

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1.1 Catálisis.....	1
1.2 Química Sostenible.....	2
1.3 Biomasa, transformación y aplicación.....	5
1.4 Formación de enlaces carbono – carbono .....	7
1.5 Reacciones de cetonización de aldehídos .....	8
1.6 Cetonización de aldehídos – Carboxilato como intermedio de reacción .....	9
1.7 Cetonización de alcoholes – Aldehído y carboxilato como intermedios de reacción.....	12
1.8 Adición aldólica como reacción intermedia en la cetonización .....	14
1.9 Reacciones de Tishchenko y Cannizzaro como caminos iniciales de cetonización de aldehídos .....	17
1.10 Heptanal como molécula plataforma derivada de la biomasa .....	21
1.11 Óxido de circonio.....	22
1.12 Óxido de cerio.....	28
2. OBJETIVOS.....	37
3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES .....	41
3.1 Tratamiento de Síntesis y calcinación de catalizadores .....	42
3.1.1 Tratamiento de calcinación de óxido de circonio <i>monoclínico</i> .....	42
3.1.2 Síntesis de diferentes óxidos de cerio por el método hidrotermal.....	42
3.1.3 Síntesis de ZrO-MCM-41 por anclaje de Zr en MCM-41.....	43
3.1.4 Síntesis de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por el método de impregnación por humedad incipiente .....	43
3.2 Caracterización de catalizadores.....	44

3.2.1	Difracción de rayos-X – Determinación de la fase cristalina y medición del tamaño de cristal.....	44
3.2.2	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) – Medición del tamaño de cristal .....	46
3.2.3	Determinación del área superficial por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	47
3.2.4	Análisis termogravimétrico (TGA) de CeO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub> – Determinación de pérdida de peso .....	50
3.2.5	Análisis químico por espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) – Cuantificación de metales.....	52
3.2.6	Análisis por temperatura programada de desorción de amoníaco (TPD-NH <sub>3</sub> ) de CeO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub> .....	52
3.2.7	Análisis por temperatura programada de reducción (TPR) de CeO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub> – Estudio de reducibilidad.....	55
3.2.8	Tratamiento térmico de los catalizadores <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> y <i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> y análisis por espectroscopía infrarroja (IR) – Detección de grupos hidroxilos superficiales a altas temperaturas .....	58
3.2.9	Adsorción de agua deuterada (D <sub>2</sub> O) como molécula sonda sobre CeO <sub>2</sub> -11nm y análisis por espectroscopía infrarroja (IR) – Detección de centros ácidos de Lewis .....	60
3.2.10	Adsorción de ciclohexanona sobre Zr-MCM-41, ZrO-MCM-41, Zr-Beta y análisis por espectroscopía infrarroja (IR) – Detección de centros ácidos Lewis .....	63
4.	RESULTADOS CATALÍTICOS .....	69
4.1	Óxido de circonio y óxido de cerio como catalizadores en la cetonización de heptanal.....	69
4.1.1	Optimización de las condiciones de reacción empleando el catalizador de <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> en presencia y en ausencia de agua .....	69

4.1.2	Reacción de cetonización de heptanal sobre diferentes catalizadores de circonio .....	73
4.1.3	Estudio de la estabilidad del catalizador de $m\text{-ZrO}_2$ .....	80
4.1.4	Resultados catalíticos de los diferentes catalizadores de óxido de cerio .....	82
4.1.4.1	Estudio preliminar de cetonización sobre diferentes materiales de óxido de cerio .....	83
4.1.4.2	Comparación de los resultados catalíticos de la cetonización de heptanal sobre $\text{CeO}_2\text{-11nm}$ y $m\text{-ZrO}_2$ .....	86
4.1.4.3	Influencia del área superficial en la actividad catalítica de los catalizadores de óxido de cerio.....	89
4.1.5	Estudio de la estabilidad del catalizador de óxido de cerio a tiempos de reacción más largos en presencia y en ausencia de agua .....	90
4.1.6	Estequiometría de la reacción de cetonización .....	96
4.2	Establecimiento del intermedio de reacción de aldehídos sobre óxido de cerio y de circonio.....	98
4.2.1	Producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonenal como intermedio de reacción sobre $m\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2$ .....	98
4.2.1.1	Exclusión de 2-pentil-2-nonenal como intermedio de reacción sobre $m\text{-ZrO}_2$ (experimentos cruzados).....	99
4.2.1.2	Exclusión de 2-pentil-2-nonenal como intermedio de reacción sobre $\text{CeO}_2$ en presencia de agua .....	103
4.2.2	El rol del ácido carboxílico como intermedio de reacción sobre $m\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2$ .....	104
4.2.3	Mecanismo de formación del ácido carboxílico a partir del aldehído sobre $m\text{-ZrO}_2$ .....	109
4.2.3.1	Exclusión del éster como intermedio en la formación del ácido carboxílico sobre $m\text{-ZrO}_2$ .....	112

4.2.3.2	Estudio de deshidrogenación con el heptanal deuterado.....	115
4.3	Cinética de la reacción de cetonización .....	117
4.3.1	Evaluación de efectos difusionales de transferencia de masa y calor sobre <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> y CeO <sub>2</sub> -6nm .....	118
4.3.2	Rol del agua en la selectividad de la cetona 7-tridecanona sobre <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> y CeO <sub>2</sub> -6nm.....	121
4.3.3	Estudio cinético para el óxido de circonio <i>monoclínico</i> .....	127
4.3.3.1	Energía de activación de la reacción de cetonización del heptanal y del ácido heptanoico sobre <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> .....	128
4.3.3.2	Modelo mecanístico de reacción para el óxido de circonio a nivel molecular.....	131
4.3.3.3	Deducción del modelo cinético sobre <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> .....	134
4.3.3.4	Linealización de la ecuación de velocidad .....	142
4.3.4	Estudio cinético para el óxido de cerio.....	145
4.3.4.1	Energía de activación de la reacción de cetonización de heptanal y ácido heptanoico sobre CeO <sub>2</sub> -11nm.....	145
4.3.4.2	Modelo mecanístico de reacción para el óxido de cerio a nivel molecular.....	148
4.3.4.3	Deducción del modelo cinético sobre CeO <sub>2</sub> -6nm.....	151
4.4	Mecanismo general de cetonización de aldehídos .....	160
4.5	Reacciones secundarias en la cetonización del heptanal sobre óxido de circonio y de cerio.....	162
4.5.1	Formación de cetonas C <sub>8</sub> – C <sub>17</sub> .....	162
4.5.1.1	Rearreglo de McLafferty .....	164
4.5.1.2	Formación de cetonas de diferente longitud de cadena después de una isomerización del producto de condensación aldólica .....	165

4.5.2	Hidrogenación del producto de condensación 2-pentil-2-nonenal .....	169
4.5.3	Reacción de descarbonilación de heptanal .....	171
4.5.4	Formación de 1-heptanol – Reacción de Cannizaro .....	172
4.6	Reacción en cascada de la cetonzación del aldehído e hidrodesoxigenación de la cetona.....	174
4.6.1	Destilación simulada de los productos hidrogenados de la reacción en cascada .....	178
5.	CONCLUSIONES.....	183
5.1	Conclusiones síntesis y caracterización de materiales .....	183
5.2	Conclusiones cetonzación de aldehídos.....	184
6.	PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	191
6.1	Caracterización de catalizadores.....	191
6.1.1	Difracción de rayos-X – Determinación de la fase cristalina y del tamaño de cristal por el método de Debye-Scherrer .....	191
6.1.2	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) – Medición del tamaño de cristal .....	192
6.1.3	Determinación del área superficial por el método Brunauer- Emmett-Teller (BET).....	193
6.1.4	Análisis termogravimétrico (TGA) – Determinación de pérdida de peso .....	195
6.1.5	Análisis químico por espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) – Cuantificación de elementos .....	195
6.1.6	Análisis por temperatura programada de desorción de amoníaco (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	196
6.1.7	Análisis por temperatura programada de reducción (TPR).....	196
6.1.8	Análisis por espectroscopía infrarroja (IR).....	197

6.1.9	Cromatografía de gases (GC) y cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masa (GC–MS) .....	198
6.1.10	Resonancia magnética nuclear (NMR) de protón ( $^1\text{H}$ ), de carbono-13 ( $^{13}\text{C}$ ) y con mejora sin distorsión por transferencia de polarización (DEPT).....	199
6.2	Reactivos y catalizadores comerciales .....	199
6.3	Síntesis de catalizadores y de reactivos .....	200
6.3.1	Tratamiento de calcinación de óxido de circonio <i>monoclínico</i> para obtener <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> -B y <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> -C.....	200
6.3.2	Síntesis de 1.6% ZrO-MCM-41 por el método de anclaje de circonio sobre MCM-41 .....	201
6.3.3	Síntesis de catalizadores de óxido de cerio con diferente tamaño de cristal por el método hidrotermal .....	201
6.3.4	Síntesis de 2% de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por el método de impregnación por humedad incipiente .....	202
6.4	Síntesis de reactivos .....	203
6.4.1	Síntesis del producto de condensación 2-pentil-2-nonanal .....	203
6.4.2	Síntesis del éster heptanoato de heptilo .....	203
6.4.3	Síntesis de heptanol-1,1- <i>d</i> <sub>2</sub> .....	203
6.4.4	Síntesis de heptanal-1- <i>d</i> .....	204
6.4.5	Síntesis de 2-pentil-nonanal .....	205
6.4.6	Síntesis de 2-pentil-2-nonen-1-ol .....	205
6.4.7	Síntesis del ácido 2-pentil-2-nonenoico .....	206
6.5	Descripción del reactor de lecho fijo.....	206
6.6	Ensayos catalíticos.....	207
6.6.1	Cálculo de conversión, selectividad y tiempo de contacto (W/F).....	208

6.6.2	Reacciones sobre catalizadores de óxido de circonio y de cerio.....	209
6.6.2.1	Optimización de las condiciones de reacción de cetonización sobre <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> .....	209
6.6.2.2	Reacción de cetonización sobre <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> en presencia de agua .....	209
6.6.2.3	Reacción de cetonización sobre diferentes catalizadores de circonio .....	210
6.6.2.4	Estabilidad del catalizador <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> .....	210
6.6.2.5	Reacciones de cetonización de heptanal sobre diferentes catalizadores de óxido de cerio .....	210
6.6.2.6	Comparación de los resultados catalíticos de cetonización sobre <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> y CeO <sub>2</sub> -11nm .....	211
6.6.2.7	Estudio de la estabilidad catalítica de CeO <sub>2</sub> -11nm en presencia y en ausencia de agua .....	211
6.6.2.8	Reacción hexanal – producto de condensación aldólica y hexanal – heptanal sobre <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> .....	211
6.6.2.9	Reacción 2-pentil-2-nonenal sobre CeO <sub>2</sub> -6nm .....	212
6.6.2.10	Reacción de baja a alta conversión de heptanal variando la cantidad de <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> – ácido carboxílico como intermedio de reacción .....	212
6.6.2.11	Reacción heptanal – ácido hexanoico y ácido heptanoico – ácido hexanoico sobre <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> y CeO <sub>2</sub> -11nm .....	212
6.6.2.12	Reacción heptanoato de heptilo sobre <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> .....	213
6.6.2.13	Reacción de heptanol sobre <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> .....	213
6.6.2.14	Reacción de ácido heptanoico y ácido nonanoico sobre <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> para formar la 7-pentadecanona .....	213
6.6.2.15	Reacción heptanal-1- <i>d</i> sobre <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> .....	213
6.6.2.16	Reacción de intercambio H <sub>2</sub> y D <sub>2</sub> O sobre <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> y SiC.....	214

6.7	Estudio cinético de velocidades iniciales de reacción en un reactor continuo de lecho fijo.....	214
6.7.1	Evaluación de los efectos difusionales de transferencia de masa y calor .....	214
6.7.2	Velocidades de reacción sobre $m\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-6nm}$ .....	216
6.7.2.1	Velocidades iniciales de reacción con concentración constante de aldehído sobre $m\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-6nm}$ .....	216
6.7.2.2	Velocidades iniciales de reacción con concentración constante de agua sobre $m\text{-ZrO}_2$ , $\text{CeO}_2\text{-6nm}$ y $\text{CeO}_2\text{-11nm}$ .....	218
6.7.2.3	Velocidades iniciales de formación de 7-tridecanona a partir del ácido heptanoico.....	219
6.7.2.4	Comparación a velocidades iniciales de actividad catalítica de catalizadores de óxido de cerio.....	219
6.7.3	Determinación de energía de activación para $m\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2$ .....	220
6.7.3.1	Energía de activación para las reacciones de cetonización de heptanal y de ácido heptanoico sobre $m\text{-ZrO}_2$ .....	221
6.7.3.2	Energía de activación de las reacciones de cetonización con heptanal y con ácido heptanoico sobre $\text{CeO}_2\text{-11nm}$ .....	221
6.7.3.3	Cálculo de entalpía de reacción y de formación de productos.....	222
6.7.4	Cetonización de heptanal e hidrodeshidrogenación de 7-tridecanona en dos reactores catalíticos de lecho fijo.....	222
6.7.4.1	Destilación simulada de la mezcla de producto de cetonización de heptanal e hidrodeshidrogenación .....	223
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	225