

# ÍNDICE

## 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

### 1.1 QUÍMICA SOSTENIBLE

### 1.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

#### 1.2.1 CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y QUÍMICA SOSTENIBLE

#### 1.2.2 ÓXIDOS DE METAL COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

##### 1.2.2.1 ÓXIDO DE ZIRCONIO

##### 1.2.2.2 ÓXIDO DE TITANIO

### 1.3 LA BIOMASA COMO FUENTE RENOVABLE RECURSOS

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

#### 1.3.2 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. FUENTES DE ORIGEN RENOVABLE

## 2. OBJETIVOS

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

### 3.1 INTRODUCCIÓN

#### 3.1.1 LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA

##### 3.1.1.1 APLICACIONES DE LAS CETONAS

##### 3.1.1.2 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

##### 3.1.1.3 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÉSTERES

##### 3.1.1.4 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ALDEHÍDOS Y ALCOHOLES

##### 3.1.1.5 CATALIZADORES DE LA REACCIÓN DE DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA

##### 3.1.1.6 CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA

##### 3.1.1.7 MECANISMO DE REACCIÓN DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

###### 3.1.1.7.1 MECANISMO DE REACCIÓN PARA ÓXIDOS METÁLICOS DE BAJA ENERGÍA RETICULAR

###### 3.1.1.7.2 MECANISMO DE REACCIÓN PARA ÓXIDOS METÁLICOS DE ALTA ENERGÍA RETICULAR

#### 3.1.2 HIDRODESOXIGENACIÓN DE CETONAS

### 3.2 ANTECEDENTES AL ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA

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

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

3.2.3 INTENSIFICACIÓN DEL PROCESO Y COMPARACIÓN DE DIFERENTES CATALIZADORES DE HIDRODESOXIGENACIÓN

### 3.3 ESTUDIO DE LA DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS RAMIFICADOS

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

### 3.4 DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS SIN $H_{\alpha}$ : LOS CASOS DEL ÁCIDO PIVÁLICO Y ÁCIDO 2,2,5,5-TETRAMETILADÍPICO

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

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

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

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

3.5.2 EL  $Pt/Al_2O_3$  COMO CATALIZADOR DE HIDRODESOXIGENACIÓN

3.5.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR DE  $Pt/Al_2O_3$

3.5.2.2 HIDRODESOXIGENACIÓN DE LA 5-NONANONA MEDIANTE  $Pt/Al_2O_3$  Y OPTIMIZACIÓN DE LA REACCIÓN

### 3.6 CONCLUSIONES

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

### 4.1 INTRODUCCIÓN

### 4.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.2.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

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

4.2.3 REACCIONES DE ESCISIÓN ENTRE ENLACES CARBONO-CARBONO

### 4.3 CONCLUSIONES

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

### 5.1 INTRODUCCIÓN

### 5.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 5.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

#### 5.2.2 COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DEL TiO<sub>2</sub>

#### 5.2.3 REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO CON TiO<sub>2</sub>

#### 5.2.4 EL IMPACTO DE LAS REACCIONES DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA

#### 5.2.5 VENTAJAS PARA LA CETONIZACIÓN SOBRE TiO<sub>2</sub> FRENTE AL ZrO<sub>2</sub> PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES

### 5.3 CONCLUSIONES

## 6. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

### 6.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS

#### 6.1.1 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS Y PRODUCTOS

##### 6.1.1.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES

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

##### 6.1.1.3 CROMATOGRAFÍA DE GASES EN DOS DIMENSIONES

##### 6.1.1.4 CROMATOGRAFÍA RÁPIDA DE GASES DE REFINERÍA

##### 6.1.1.5 DESTILACIÓN SIMULADA

##### 6.1.1.6 CROMATOGRAFÍA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS

##### 6.1.1.7 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

##### 6.1.1.8 VALORACIÓN DE KARL FISCHER

##### 6.1.1.9 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE

#### 6.1.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS CATALIZADORES

##### 6.1.2.1 ANÁLISIS TEXTURAL

##### 6.1.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

##### 6.1.2.3 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO Y DIFERENCIAL

##### 6.1.2.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

##### 6.1.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

6.1.2.6 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

6.1.2.7 QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO

6.2 BALANCE DE MATERIA Y DESCRIPTORES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

6.2.1 BALANCES DE MATERIA

6.2.2 CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN, EL RENDIMIENTO Y LA SELECTIVIDAD

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

6.3 SISTEMA EXPERIMENTAL DEL REACTOR DE LECHO FIJO

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

6.3.2 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN DE LECHO FIJO A PRESIÓN

6.3.3 PUESTA A PUNTO DEL SISTEMA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL GENERAL

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

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

6.3.3.3 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR Y REACCIÓN

6.3.3.4 CALCINACIÓN *IN SITU*

6.3.3.5 RECOGIDA DE MUESTRAS

6.3.3.6 APAGADO DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

6.4 SUSTANCIAS, CATALIZADORES Y SOPORTES DE CATALIZADORES COMERCIALES EMPLEADOS

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

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

6.5.1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

6.5.1.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS

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

6.5.2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

6.5.2.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS

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

6.5.3.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

6.5.3.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS

7. CONCLUSIONES GENERALES

8. BIBLIOGRAFÍA

9. ANEXOS

9.1 ANEXO I. DETERMINACIÓN DE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN PARA LA REACCIÓN DE DESCARBOXILACIÓN CETÓNICA DE LOS ÁCIDOS PENTANOICO Y 2-METILBUTANOICO SOBRE  $ZrO_2$

9.2 ANEXO II. INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA DE LA TRANSFORMACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL Y DEL ÉSTER METÁLICO DE UN ÁCIDO GRASO EN CERAS

9.3 ANEXO III. ACRÓNIMOS, ABREVIATURAS Y NOTACIÓN MATEMÁTICA

9.4 ANEXO IV. ÍNDICE DE TABLAS

9.5 ANEXO V. ÍNDICE DE FIGURAS

9.6 ANEXO VI. ÍNDICE DE ESQUEMAS

9.7 ANEXO VII. ÍNDICE DE ECUACIONES