

Resumen de la Tesis Doctoral:

Cetonización de aldehídos catalizada por óxido de circonio y de cerio: mecanismo de reacción, formación de hidrógeno y una posible aplicación para la transformación de biomasa

Instituto de Tecnología Química – Universidad Politécnica de Valencia

Presentado por: Lina Marcela Orozco Arboleda

Dirigido por: Michael Renz

En esta Tesis Doctoral se presenta un estudio detallado de la reacción de cetonización de aldehídos. En la cetonización se unen dos moléculas de aldehído con n átomos de carbono para formar una cetona con $2n-1$ átomos de carbono. La reacción se produce, probablemente, durante la estabilización de bio-aceites obtenidos por pirólisis de biomasa para emplear estos líquidos como bio-carburantes.

Se estudiaron como catalizadores diversos materiales de circonio y el óxido de cerio. Se evaluó el óxido de circonio con diferentes fases cristalinas, circonio anclado sobre una sílice mesoporosa, y muestras de óxidos de cerio con diferente tamaño de cristal. En el caso del óxido de circonio se obtuvieron los mejores resultados con la fase *monoclínica* y se consiguió una selectividad de 67% para el producto principal a una conversión del 90%. Con una muestra comercial nanoparticulada de óxido de cerio se consiguió mejorar estos resultados y se observó una selectividad alrededor del 80% para la cetona principal con conversión completa, y del 90% para el total de cetonas con diferente longitud de cadena. En ensayos con el catalizador en condiciones de equilibrio se observó que dos moléculas de aldehído se transforman en una molécula de cetona, una molécula de dióxido de carbono y dos moléculas de hidrógeno. Además, para ajustar la ecuación se tiene que consumir una molécula de agua para proveer dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno.

El mecanismo de reacción se estudió a través de experimentos de cetonización cruzada entre aldehídos y ácidos con diferente longitud de cadena, cetonización cruzada entre el producto de condensación aldólica y un aldehído con otra longitud de cadena, estudios cinéticos y estudios isotópicos con el aldehído deuterado en la posición uno. Todos los resultados indican que el ácido carboxílico se forma como intermedio por deshidrogenación del aldehído adsorbido sobre la superficie del óxido metálico. Adicionalmente, el estudio isotópico con el aldehído deuterado mostró que este intermedio se forma por transferencia de un hidruro del aldehído a la superficie del óxido, en ausencia de un metal noble.

En ambos casos, con el óxido de circonio al igual que con el óxido de cerio, añadiendo agua a la alimentación de la reacción se mejora la selectividad a la cetona deseada. Sin embargo, la forma de actuación es diferente. Con el óxido de circonio, que presenta actividad catalítica para la reacción de condensación aldólica, el agua necesaria para la oxidación se produce en suficiente

cantidad. Se supone que en este caso el agua revierte el equilibrio aldólico y hace accesible de nuevo el aldehído para reaccionar de manera irreversible a la cetona. De esta manera el producto de condensación se transforma poco a poco en cetona aumentando su selectividad. Al contrario, el óxido de cerio no tiene la capacidad de formar el producto de condensación aldólica y con éste el agua requerida para la reacción de cetonización. Por esto, la adición de agua a la alimentación abastece un sustrato necesario para la reacción y posibilita la misma. Estas diferencias también se reflejan en las velocidades de reacción y en el modelo cinético propuesto para cada material.

Los productos de reacción, las cetonas, se pueden convertir en bio-combustibles por hidrogenación. Para ello se diseñó un proceso sostenible y se llevó a cabo una reacción en cascada de cinco pasos a partir de aldehídos para producir alcanos de cadena larga, donde supuestamente el hidrógeno liberado en la oxidación del aldehído se consume en la hidrogenación de las cetonas producidas para obtener finalmente los alcanos lineales. Además el agua necesaria para la oxidación del aldehído se recupera en la hidrogenación de las cetonas. Cuando este proceso se realiza a partir del heptanal, un aldehído derivado de la biomasa, se obtiene un crudo de producto con un 90% de alcanos con un punto de ebullición en el rango del combustible diésel. Los resultados catalíticos mostraron que los catalizadores de óxido de circonio y de cerio, poseen un gran potencial para convertir de manera sostenible aldehídos derivados de la biomasa en biocombustibles.