( $\text{WHSV} = \text{caudal m\acute{a}sico de pentanoico [g/h]/1.50 g}$ ). En cualquier caso es f\acutildeamente transformable a las otras dos opciones multiplicando el valor de la WHSV por la masa del catalizador con metal y dividir por el de  $\text{ZrO}_2$  o por la suma de la masa de los dos lechos.

A continuaci3n se describen los resultados obtenidos al estudiar diferentes catalizadores de hidrogenodesoxigenaci3n como el Pt/SiO<sub>2</sub>, el Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Pt/C.

#### *A. ZrO<sub>2</sub> + 2%Pt/SiO<sub>2</sub>*

En primer lugar se prob3 el 2%Pt/SiO<sub>2</sub> como catalizador multifuncional de hidrogenodesoxigenaci3n. En las condiciones de reacci3n empleadas la conversi3n del pentanoico fue completa y se observ3 diferentes productos (Figura 45). Aparte del producto final, el nonano, se obtuvo 5-nonanona y 5-nonanol como sub-productos mayoritarios. Estos dos \u00faltimos indican que la hidrogenodesoxigenaci3n no se complet3. En la primera muestra que se tom3 (promedio de los 5 mL primeros o 4.70 g de \u00e1cido pentanoico) la selectividad al nonano era del 50%, mientras que casi un 25% de la mezcla recogida es 5-nonanona que no se hidrogena (Figura 45). El otro casi 25% son otros subproductos de todo tipo que se han formado por transposiciones, fragmentaciones e hidrogenaciones (5-nonanol, productos ramificados, otras cetonas, etc.). Estos resultados indican que el catalizador de hidrogenodesoxigenaci3n no consigue ni hidrogenar la cetona ni deshidrata el alcohol completamente y, adem\u00e1s, induce transposiciones de la cadena y fragmentaciones probablemente por centros \u00e1cidos.

Hay que destacar que se detectaron las dos especies intermedias de la hidrogenodesoxigenaci3n: el alcohol secundario (5-nonanol) y el alqueno (4-noneno) aunque en cantidades peque\u00f1as. Por otro lado, el catalizador no se muestra muy estable ya que pierde su capacidad de hidrogenar r\u00e1pidamente con el tiempo y la selectividad al nonano cae por debajo del 20% al poco tiempo, mientras que la de la 5-nonanona aumenta significativamente hasta el 50% (Figura 45). La selectividad al 5-nonanol tambi\u00e9n aumenta pasando de ser poco significativa a m\u00e1s del 5%. La selectividad a los otros subproductos se mantiene constante en el 25% y es independiente de las selectividades al nonano y 5-nonanona. Estos resultados indican que este catalizador de hidrogenodesoxigenaci3n, Pt/SiO<sub>2</sub>, no es el m\u00e1s adecuado para convertir la cetona a nonano y, adem\u00e1s pierde su actividad de hidrogenaci3n r\u00e1pidamente.

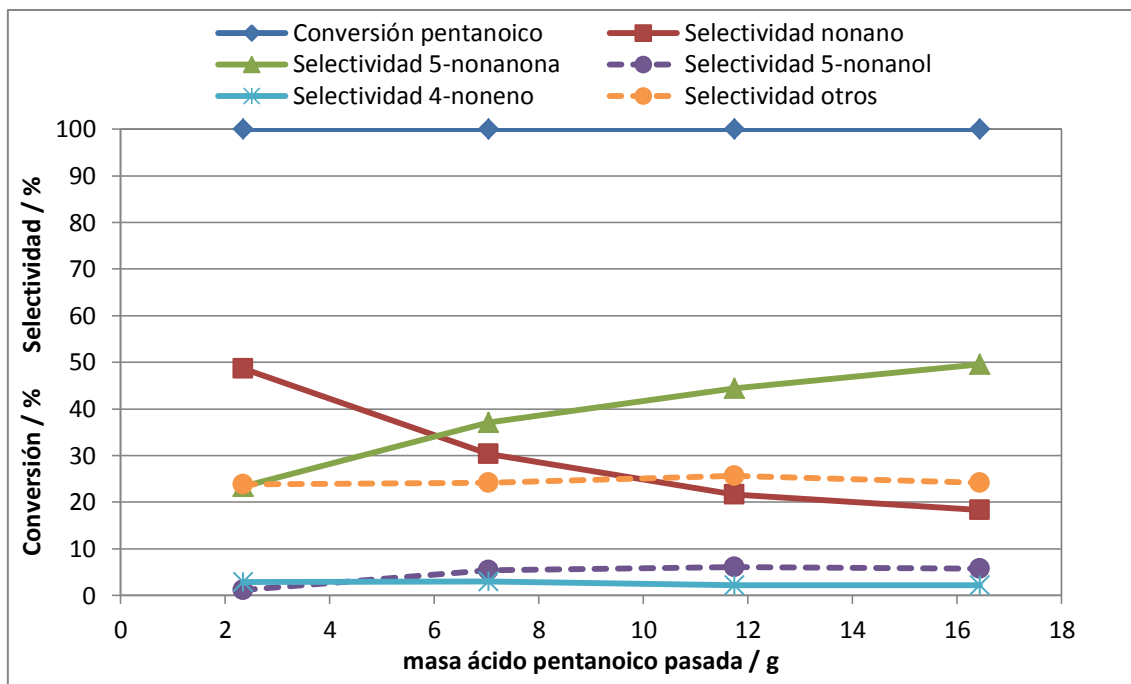


Figura 45. Evolución de la conversión del ácido pentanoico y las selectividades a los diferentes productos sobre el doble lecho catalítico de  $ZrO_2 + 2\% Pt/SiO_2$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 40 bar de hidrógeno,  $WHSV = 5.63\text{ h}^{-1}$

### B. $ZrO_2 + 2\%Pt/Al_2O_3$

El siguiente catalizador ensayado fue otro a base de platino soportado sobre alúmina ( $2\%Pt/Al_2O_3$ ). Los resultados obtenidos con este catalizador fueron muy prometedores (Figura 46). La conversión del pentanoico fue del 100%. La selectividad al nonano fue del 80%, se obtuvo una fracción de hidrocarburos comprendida entre el  $C_{10}$  y el  $C_{15}$  con un 10% de selectividad. La selectividad a la 5-nonanona fue insignificante y al conjunto del resto de compuestos oxigenados no superó en ningún momento el 2%. El 10% restante de selectividad comprende otros hidrocarburos (no oxigenados). Todo esto indica que el soporte del metal juega un papel fundamental en la hidrogenación. En el caso de la alúmina el catalizador hidrogena la cetona y el alqueno y deshidrata el alcohol muy eficazmente. Además se puede observar que el catalizador es estable y no sufre desactivación apreciable durante el período de prueba en el que se pasaron 100 mL (93.9 g) de ácido pentanoico por gramo de catalizador.

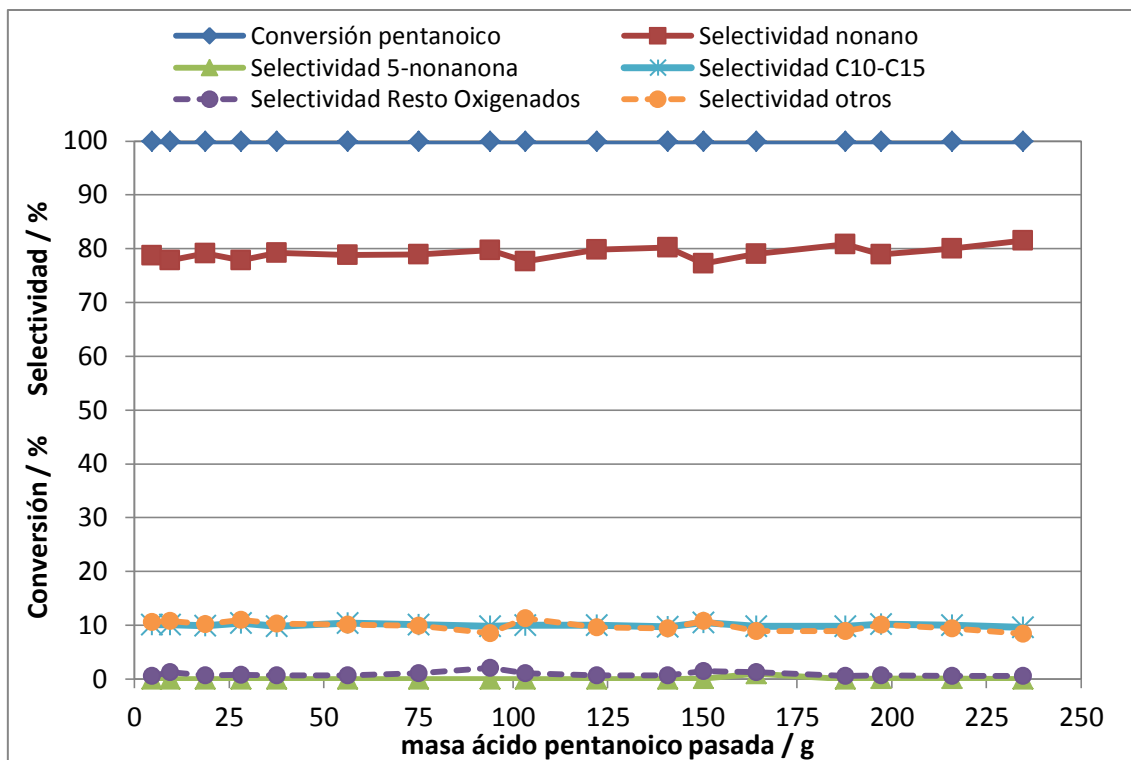


Figura 46. Evolución de la conversión del ácido pentanoico y las selectividades a los diferentes productos sobre el doble lecho catalítico de  $ZrO_2 + 2\% Pt/Al_2O_3$  a 400 °C, 40 bar de hidrógeno,  $WHSV = 5.63 h^{-1}$

La mezcla de productos obtenida en la conversión de ácido pentanoico a mayoritariamente nonano se analizó por destilación simulada. Como se muestra en la Figura 47 la mayor fracción del producto obtenido tiene un punto de ebullición de 150 °C que corresponde al del nonano. El rango de ebullición coincide en gran parte con el rango de ebullición del keroseno.

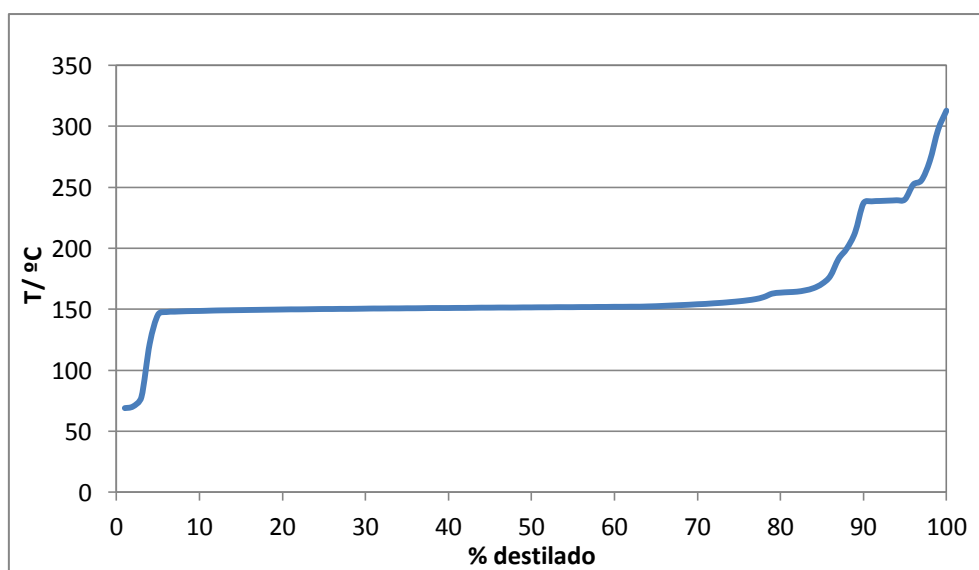


Figura 47. Destilación simulada de la mezcla de productos obtenida pasando ácido pentanoico sobre el doble lecho catalítico de  $ZrO_2 + 2\% Pt/Al_2O_3$  a 400 °C, 40 bar de hidrógeno,  $WHSV = 5.63 h^{-1}$

Como estudio complementario, se analizaron la conversión del ácido pentanoico y las selectividades a los diferentes productos en función de la WHSV. En este punto hay que recordar que el WHSV está referido a la masa de catalizador de hidrogenación (soporte con metal hidrogenante). Se observa que los resultados de hidrogenación y de la conversión dependen de la WHSV (Figura 48). La conversión del ácido pentanoico es total para valores de WHSV iguales o inferiores a  $13.5 \text{ h}^{-1}$ . Para valores mayores la conversión de ácido pentanoico desciende.

La selectividad al nonano es del 80% cuando el WHSV es igual o inferior a  $11.3 \text{ h}^{-1}$  y al seguir aumentando la WHSV la selectividad desciende bruscamente bajando hasta el 30%. A partir de una velocidad espacial de  $14 \text{ h}^{-1}$  la pendiente del descenso de la selectividad es menos acusada. La selectividad a la 5-nonanona tiene un comportamiento inverso a la del nonano, como era de esperar (Figura 48). Para valores de WHSV de hasta  $11.3 \text{ h}^{-1}$  la selectividad a la cetona es baja, a partir de este valor sufre un salto aumentando la selectividad hasta el 60% y a partir de  $14 \text{ h}^{-1}$  el ascenso de la selectividad a la cetona es más moderado. La selectividad al resto de productos oxigenados (excluyendo la 5-nonanona) se mantiene prácticamente nulo por debajo de una WHSV =  $15.0 \text{ h}^{-1}$ . A valores de WHSV más altos aumentan pero manteniéndose siempre por debajo del 10%. Las selectividades para los hidrocarburos situados en el rango del  $C_{10}$ – $C_{15}$  y para los otros hidrocarburos tienen una selectividad del 10% a cada uno al inicio, pero descienden paulatinamente conforme aumenta el WHSV hasta valores muy bajos cuando el WHSV es alto. De estos resultados se puede concluir que es preferente trabajar a bajos WHSV, en cualquier caso siempre igual o inferior a  $11.3 \text{ h}^{-1}$ .

De estos resultados llama la atención el desfase que hay entre la bajada de la conversión del ácido pentanoico y la bajada en la selectividad al nonano. Mientras el ácido se convierte al 100% hasta una WHSV de  $13.5 \text{ h}^{-1}$ , la selectividad al nonano empieza a bajar antes, a partir de una WHSV =  $11.3 \text{ h}^{-1}$ . Un análisis más detallado de los otros productos puede proporcionar explicaciones de este fenómeno. En este rango de WHSV se detectó una cantidad muy reducida de butano (máximo un 1%), probablemente producido por la descarboxilación del ácido pentanoico no convertido. También se detectó pentano (máximo un 2.5%) probablemente obtenido por la hidrogenación del ácido pentanoico. La observación de una mayor concentración en ambos productos a partir de una WHSV =  $11.3 \text{ h}^{-1}$  indica que otros procesos están ocurriendo en paralelo a la hidrogenación de la cetona en los centros de hidrogenación en presencia del ácido pentanoico, y esto puede ser la razón que la conversión de la cetona caiga bruscamente a partir de este valor. Estos resultados sugieren que el empleo de un lecho con mayor capacidad para la descarboxilación cetónica y la eliminación del ácido pentanoico en el segundo lecho permitirán el aumento de la WHSV más allá del  $11.3 \text{ h}^{-1}$ .

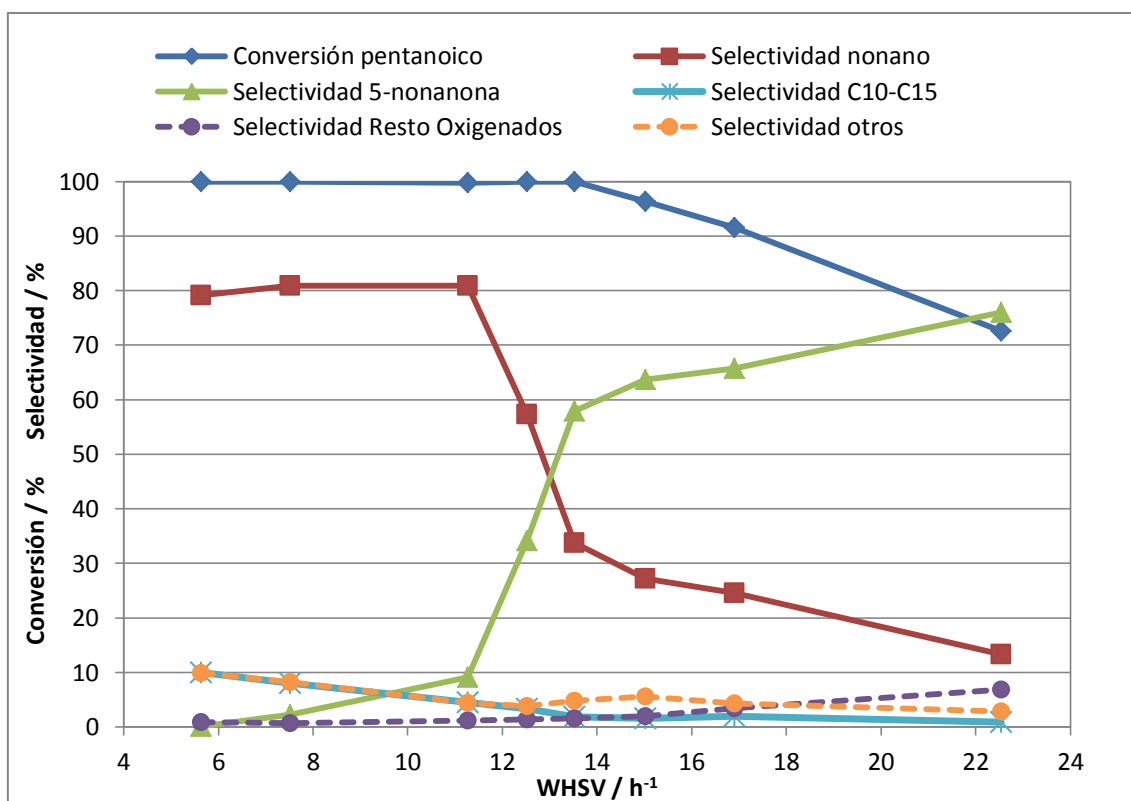


Figura 48. Influencia de la WHSV en la conversión del ácido pentanoico y la selectividad a los productos sobre el doble lecho catalítico de  $ZrO_2 + 2\% Pt/Al_2O_3$  a 400 °C y 40 bar de hidrógeno

### C. $ZrO_2 + 2\%Pt/C$

Viendo la gran influencia que tiene el soporte del metal en la reacción de hidrodesoxigenación, se estudió también el carbón activo como soporte. Los resultados para este catalizador fueron también muy positivos y parecidos a los de  $2\%Pt/Al_2O_3$  (Figura 49). A 400 °C, una presión de hidrógeno de 40 bar y una WHSV de  $5.63 \text{ h}^{-1}$  se estudió el comportamiento del catalizador con el tiempo. Se observó que la conversión del pentanoico y la selectividad al nonano fueron constantes durante el período de prueba (Figura 49). La conversión del ácido pentanoico fue del 100%, la selectividad al nonano cercana al 80% (aunque este valor oscilaba apreciablemente). Se obtuvo cierta cantidad de 5-nonanona en el producto crudo y también compuestos oxigenados, ambos con selectividades menores del 5%. La selectividad a la fracción de hidrocarburos de  $C_{10-C_{15}}$  no llegaba al 10% y a la de otros hidrocarburos ligeramente superior al 10%.



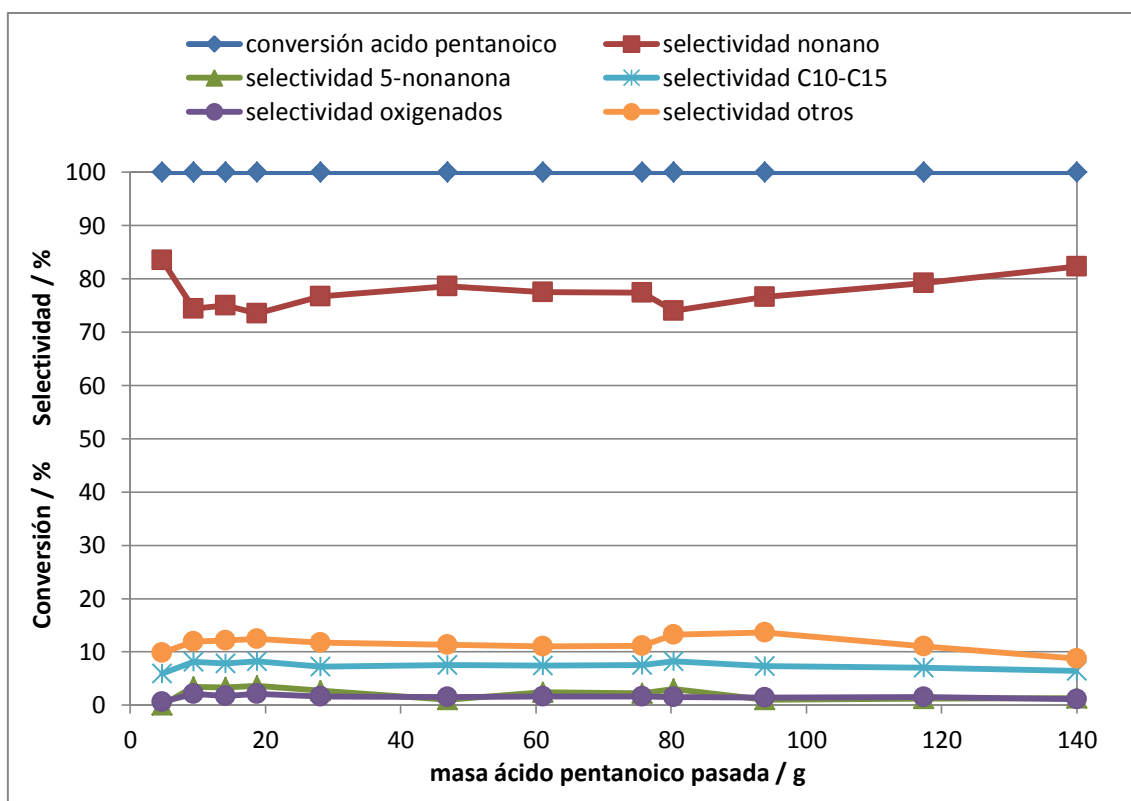


Figura 49. Evolución de la conversión del ácido pentanoico y selectividades a los diferentes productos sobre el doble lecho catalítico de  $ZrO_2 + 2\% Pt/C$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 40 bar de hidrógeno y  $WHSV = 5.63\text{ h}^{-1}$

Como resumen de este apartado se puede destacar que el empleo de una combinación de dos lechos consecutivos permite convertir el ácido pentanoico, precedente de biomasa lignocelulósica, mayoritariamente en nonano. De esta manera se obtiene una mezcla de hidrocarburos, con una cantidad de compuestos oxigenados muy baja, apta para su empleo como carburante líquido para aviones.

En el primer lecho el óxido de zirconio da buenos resultados, siempre y cuando la capacidad de este lecho sea suficientemente alta. En el segundo lecho se puede emplear el platino como función hidrogenante. En el segundo lecho la selección del soporte para el metal noble es fundamental. Los mejores resultados fueron obtenidos con alúmina como soporte que resulta en un catalizador estable con el tiempo.

A continuación se muestran la economía de las reacciones conjuntas de descarboxilación cetónica más hidrodesoxigenación para los diferentes sustratos utilizados en la descarboxilación cetónica (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Las economías atómicas de las reacciones son mejores conforme más larga es la cadena del ácido carboxílico. El ácido acético a propano es considerablemente baja (35.5%) además de no tener mucho sentido obtener propano vía hidrodesoxigenación de acetona. La economía atómica de la reacción de pentanoico a nonano es del 61.6%. Considerando las reacciones desde el ácido levulínico a nonano el valor desciende al 51.6%, mientras que si se tienen en cuenta el proceso

global desde hexosas (glucosa) a nonano desciende hasta el 34.1%. Pueden parecer valores bajos, pero el 53.3% de la hexosa es oxígeno. Para tener una referencia, la economía atómica de la obtención de bioetanol mediante la fermentación de la glucosa que es del 51.1%. Para el decanoico a nonadecano asciende hasta el 77% y para el esteárico al correspondiente alcano el valor es del 86%.

**Tabla 8. Economía atómica en las reacciones de descarboxilación cetónica más hidrodesoxigenación usando diferentes sustratos**

<b>Reacciones</b>	<b>EA decarbox. cetónica más hidrodesoxig. [%]</b>
Acético a propano	35.5
Pentanoico a nonano	61.6
Decanoico a nonadecano	77.0
Esteárico a pentatriacontano	86.0



## 5. CONCLUSIONES

– Existen diversos óxidos de metal que son capaces de llevar a cabo la reacción de descarboxilación cetónica de ácidos carboxílicos procedentes de la biomasa a temperaturas comprendidas entre los 325 y los 425 °C.

– El  $ZrO_2$  fue el óxido metálico que mejores resultados presentó entre todos los óxidos de metal estudiados en la reacción de descarboxilación cetónica del ácido decanoico ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $MgO$ ,  $CeO_2$ ,  $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$  y  $ZrO_2$ ). Mostró conversiones completas y selectividades del 95% a 400 °C y una  $WHSV = 3.20 h^{-1}$ . La conversión del ácido es completa a velocidades  $WHSV$  iguales o inferiores a  $6.76 h^{-1}$ , además de no mostrar desactivación significativa durante aproximadamente unos 30 h de reacción.

Con la alúmina y el  $SiO_2$  a temperaturas de 350 ° a 425 °C se observó cierta actividad con conversiones máximas del 55 % y casi del 70%, respectivamente a 425°C, y selectividades máximas a la cetona del 80%).

La conversión del ácido usando  $Nb_2O_5$  fue inferior al 20% en cualquier caso, quizás porque el área del catalizador era muy baja ( $0.982 m^2 g^{-1}$ ).

El  $MgO$  mostró ser un catalizador excelente en cuanto a conversión (completa a 375°C) y selectividad a la cetona de más del 95%. Sin embargo, el lecho catalítico se desactiva con el tiempo.

El  $\text{CeO}_2$  y el  $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$  mostraban a conversión completa a 400 y 425 °C, respectivamente, y selectividades superiores al 90%.

– Se demostró que el  $\text{ZrO}_2$  es activo para la descarboxilación cetónica para ácidos con longitudes de cadena en un amplio rango. Se estudió como sustratos los ácidos acético (2 átomos de carbono), pentanoico (5 átomos de carbono), decanoico (10 átomos de carbono) y esteárico (18 átomos de carbono). El  $\text{ZrO}_2$  mostró conversiones totales y elevadas selectividades a la cetona correspondiente a una temperatura alrededor de 400 °C.

Parece que la longitud de la cadena influye en cierta medida, alcanzando conversiones más elevadas conforme más corta es la cadena alifática del ácido en las mismas condiciones. En un estudio de la actividad catalítica del óxido de zirconio con el tiempo no se observó una bajada en la conversión durante el período de tiempo estudiado para el ácido acético, el decanoico y el esteárico. En el caso del ácido pentanoico no se alcanzó la conversión completa al final del período de prueba. La evolución de las selectividades con el tiempo fueron constantes y superiores al 90% a excepción del esteárico que pasó del 95% al 85%.

– Se ha demostrado que es posible combinar la descarboxilación cetónica con la hidrodeshidrogenación en un único reactor. Se ha conseguido una intensificación del proceso en la transformación de ácido pentanoico a un hidrocarburo líquido tipo queroseno combinando dos lechos catalíticos en cascada a la misma temperatura de reacción y a la misma presión.

– Los resultados obtenidos con los dos pasos en cascada indican que el platino metálico sobre un soporte es capaz de hidrodeshidrogenar la 5-nonano alcano por medio de una serie de reacciones sucesivas a 400°C, una presión de hidrógeno de 40 bar y una velocidad WHSV adecuada. El soporte del platino tiene una gran importancia en este proceso. Usando como soporte  $\text{SiO}_2$ , la reacción de hidrodeshidrogenación no es completa. No se consigue transformar toda la cetona al alcano y además pierde su actividad con el tiempo. Si se utiliza  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sí se consigue transformar todo el producto primario, la cetona, con una selectividad aproximada del 80% al alcano y con un contenido en oxigenados muy bajo. Además, este catalizador es estable con el tiempo. También se mostró la gran influencia de la velocidad WHSV en las reacciones conjuntas de descarboxilación y de hidrodeshidrogenación, siendo aconsejable tener en cuenta la capacidad del primer lecho catalítico. Finalmente se probó carbón activo como soporte del Pt, mostrando unos resultados similares a los del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero con un contenido en oxigenados ligeramente superior ya que no se consiguió transformar el 100% de la 5-nonano, aunque acercándose mucho a ello.

– Un estudio de la mezcla obtenido empleando ácido pentanoico con la combinación de los lechos de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  por destilación simulada confirmó que tiene las propiedades requeridas para un carburante tipo queroseno. El rango del punto de ebullición comprende mayoritariamente valores de 150 °C (nonano) hasta 250 °C.

## 6. REFERENCIAS

- [1] P. T. Anastas; J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [2] *Our Common Future (Brundtland Report)*, United Nations Commission of the World Commission on Environment and Development **1987**.
- [3] B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471–1477.
- [4] R. A. Sheldon, *Chem. Ind. (London)* **1992**, 903–906.
- [5] R. A. Sheldon, *Chem. Ind.* **1997**, *1*, 12–15.
- [6] R. A. Sheldon, *Chemtech* **1994**, March 38–47.
- [7] S. Coluccia; A. Tècnic A., *Proceeding of the 7th International Congress on Catalysis*, Tokio, Japón, **1980**.
- [8] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
- [9] J. E. Holladay, J. F. White, J. J. Bozell, D. Johnson *Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*, Pacific Northwest National Laboratory, U.S. Department of Energy, **2007**.

- [10] T. Werpy, G. Petersen. *Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume I—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, Office of Biomass Program, U.S. Department of Energy, **2004**.
- [11] P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538–1558.
- [12] A. D. Tomlinson, (Unilever PLC, UK; Unilever N.V.; Hindustan Lever Limited), WO 2001094522, **2001**.
- [13] S. L. Malhorta, R. W. Wong, M. P. Breton, (Xerox Corporation, USA), US 6461417, **2002**.
- [14] W. Seipel, H. Hensen, N. Boyxen, (Cognis Deutschland GmbH, Germany), DE 19958521, **2001**.
- [15] Directiva Europea 2002/72/EC, **2002**; y *Code of Federal Regulations, Title 21 Food and Drugs, Chapter I Food and Drug Administration - Departamento of Health and Human Services, Part 172 Food additives permitted for direct addition to food for human consumption*, U.S. Food and Drug Administration, **2011**.
- [16] T. Chan Ma, A. L. Berzins, C. J. Davis, B. T. Watson, (International Paper Company) US 6066379, **1997**.
- [17] Taguchi, Takafumi, Kobe-shi, Hyogo-ken, (Sumitomo Rubber Industries, LTD.) JP 11181150, **1999**.
- [18] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- [19] J. C. Serrano-Ruiz, D. Wang, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2010**, *12*, 574–577.
- [20] J. A. Dumesic, J. C. Serrano-Ruiz, R. M. West, (Wisconsin Alumni Research Foundation, USA) US 8148553 **2012**.
- [21] P. M. Ayoub, J.-P. Lange, (Shell Oil Company, USA) US 2010/0217038, **2010**.
- [22] M. Renz, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *6*, 979–988.
- [23] C. Friedel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, *108*, 122–125.
- [24] E. R. Squibb, *J Am. Chem. Soc.* **1895**, *28*, 187–201.
- [25] H. Froehlich, M. Schneider, W. Himmele, M. Strohmeier, G. Sandrock, K. Baer, EP 2758113, **1979**.
- [26] H. Siegel, M. Eggersdorfer, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Ed.: W. Gerhartz), Weinheim, VCH. **1990**, pp. 83–95.
- [27] O. Neunhoeffer, P. Paschke, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1939**, *72*, 919–929.
- [28] Bayer & Co, DE 256622, **1911**.
- [29] C. A. Smith, L. F. Theiling Jr., US 4172097, **1979**.
- [30] V. I. Yakerson, A. M. Rubinshtein, L. A. Gorskaya, GB 1208802, **1970**.
- [31] O. Nagashima, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *227*, 231–239.

- [32] M. Gliński, J. Kijeński, A. Jakubowski, *Appl. Catal. A-Gen.* **1995**, *128*, 209–217.
- [33] A. Corma, M. Renz, C. Schaverien, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 739–741.
- [34] J. C. Serrano-Ruiz, J. Luetlich, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.* **2006**, *241*, 45–55.
- [35] A. Leung, D. G. B. Boocock, S. K. Konar, *Energ Fuel* **1995**, *9*, 913–920.
- [36] R. Pestman, A. van Duijne, J. A. Z. Pieterse, V. Ponc, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *103*, 175–180.
- [37] K. Parida, H. K. Mishra, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *139*, 73–80.
- [38] A. Corma, O. de la Torre, M. Renz, N. Villandier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *20*, 1–5.
- [39] H. Bernas, K. Eränen, I. Simakova, A-R. Leino, K. Kordas, J. Myllyoja, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Fuel* **2010**, *89*, 2033–2039.





## 7. NOMENCLATURA

### 7.1 ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

BET	Brunauer, Emmert y Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CG	cromatografía de gases
CG-EM	Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas
DRX	Difracción de Rayos X
EA	economía atómica
EQ	coeficiente medioambiental
FID	detector de ionización de llama ( <i>flame ionization detector</i> )
HPLC	cromatografía líquida de alta presión o de alta resolución ( <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> )
RMN	espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear
WHSV	velocidad espacial másica horaria ( <i>weight hourly space velocity</i> )
factor E (E)	factor medioambiental ( <i>environmental factor</i> )

## 7.2 NOTACIÓN MATEMÁTICA

A	área del pico en el cromatograma
EA	economía atómica
EQ	coeficiente medioambiental
FR	factor de respuesta
P	presión
PM	peso molecular
R	rendimiento
S	selectividad
S	número de especies que interviene en la reacción
T	temperatura
WHSV	velocidad espacial másica horaria ( <i>weight hourly space velocity</i> )
X	conversión del reactivo
n	cantidad de materia en mol
m	masa en gramos

### 7.2.1 SÍMBOLOS GRIEGOS

$\nu_i$	coeficiente estequiométrico de la especie $i$ (adquiere un valor negativo para los reactivos y positivo para los productos)
---------	---

### 7.2.2 SUBÍNDICES

P	se refiere a los productos
R, lim	se refiere al reactivo limitante
f	se refiere al estado final
i	se refiere a la especie $i$
m	se refiere a cantidad másica o referido a la masa
n	se refiere a cantidad molar o referido a moles
p	se refiere al patrón
0	se refiere al estado inicial

- 
- [1] P. T. Anastas; J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [2] *Our Common Future (Brundtland Report)*, United Nations Commission of the World Commission on Environment and Development **1987**.
- [3] B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471–1477.
- [4] R. A. Sheldon, *Chem. Ind. (London)* **1992**, 903–906.
- [5] R. A. Sheldon, *Chemtech* **1994**, March 38–47.
- [6] S. Coluccia; A. Tècnic A., *Proceeding of the 7th International Congress on Catalysis*, Tokio, Japón, **1980**.
- [7] A. Corma, S. Iborra, A. Velly, *Chem Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
- [8] J. E. Holladay, J. F. White, J. J. Bozell, D. Johnson *Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*, Pacific Northwest National Laboratory, U.S. Department of Energy, **2007**.
- [9] T. Werpy, G. Petersen. *Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume I—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, Office of Biomass Program, U.S. Department of Energy, **2004**.
- [10] P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538–1558.
- [11] A. D. Tomlinson, (Unilever PLC, UK; Unilever N.V.; Hindustan Lever Limited), WO 2001094522, **2001**.
- [12] S. L. Malhorta, R. W. Wong, M. P. Breton, (Xerox Corporation, USA), US 6461417, **2002**.
- [13] W. Seipel, H. Hensen, N. Boyxen, (Cognis Deutschland GmbH, Germany), DE 19958521, **2001**.
- [14] Directiva Europea 2002/72/EC, **2002**; y *Code of Federal Regulations, Title 21 Food and Drugs, Chapter I Food and Drug Administration - Departamento of Health and Human Services, Part 172 Food additives permitted for direct addition to food for human consumption*, U.S. Food and Drug Administration, **2011**.
- [15] T. Chan Ma, A. L. Berzins, C. J. Davis, B. T. Watson, (International Paper Company) US 6066379, **1997**.
- [16] Taguchi, Takafumi, Kobe-shi, Hyogo-ken, (Sumitomo Rubber Industries, LTD.) JP 11181150, **1999**.
- [17] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- [18] J. C. Serrano-Ruiz, D. Wang, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2010**, *12*, 574–577.

- 
- [19] J. A. Dumesic, J. C. Serrano-Ruiz, R. M. West, (Wisconsin Alumni Research Foundation, USA) US 8148553 **2012**.
- [20] P. M. Ayoub, J.-P. Lange, (Shell Oil Company, USA) US 2010/0217038, **2010**.
- [21] M. Renz, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 6, 979–988.
- [22] C. Friedel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 108, 122–125.
- [23] E. R. Squibb, *J Am. Chem. Soc.* **1895**, 28, 187–201.
- [24] H. Froehlich, M. Schneider, W. Himmele, M. Strohmeier, G. Sandrock, K. Baer, EP 2758113, **1979**.
- [25] H. Siegel, M. Eggersdorfer, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Ed.: W. Gerhartz), Weinheim, VCH. **1990**, pp. 83–95.
- [26] O. Neunhoeffer, P. Paschke, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1939**, 72, 919–929.
- [27] Bayer & Co, DE 256622, **1911**.
- [28] C. A. Smith, L. F. Theiling Jr., US 4172097, **1979**.
- [29] V. I. Yakerson, A. M. Rubinshtein, L. A. Gorskaya, GB 1208802, **1970**.
- [30] O. Nagashima, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 227, 231–239.
- [31] M. Gliński, J. Kijeński, A. Jakubowski, *Appl. Catal. A-Gen.* **1995**, 128, 209–217.
- [32] A. Corma, M. Renz, C. Schaverien, *ChemSusChem* **2008**, 1, 739–741.
- [33] J. C. Serrano-Ruiz, J. Luettich, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.* **2006**, 241, 45–55.
- [34] A. Leung, D. G. B. Boocock, S. K. Konar, *Energ Fuel* **1995**, 9, 913–920.
- [35] R. Pestman, A. van Duijne, J. A. Z. Pieterse, V. Ponec, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 103, 175–180.
- [36] K. Parida, H. K. Mishra, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 139, 73–80.
- [37] A. Corma, O. de la Torre, M. Renz, N. Villandier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 20, 1–5.
- [38] H. Bernas, K. Eränen, I. Simakova, A-R. Leino, K. Kordas, J. Myllyoja, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Fuel* **2010**, 89, 2033–2039.