



Tesis Doctoral

**TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE LA
GLICERINA, SUBPRODUCTO EN LA
OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL, EN PRODUCTOS
DE INTERÉS EN QUÍMICA FINA E
INDUSTRIAL**

**CATALYTIC TRANSFORMATION OF
GLYCEROL, A BY-PRODUCT IN THE
BIODIESEL PRODUCTION, INTO VALUABLE
CHEMICALS FOR FINE AND INDUSTRIAL
CHEMISTRY**

Rafael Carlos Estévez Toledano

Directores:

Prof.^a Dra. Felipa María Bautista Rubio

Prof. Dr. Diego Luna Martínez

Universidad de Córdoba

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Orgánica

Córdoba, 2017

TITULO: TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE GLICERINA, SUBPRODUCTO
EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL, EN PRODUCTOS DE INTERÉS
EN QUÍMICA FINA E INDUSTRIAL

AUTOR: *Rafael Carlos Estévez Toledano*

© Edita: UCOPress. 2017
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es

D. José Rafael Ruiz Arrebola, Director del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba.

CERTIFICA:

Que el presente Trabajo de Investigación, titulado **“TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE LA GLICERINA, SUBPRODUCTO EN LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL, EN PRODUCTOS DE INTERÉS EN QUÍMICA FINA E INDUSTRIAL”**, que constituye la Memoria presentada por Rafael Carlos Estévez Toledano para optar al título de Doctor en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba, bajo la dirección de los profesores **Dña. Felipa María Bautista Rubio** y **D. Diego Luna Martínez**, así como en el “Department of Inorganic Chemistry and Catalysis” de la Universidad de Utrecht (Holanda), durante la estancia de tres meses que realizó bajo la supervisión del Prof. Bert M. Weckhuysen.

Y para que conste, firmo el presente certificado en Córdoba, a 20 de Septiembre de 2017.



Fdo. D. José Rafael Ruiz Arrebola



TÍTULO DE LA TESIS: TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE LA GLICERINA, SUBPRODUCTO EN LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL, EN PRODUCTOS DE INTERÉS EN QUÍMICA FINA E INDUSTRIAL.

DOCTORANDO: RAFAEL CARLOS ESTÉVEZ TOLEDANO

INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

La Tesis Doctoral que el doctorando D. Rafael Carlos Estévez Toledano presenta es el fruto del trabajo que, de manera sumamente satisfactoria, inició durante la realización del Máster de Química Fina Avanzada, 2013, y que ha venido desarrollando hasta la actualidad. Desde Junio de 2014 está disfrutando de un contrato de Personal Investigador en Formación (PIF) con cargo al Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía (P11-TEP-7723).

La Tesis Doctoral supone un avance en el estudio de reacciones de la glicerina, que permiten valorizar este subproducto generado, en gran cantidad, en la producción de biodiesel, a la vez, que hace más rentable este proceso. La glicerina es considerada una de las moléculas base de las llamadas “biorefinerías”, por lo que su transformación, en compuestos orgánicos de gran interés tanto en Química Fina como en la Industria Química, supone uno de los grandes retos, económico y tecnológico, en la transformación de la biomasa. Las reacciones objeto de estudio han sido, principalmente, la deshidratación de glicerina a acroleína (propenal) y la reacción de eterificación empleando

alcoholes, especialmente, t-butanol. Las reacciones se han llevado a cabo en fase líquida, empleando calefacción convencional y por microondas, y en presencia de catalizadores heterogéneos, de acuerdo con los principios de la Química Sostenible. Se han sintetizado y caracterizado sólidos, con centros ácidos de fortaleza media, mayormente centros de Lewis, como es el fosfato de aluminio amorfo, así como nuevos sólidos basados en fosfato de aluminio pero modificados convenientemente con la introducción de grupos sulfónico, que aportan centros ácidos de Brönsted de gran fortaleza, como son silicoaluminofosfatos amorfos, no descritos en la bibliografía. Para ambas reacciones, resultados destacables de actividad/selectividad/estabilidad de los catalizadores han sido obtenidos, en comparación con los existentes en bibliografía.

Los sólidos han sido exhaustivamente caracterizados estructural; textural y químicamente (composición química, propiedades ácidas por diferentes métodos, etc.) obteniéndose valores de rendimiento en la formación de acroleína y en la formación de éteres (di- y tri-) similares o incluso mejor a los reportados para otros catalizadores, incluidos los comerciales. Además, el importante papel, que la naturaleza y fortaleza de los centros ácidos junto a las propiedades texturales, juega en el comportamiento catalítico los sólidos estudiados ha sido puesto de manifiesto.

El trabajo que el doctorando ha desarrollado, le ha permitido adquirir destreza en el manejo de una gran variedad de técnicas de análisis (Análisis térmico diferencial, Espectroscopías Infrarroja y Raman; Difracción de rayos-X, XPS, etc.), que ha tenido como consecuencia lograr una perfecta y total caracterización de los sólidos estudiados. Además, ha sabido resolver con soltura dificultades que se han ido produciendo en el transcurso de la investigación así como adoptar decisiones apropiadas en función de los resultados que ha ido obteniendo.

La estancia de tres meses de duración en el “Department of Inorganic Chemistry and Catalysis” de la Universidad de Utrecht (Holanda) bajo la supervisión del Prof. Bert Weckhuysen, además de permitir presentar la Tesis Doctoral en la modalidad internacional, le ha permitido conocer y utilizar técnicas “in situ” de monitorización de la reacción de eterificación de la glicerina con n-butanol y la utilización, también, de reactores a presión.

La realización de cursos y la participación en un amplio número de Congresos, específicos relacionados con la temática de la Tesis, así como la exhaustiva revisión bibliográfica llevada a cabo, le han permitido analizar e interpretar los resultados minuciosamente y plasmarlos tanto en los artículos publicados como en las presentaciones orales que ha realizado.

De hecho, los resultados experimentales derivados de las investigaciones que constituye la Tesis Doctoral han sido presentados y discutidos en tres artículos científicos de gran relevancia en el campo de la Catálisis. También, han sido presentados en un amplio número de Congresos Nacionales e Internacionales a los que ha asistido, tal como se detalla a continuación. Asimismo, es coautor de otros artículos dado su participación activa en la investigación en ellos recogida.

ARTÍCULOS

- **Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates.**
R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Applied Catalysis B: Environmental 213 (2017) 42–52.
- **Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas.**

- R. Estevez, M. I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, D. Luna, F.J. Romero-Salguero, F.M. Bautista. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 526, 155-163
- **Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts.**
R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista. *Chemical Engineering Journal* 282 (2015) 179–186.
 - **Insight into the gas-phase glycerol dehydration on transition metal modified aluminium phosphates and zeolites.**
Susana Lopez-Pedrajas, Rafael Estevez, Fatima Blanco-Bonilla, Diego Luna, Felipa M. Bautista. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 92 (2017) 2661-2672.
 - **Catalytic behaviour of mesoporous metal phosphates in the gas-phase glycerol transformation.**
S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, R. Navarro, D. Luna, F.M. Bautista. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 421 (2016) 92-101

COMUNICACIONES A CONGRESOS INTERNACIONALES

- **Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol on amorphous silicoaluminophosphates (Short oral presentation).**
R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. *European Congress on Catalysis, EUROPACAT 2017: A bridge to the future*. Florencia, 2017.
- **Acetalisation of glycerol with acetone over heterogeneous catalysts (póster).**
R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. *European Congress on Catalysis, EUROPACAT 2017: A bridge to the future*. Florencia, 2017.

- **Methanol transformation into formaldehyde and dimethoxymethane over catalysts based on vanadia (póster).**
 F. Blanco-Bonilla, S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. 8th World Congress on Oxidation Catalysis, Cracovia, 2017.
- **Catalytic performance in the toluene selective oxidation on systems based on vanadium oxide and aluminum phosphate (póster).**
 F. Blanco-Bonilla, S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. 8th World Congress on Oxidation Catalysis, Cracovia, 2017.
- **Influence of the reaction parameters in the simultaneous dehydration and oxidation of glycerol (póster).**
 S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. 8th World Congress on Oxidation Catalysis, Cracovia, 2017.
- **Production of acrylic acid through oxidehydration of glycerol on bifunctional catalysts (póster).**
 S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. 8th World Congress on Oxidation Catalysis, Cracovia, 2017.
- **Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous silicoaluminophosphates (póster).** R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: 6th EuCheMS Chemistry Congress. Sevilla, 2016.
- **Modified AlPO_4 for dehydration of glycerol in gas phase (póster).** S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: XXI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-21). Delf (Holanda), 2014.

- **Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts (póster).** R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: XXI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-21). Delf (Holanda), 2014.

COMUNICACIONES A CONGRESOS NACIONALES Y SEMINARIOS

- **Reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol catalizada por distintos silicoaluminofosfatos sintéticos amorfos con grupos sulfónico en su estructura (comunicación oral).**
- R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.
- **Modificación de zeolitas para su empleo en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol (póster).**
R. Estévez, I. Iglesias, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.
- **Transformación de glicerina en ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada por fosfatos metálicos (póster).**
S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.
- **Puesta a punto de la oxi(deshidratación) de glicerina sobre un fosfato de Al y V (póster).**
S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.

- **Transformación de metanol a dimetoximetano empleando catalizadores de vanadio-fosfato de aluminio (póster).**

F. Blanco-Bonilla, S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.
- **Fosfatos de aluminio modificados con pequeñas cantidades de hierro como catalizadores en la hidroxilación de benceno, en presencia de N₂O (póster).**

R. Navarro, R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.
- **Reacción catalítica de eterificación de la glicerina con tert-butanol catalizada por sólidos ácidos, empleando radiación microondas (comunicación oral).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: VI Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO VI). Córdoba, 2017.
- **Estudios preliminares de la reacción de eterificación de la glicerina con n-butanol en fase líquida (póster).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, H.C. Genuino, D. Luna, B.M. Weckhuysen, F.M. Bautista. Congreso: VI Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO VI). Córdoba, 2017.
- **Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous silicoaluminophosphates (póster).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: 6th EuCheMS Chemistry Congress. Sevilla, 2016.

- **Empleo de microondas en la reacción catalítica de eterificación de glicerina con tert-butanol (póster).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: II Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis. Ciudad Real, 2016.
- **Obtención catalítica de solketal en fase líquida por reacción de acetalización de glicerina con propanona (comunicación oral).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.
- **Estudio de la reacción catalítica de eterificación de glicerina con tert-butanol en fase líquida (póster).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.
- **Parámetros de activación en la obtención de acroleína a partir de glicerina sobre fosfatos metálicos (comunicación oral).**

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.
- **Comportamiento catalítico de fosfatos metálicos en la oxidación selectiva de propeno (póster).**

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, E. Gaigneaux, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.

- **Producción catalítica de solketal a partir de glicerina por reacción de acetalización con propanona en fase líquida (póster).**
 R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: V Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO V). Córdoba, 2015.
- **Transformación catalítica de glicerina a acroleína en fase líquida (póster).**
 R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: V Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO V). Córdoba, 2015.
- **Transformación de propeno sobre fosfatos metálicos (póster).**
 S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, E. Gaigneaux, F.M. Bautista. Congreso: V Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO V). Córdoba, 2015.
- **24.- Transformación catalítica de glicerina, subproducto en la obtención de biodiesel, en productos de interés en química fina e industrial.** R. Estevez, F.M. Bautista. III Congreso de Investigadores en Formación en Agroalimentación ceiA3. 2014
- **Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts (póster).**
 R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: XXI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-21). Delf (Holanda), 2014.

- **Modified AlPO_4 for dehydration of glycerol in gas phase (póster).**
 S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: XXI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-21). Delf (Holanda), 2014.
- **Producción de acroleína a partir de glicerina, en fase líquida, empleando catalizadores heterogéneos (flash oral).**
 R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Investigación en catálisis para el futuro. Málaga, 2014.
- **Transformación catalítica de la glicerina por reacción de acetalización con propanona (póster).**
 R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, A. Romero-Merino. D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Investigación en catálisis para el futuro. Málaga, 2014.
- **Obtención de acroleína en fase gaseosa sobre fosfato de aluminio modificado (flash oral).**
 S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Investigación en catálisis para el futuro. Málaga, 2014.
- **Sistemas a base de fosfato de aluminio modificado con metales de transición: síntesis y caracterización (póster).**
 S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista. Congreso: XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. Santander, 2013.

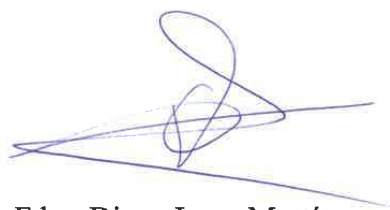
Por todo ello, se autoriza la presentación de la Tesis Doctoral.

Córdoba, 20 de Septiembre de 2017

Firma de los directores

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'F. Bautista', with a large, sweeping flourish extending to the right.

Fdo.: Felipa Mª Bautista Rubio

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Diego Luna Martínez', with a large, stylized flourish extending to the right.

Fdo.: Diego Luna Martínez

Las investigaciones realizadas en la presente Memoria de Tesis Doctoral forman parte de un Plan de Investigación desarrollado por el Grupo de Investigación FQM-162. Este Plan de Investigación ha sido subvencionado con cargo al Proyecto de Excelencia P11-TEP-7723 concedido por la Junta de Andalucía y los fondos FEDER, así como por el Proyecto ENE2016-81013-R concedidos por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad y los fondos FEDER.

Por otra parte, el doctorando ha disfrutado de una beca de Personal Investigador en Formación (PIF), con cargo al Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía P11-TEP-7723. Además, el Instituto de Estudios de Postgrado de la Universidad de Córdoba (IDEP) proporcionó una ayuda para la realización de una estancia de tres meses en el “Department of Inorganic Chemistry and Catalysis” de la Universidad de Utrecht (Holanda).

Mediante la defensa de esta Memoria de Tesis Doctoral se pretende a optar a la obtención del título con Mención Internacional, habida cuenta de que el doctorando reúne los requisitos para tal mención, según el artículo 35 de la Normativa Reguladora de los Estudios de Doctorado de la Universidad de Córdoba:

1. El doctorando ha realizado una estancia de tres meses de duración en el “Department of Inorganic Chemistry and Catalysis” de la Universidad de Utrecht (Holanda).
2. Parte de la Memoria de la Tesis Doctoral se ha redactado en una lengua distinta de las lenguas extranjeras
3. Cuenta con los informes favorables de dos doctores expertos con experiencia acreditada, pertenecientes a una institución no española de Educación Superior:

Dra. Anna M. Kaczmarek (Ghent University, Belgium)

Prof. Patricio Ruíz Barrientos (Catholic University of Louvain, Belgium)

4. Un miembro del tribunal que ha de evaluar la Tesis es un doctor experto con experiencia acreditada, perteneciente a una institución no española de Educación Superior, y es distinto del responsable de la estancia mencionada en el primer apartado:
Dra. Suzana Ferreira Dias (Departamento de Ciencias e Ingeniería de Biosistemas, Universidad de Lisboa)
5. La presentación de parte de esta Tesis Doctoral se realizará en una lengua distinta de las lenguas oficiales de España.

AGRADECIMIENTOS

Suele decirse que andando es como se hace el camino, y, en este camino que es la vida, siempre he pensado que aunque todos los pasos son importantes, hay algunos que te hacen avanzar un poco más que otros. Sin duda, estos tres últimos años han constituido uno de los pasos más grandes que uno puede dar en su trayectoria académica y profesional, pero yo lo elevaría también a uno de los pasos más grandes que uno puede dar en su desarrollo personal. Y es que son muchos los retos que conllevan realizar una Tesis Doctoral, o al menos, a mi así me lo parece. Cuando me paro a pensar, me alegro al ver lo afortunado que soy de las personas que he tenido alrededor en esta dura, pero maravillosa etapa. Además, también dicen que es de bien nacido ser agradecido, por ello, en las siguientes líneas me gustaría mostrar mi agradecimiento hacia dichas personas.

En primer lugar, me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis, Felipa María Bautista Rubio y Diego Luna Martínez. A Diego le agradezco su disponibilidad y ayuda a lo largo de toda la Tesis Doctoral, así como la preocupación porque todo concluyera de la mejor manera posible. A Feli le tengo que agradecer muchas cosas. Antes que nada, la oportunidad que me brindó de unirme a este bonito Proyecto, la verdad que cuando empecé, no sabía el esfuerzo que iba a requerir. Además, la capacidad de trabajo, la constancia, el entusiasmo, las ganas de seguir aprendiendo y, sobre todo, el rigor científico son cualidades que vi en Feli desde el minuto uno y que de alguna u otra manera, me ha ayudado a incorporarlas a mi persona y de esta forma ir creciendo poco a poco. Por todo ello, muchísimas gracias de corazón.

También quisiera dar las gracias a los profesores Francisco José Romero Salguero y Cesar Jiménez Sanchidrián por su ayuda y colaboración en la parte

de la Tesis relacionada con el empleo de materiales híbridos orgánico inorgánicos basados en sílice en el estudio de la reacción de eterificación de la glicerina con tert-Butanol.

Asimismo, quisiera agradecer al resto del personal del Departamento de Química Orgánica, tanto docente (José María, Alina, Dolores, Alberto, César, Paco Urbano, Antonio Ángel, Rafael Ruiz, Paco Romero, Rafael Luque, Ángel y Marilud), como técnico (Pablo y María) y administrativo (Rafael Barbudo y Mar).

Igualmente, agradecer al profesor Bert Weckhuysen del Departamento de Química Inorgánica y Catálisis de la Universidad de Utrecht (Países Bajos) por darme la oportunidad de realizar la estancia en su Grupo de Investigación. Además, agradecer a todos los integrantes de dicho grupo, en especial a Pieter, Homer, Antonio, Miguel, Ana, Bea, Iván, Fang y Khaled.

Del mismo modo, me gustaría dar las gracias al personal del Servicio de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba, en especial a Juan Isidro Corredor, de la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear, a Isabel M^a García, del Servicio de la Unidad de Análisis y Espectrometría de Masas, y a Juan García, de la Unidad de Espectroscopia NIR/MIR, por toda la ayuda prestada.

Sin duda me gustaría agradecer también a aquellos becarios con los que, en algún momento de la Tesis, he compartido laboratorio (Afi, Majid, Omar, Weiyi, Antonio Pineda, Carmen, Ana, Daily, Ali).

Además, como en todos los caminos existen piedras donde tropezar, éste no iba a ser menos. Me gustaría hacer una mención a todos aquellos compañeros que me han ayudado bien echándome una mano para levantarme tras tropiezos inesperados o bien ayudándome a eludir algún que otro tropiezo inevitablemente evitable, valga la redundancia. Para todos ellos, Juan Amaro,

Alfonso, Loles, Antonio, Kaquisco, Lucrecia, Elena, Yimo, Checa, Fran, Vicente, Juan y Carlos, gracias.

A partir de aquí, voy a dedicar unas pocas palabras más ya que siento que estas personas sin duda se las merecen. A mi Dolores, incansable trabajadora, gran científica y mejor compañera. Todos sabemos que mereces todo lo bueno que te pase. A Marisa, porque siempre tiene buenas palabras, buenos consejos y sin duda un gran conocimiento que compartir, muchísimas gracias porque sin tu granito de arena (granazo más que granito), esta lectura hubiera llegado más tarde sin lugar a dudas. Por último, pero no menos importante, a Dani, Almudena, Yimo y Fran, por todos los momentos compartidos, tanto en el laboratorio como fuera de él, incluyendo los Congresos. Muchísimas gracias por saber escuchar y por supuesto, animar. Hablando de los Congresos, me acuerdo sin duda de los compañeros de otras Universidades con los que he compartido momentos inolvidables, entre ellos, Jon Ander, Marina, Miryam, Jose, Rocío, entre muchos otros.

No puedo olvidarme de mis compañeros de grupo, Mayte y Rafael Navarro, los cuales, a pesar de haber coincidido poco tiempo juntos, siempre han tenido palabras de apoyo y me han dado sabios consejos. A Fátima solo puedo decirle que mil gracias por toda la ayuda que me ha dado de manera desinteresada, siempre intentando sumar y aportar. A Susana no tengo mucho, sino muchísimo que agradecerle, ella fue la que me introdujo en el laboratorio, explicándome una y otra vez los diversos aparatos, al principio no con demasiada paciencia, pero sí con la suficiente como para nunca decir no. Además, aunque ella se jacte de decir que no somos amigos, siempre se ha comportado como una de las mejores. A mi Bea, porque si para no separarme de ella desde los 3 años tengo que hacer un Doctorado, pues se hace. En serio, sabes de sobra que eres mi mejor amiga, una persona con la que siempre podré contar y además una de las personas más trabajadoras, perseverantes y

obstinadas que conozco, así como una gran científica. Sigue así, que conseguirás lo que quieras.

A mis padres, mi hermano y mi familia entera, porque cuando en el camino oscurece y hace frío, que mejor manta para arroparse que la mejor familia que uno podría tener. Las caras de orgullo de todos ellos cada vez que llegaba con alguna novedad, en forma de publicación, no tienen precio, y ha valido cada ápice de esfuerzo que he empleado en ello.

Mis últimas palabras no podrían ser para otra persona que para ti, Laura. Porque desde que apareciste en mi vida no te has cansado de hacerme feliz. Sabes tan bien como yo la cantidad de quebraderos de cabeza que ha conllevado la Tesis. Siempre me sorprenderá la confianza ciega que tienes en todo lo que hago, mayor incluso de la que yo mismo deposito en mí. Podría estar escribiendo un libro entero agradeciéndote todo y aun así sentiría que no te lo agradezco lo suficiente. A por la siguiente etapa de nuestras vidas; gracias, gracias y mil gracias por ser como eres.

Por último, siempre en mi corazón, mi abuela, que no pudo ver el culmen de todo esto pero que seguro que está orgullosa de SU NIÑO.

A todos, GRACIAS DE CORAZÓN.

Índice general



ÍNDICE GENERAL

RESUMEN/SUMMARY.....	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	21
I.1. Consideraciones Generales.....	25
I.2. Escenario actual del empleo de recursos energéticos.....	29
I.3. Valorización de glicerina.....	38
I.4. Descripción general de los catalizadores empleados.....	55
CAPÍTULO II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	83
CHAPTER III. RESULTS AND DISCUSSION: PRODUCTION OF ACROLEIN FROM GLYCEROL IN LIQUID PHASE ON HETEROGENEOUS CATALYSTS.....	89
III.1. Introduction.....	95
III.2. Experimental section.....	98
III.3. Results and Discussion.....	102
III.4. Conclusions.....	115
CHAPTER IV. RESULTS AND DISCUSSION: ETHERIFICATION OF GLYCEROL WITH TERT-BUTYL ALCOHOL OVER SULFONATED HYBRID SILICAS.....	119
IV.1. Introduction.....	125
IV.2. Experimental.....	130
IV.3. Results and Discussion.....	134
IV.4. Conclusions.....	150

**CHAPTER V. RESULTS AND DISCUSSION: MICROWAVE-ASSISTED
ETHERIFICATION OF GLYCEROL WITH TERT-BUTYL ALCOHOL
OVER AMORPHOUS ORGANOSILICA-ALUMINUM PHOSPHATES**

.....161

IV.1. Introduction.....167

IV.2. Experimental.....171

IV.3. Results and Discussion.....176

IV.4. Conclusions.....199

CHAPTER VI. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS.....211

INDICIOS DE CALIDAD.....225

OTRAS APORTACIONES CIENTÍFICAS.....231

ANEXO 1. MATERIALES Y MÉTODOS.....241

ANEXO 2. PUBLICACIONES.....287



Resumen/Summary

RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL “*TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE LA GLICERINA, SUBPRODUCTO EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL, EN PRODUCTOS DE INTERÉS EN QUÍMICA FINA E INDUSTRIAL*”

1. Introducción o motivación de la Tesis Doctoral

En la actualidad, los combustibles fósiles son el principal recurso energético del mundo. Sin embargo, dada su limitada disponibilidad, se hace primordial la búsqueda de energías alternativas que palien o sustituyan el empleo de estos combustibles fósiles como principal fuente energética. Entre estas alternativas, la biomasa se ha erigido como uno de los principales recursos a partir del cual obtener energía, ya que es una fuente abundante de carbono de origen renovable que puede ser empleada no solo para la obtención de biocombustibles sino también de productos químicos de alto valor añadido [1, 2].

Entre los diferentes compuestos que se pueden obtener a partir de la biomasa, en las últimas dos décadas, el biodiesel ha adquirido especial importancia, siendo el biocombustible más utilizado en la actualidad como fuente de energía alternativa a los motores diésel. Además es renovable, biodegradable y presenta muy baja toxicidad, con lo que es más seguro de manejar, transportar y almacenar que el diésel.

El método más empleado para obtener biodiesel es por reacción de transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con alcoholes (por ejemplo, metanol y etanol) en presencia de una base fuerte. En esta reacción, se genera como subproducto glicerina en un 10% en peso respecto del total del biodiesel producido [3], esto es, por cada tonelada de biodiesel se obtienen 100 kg de glicerina.

Como consecuencia del incremento en la producción de biodiesel en las últimas dos décadas, se ha generado una gran cantidad de glicerina, provocando un descenso importante en el valor del precio de glicerina cruda desde 500 US\$/tonelada en el año 2001 hasta 100 US\$/tonelada en el año 2011 [4]. Esta disminución en el precio de mercado de la glicerina tiene como consecuencia una reducción en la rentabilidad del proceso de producción del biodiesel.

Diferentes estrategias están siendo adoptadas con el objetivo de reducir dicho remanente de glicerina. Una de las opciones consiste en el desarrollo de procesos para la obtención de biocombustibles que integren la glicerina, es decir, la producción del biocombustible evitando la formación de dicho subproducto [5]. La otra opción sería el empleo de la glicerina como molécula plataforma para la obtención de compuestos de interés en Química Fina e Industrial. De esta forma, al igual que en las refinerías existe una petroquímica fundamentada en unos pocos compuestos orgánicos, la glicerina podría ser el compuesto base de una “oleoquímica” derivada de una biorefinería [6].

Además, al igual que ocurre con la gran mayoría de los procesos que constituyen la petroquímica, la transformación de la glicerina se llevaría a cabo mayoritariamente mediante procesos catalizados, preferentemente, por catalizadores heterogéneos [2, 7, 8].

La Catálisis Heterogénea se considera uno de los pilares fundamentales de la Química Sostenible. Por ello, la puesta en práctica de procesos catalizados con el objetivo de revalorizar dicha glicerina sería un paso importante hacia el desarrollo sostenible. De hecho, el número de trabajos científicos sobre la transformación catalítica de la glicerina en compuestos de alto valor añadido, en la última década, es muy elevado [7].

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es la investigación de nuevos sólidos que sirvan como catalizadores en diferentes reacciones de

valorización de la glicerina, para obtener compuestos orgánicos de interés, en Química Fina e Industrial.

2. Contenido de la investigación

La presente Tesis Doctoral abarca la síntesis y caracterización de catalizadores con diferentes propiedades, texturales y ácidas, y su posterior aplicación en reacciones de valorización de la glicerina, como son la deshidratación para la obtención de acroleína o la eterificación con tert-butanol para la obtención de éteres que son empleados como aditivos al diésel y al biodiésel. Además, en dichas reacciones se ha evitado el empleo de disolventes con el fin de preservar los principios de la Química Sostenible.

- En el trabajo *“Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts”* se ha sintetizado un fosfato de aluminio amorfo mediante un método sol-gel simple y económico y se ha calcinado a dos temperaturas diferentes, 450 y 650 °C. Los dos sólidos han sido exhaustivamente caracterizados y testados en la reacción de deshidratación de la glicerina para obtener acroleína, en fase líquida. Además del fosfato de aluminio, se han empleado también, a modo comparativo, dos zeolitas comerciales, HY y H-ZSM-5, esta última con dos relaciones diferentes de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

- En el trabajo *“Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas”* se ha llevado a cabo la puesta a punto de la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol, empleando para ello un catalizador comercial ampliamente utilizado en reacciones que requieren la presencia de centros ácidos fuertes, como es la Amberlita-15, que es un poliestireno, entrecruzado con divinilbenceno, con grupos sulfónicos en su

estructura. Además de esta Amberlita-15, se han probado una serie de sílices híbridas funcionalizadas con grupos sulfónicos. Estas sílices híbridas, sintetizadas por miembros del Grupo de Investigación FQM-346, fueron obtenidas mediante un método de post-oxidación de puentes tetrasulfuro presentes en los materiales. Los resultados obtenidos empleando las sílices híbridas han sido comparados con los obtenidos empleando la Amberlita-15.

- En el trabajo *“Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates”* se ha reportado la síntesis novedosa de una serie de silicoaluminofosfatos amorfos con grupos sulfónico en su estructura mediante un método sol-gel. Para ello, se empleó una sal de aluminio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ácido fosfórico y un compuesto organosilano. Las diferentes variables de síntesis que se estudiaron fueron, la relación molar Al/P en la mezcla inicial, la cantidad de compuesto organosilano añadido, la temperatura de calcinación (250 y 310 °C) y el tipo de compuesto organosilano. Se emplearon dos distintos, uno de ellos que incorpora el grupo organosulfónico directamente en la estructura del sólido y, el otro, que incorpora un grupo organotiol que, posteriormente, es oxidado para obtener el grupo organosulfónico. Los sólidos sintetizados fueron empleados en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol empleando microondas como medio de calefacción. Además, a modo comparativo se empleó también calefacción convencional.

Además de lo indicado anteriormente, la reacción de acetalización de la glicerina con acetona, para obtener solketal, ha sido también objeto de estudio. Asimismo, durante una estancia de 3 meses realizada en el *“Department of Inorganic Chemistry and Catalysis”* de la Universidad de Utrecht, Holanda se estudió la reacción de eterificación de la glicerina con n-butanol. En cuanto a estas dos últimas reacciones, a pesar de que se han obtenido resultados prometedores, algunos de los cuales se han presentado en diferentes Congresos,

un estudio con mayor profundización es necesario, con el objetivo de obtener mejores rendimientos a los productos de interés.

3. Conclusiones

Como conclusión general, los sólidos sintetizados, con propiedades texturales y ácidas específicas de acuerdo a los requerimientos de las reacciones estudiadas, exhiben comportamientos catalíticos destacables, en comparación con los existentes en bibliografía, tanto en la reacción de deshidratación de la glicerina para obtener acroleína, como en la de eterificación de la glicerina con tert-butanol, ambas en fase líquida.

A continuación, se detallan las conclusiones específicas obtenidas en cada uno de los artículos publicados, que constituyen la presente Memoria de Tesis Doctoral.

En el trabajo *“Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts”* se ha llevado a cabo la reacción de doble deshidratación de la glicerina para obtener acroleína, en fase líquida, empleando un catalizador sintético y amorfo, el fosfato de aluminio (AlPO_4) calcinado a dos temperaturas diferentes 450 y 650 °C y, a modo comparativo, una serie de zeolitas comerciales tipo HY con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5.2 y una zeolita tipo H-ZSM-5 con dos relaciones diferentes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 30 y 50.

➤ El fosfato de aluminio presentó un carácter mesoporoso, independientemente de la temperatura de calcinación, aunque el tamaño de los mesoporos fue mayor para el AlPO_4 -650. Además, los centros ácidos presentes en dicho fosfato de aluminio fueron de fortaleza débil-media, siendo predominantes los centros ácidos de Lewis.

➤ Las zeolitas presentaron carácter micro y mesoporos, con mesoporos mucho más pequeños que los exhibidos por el AlPO_4 . Además, dichas zeolitas presentaron centros ácidos de mayor fortaleza que el fosfato de aluminio y una mayor proporción de centros de naturaleza Bronsted.

➤ En cuanto a la actividad catalítica, el AlPO_4 , independientemente de la temperatura de calcinación, exhibió un mayor valor de rendimiento a acroleína que las zeolitas. El mayor valor de rendimiento a acroleína (23 %) se obtuvo con el sólido AlPO_4 -650, lo que equivale a una productividad a acroleína de $3.1 \text{ mmol}_{\text{ACR}}/\text{g}\cdot\text{h}$, a $270 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica.

➤ Los centros ácidos de Lewis de fortaleza débil-media presentes en el AlPO_4 -650 favorecen la producción de acroleína. Además, el tamaño grande de los mesoporos que dicho sólido exhibe, evita la desactivación por la acción del coque que se genera durante la reacción.

➤ Sin embargo, los centros ácidos de Bronsted de mayor fortaleza, presentes en las zeolitas, promueven la formación de acroleína al inicio de la reacción, pero también una más rápida formación de coque en etapas sucesivas. Este hecho, junto con la microporosidad de dichas zeolitas, favorece el taponamiento de los poros y por tanto, la desactivación de las mismas.

En el trabajo “*Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas*” se han empleado una serie de sílices mesoporosas híbridas sulfonadas en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol, en fase líquida. Los resultados obtenidos se han comparado con los obtenidos empleando una resina comercial altamente ácida, la Amberlita-15 (A-15).

➤ El catalizador obtenido a partir de una proporción 50:50 de bis(3-(trietoxisilil)propil)-tetrasulfuro (BTEPTS) y TEOS, tras oxidación de los puentes tetrasulfuro a grupos sulfónico con H_2O_2 durante 3h, mostró los mejores resultados de actividad (Rendimiento a los h-GTBE = 28%) tras 24 h de reacción y 75 °C de temperatura, incluso superiores a los mostrados por la resina comercial Amberlita-15 (Rendimiento a los h-GTBE = 18%).

➤ Los mejores resultados alcanzados con los materiales sintetizados pueden explicarse en base a la elevada densidad de centros ácidos que exhiben, así como a sus propiedades texturales específicas y a sus características hidrófilas/hidrófobas.

➤ La estabilización de la conversión observada a partir de las 3 h de reacción empleando la Amberlita-15 puede deberse a la adsorción del agua, generada durante la reacción, en sus centros ácidos. Por su parte, los grupos silanoles presentes en las sílices híbridas parecen disminuir el efecto negativo del agua generada y, por tanto, la conversión aumentó con el tiempo, incluso después de 17 h de reacción.

➤ Además, las sílices híbridas exhibieron una mayor estabilidad térmica que la Amberlita, lo que las convierte en materiales muy interesantes para reacciones que requieran de catálisis ácida así como de temperaturas elevadas.

➤ En cuanto al estudio de los catalizadores tras su empleo en la reacción, cabe destacar que no se observó lixiviación de los grupos sulfónico. Además, la disminución del área superficial y del volumen de poro de los catalizadores usados se asoció con el bloqueo de los poros por la glicerina no reaccionada y los productos de reacción, siendo este hecho más evidente en los sólidos más hidrofóbicos.

En el trabajo “*Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates*” se ha llevado a cabo, por primera vez, la síntesis mediante un método sol-gel de una serie de silicoaluminofosfatos amorfos con grupos sulfónico en su estructura. Dichos sólidos se emplearon en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol empleando calefacción por microondas y, a modo comparativo, calefacción convencional.

➤ Todos los sólidos exhibieron carácter amorfo y porosidad, principalmente mesoporosidad, aunque el carácter macroporoso incrementó al disminuir la cantidad de aluminio. Además, el área superficial disminuyó al disminuir la cantidad de aluminio.

➤ La acidez de los materiales, obtenida por ATG, varió desde los 0.3 a los 1.2 mmol SO₃H/g. El mayor valor de acidez coincidió con el material en el que se empleó una mayor cantidad de organosílice y de aluminio.

➤ El mayor valor de rendimiento a los h-GTBE (21%) tras 15 minutos de reacción, empleando calefacción por microondas, a 85 °C y presión autógena, se obtuvo con el sólido que presentó mayor acidez. De hecho, la actividad de los sólidos estuvo directamente relacionada con la acidez de los mismos, así como con la fortaleza de los centros ácidos.

➤ El orden de actividad obtenido con los sólidos empleados fue idéntico empleando microondas y calefacción convencional, aunque en general, la actividad fue superior cuando se empleó microondas.

➤ Un descenso en el área superficial y en el volumen de poro de los catalizadores tras su empleo en la reacción fue asociado al bloqueo de los poros por los productos de reacción y la glicerina no reaccionada. De hecho, el alto porcentaje de macroporos, así como el gran tamaño de los mesoporos que

exhibieron algunos de los sólidos parecen ser factores determinantes para evitar la pérdida de actividad de los mismos en reacciones sucesivas.

4. Bibliografía

- [1] G.W. Huber, A. Corma, Synergien zwischen Bio-und Ölraffinerien bei der Herstellung von Biomassetreibstoffen, *Angewandte Chemie*, 119 (2007) 7320-7338.
- [2] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2411-2502.
- [3] F. Gunstone, M. Heming, Glycerol-an important product of the oleochemical industry, *Lipid Technology*, 16 (2004) 177-179.
- [4] C.A. Quispe, C.J. Coronado, J.A. Carvalho Jr, Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27 (2013) 475-493.
- [5] J. Calero, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, F.M. Bautista, A.A. Romero, A. Posadillo, J. Berbel, C. Verdugo-Escamilla, An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42 (2015) 1437-1452.
- [6] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, From Glycerol to Value-Added Products, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 4434-4440.
- [7] C.-H.C. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, G.M. Lu, Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, *Chemical Society Reviews*, 37 (2008) 527-549.
- [8] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 987-1000.

SUMMARY OF THE DOCTORAL THESIS “CATALYTIC TRANSFORMATION OF GLYCEROL, A BY-PRODUCT IN THE BIODIESEL PRODUCTION, INTO VALUABLE CHEMICALS FOR FINE AND INDUSTRIAL CHEMISTRY”

1. Introduction or motivation of the Doctoral Thesis

Nowadays, oil is the main energetic source in the world, but due to its limited availability, the search for new renewable energies has become essential. To compensate this depletion of fossil resources, the exploitation of biomass has emerged as one of the most important resources, because it is an abundant source of renewable carbon.

Biomass can be employed to obtain biofuels and chemicals [1, 2]. Among the different compounds that can be obtained from biomass, the production of biodiesel by transesterification of triglycerides with methanol has sharply increased, mainly in the last two decades. Biodiesel is non-toxic, renewable, biodegradable and biocompatible. Thus, it is safer to handle, store and transport than diesel.

However, the formation of biodiesel generates glycerol as by-product (10 wt.% of the total biodiesel product) [3]. The growing trend in the biodiesel production, mainly in the last two decades, has led to a large surplus of this glycerol and as a consequence a drop in its market value, from 500 US\$/ton in 2001 to 100 US\$/ton in 2011 [4]. This drop in the market value has, as the principal consequence, the decrease in the profitability of the biodiesel production process.

In this sense, several strategies have been adopted in order to diminish the amount of crude glycerol. One option is the design of glycerol-free processes in the production of renewable liquid biofuels [5]. The other option is

the use of the generated glycerol as a platform molecule to produce value-added chemicals for Fine and Industrial Chemistry. Thus, analogously to the petrochemistry related to the refineries, glycerol could be the starting compound of an oleochemistry associated to the biorefinery [6].

Furthermore, the transformation of glycerol would have to be carried out mainly by catalytic processes and, preferably, by heterogeneous ones [2, 7, 8].

Heterogeneous Catalysis is considered as one of the pillars of Sustainable Chemistry. For this reason, the implementation of catalytic processes of glycerol valorization would be a big step forwards the sustainable development. In fact, the number of research about catalytic transformation of glycerol to value-added chemicals has sharply increased in the last years [7].

The main goal of the present Doctoral Thesis is the research of new solids that can be employed as heterogeneous catalysts in different reactions of glycerol valorization, in order to obtain valuable chemicals for Fine and Industrial Chemistry.

2. Content of the research

The Doctoral Thesis covers the synthesis and characterization of catalysts with different properties, as well as their subsequent application in reactions whose main goal is the glycerol valorization, such as the dehydration of glycerol to acrolein or the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol to obtain ethers which can be used as diesel and biodiesel additives. In addition, the use of solvents in such reactions has been avoided in order to preserve the principles of the Sustainable Chemistry.

- In the paper “*Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts*” an amorphous aluminum phosphate was synthesized by a simple and cheap sol-gel method and calcined at two temperatures, 450 and 650 °C. These solids were extensively characterized and tested in the dehydration of glycerol to obtain acrolein, in the liquid phase. Besides the aluminum phosphate, two commercial zeolites with different structure and also with different SiO₂/Al₂O₃ ratio, HY and H-ZSM-5, were employed with comparison purpose.

- In the paper “*Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas*”, the study of the best reaction conditions over a commercial catalyst, Amberlyst-15 (A-15) was carried out. This macro reticular polystyrene based ion exchange resin with strongly acidic sulfonic groups has been commonly employed in reaction which requires strong acid sites, as it is the case. In addition, in collaboration with the Research Group FQM-346, different sulfonated hybrid silicas obtained by oxidative cleavage of tetrasulfide bridges, which were synthesized by members of this Research Group, have been employed. The results thus obtained were compared with those obtained on the commercial Amberlyst-15.

- In the paper “*Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates*”, the novel synthesis of a serie of organosilica-aluminum phosphates by a simple and cheap sol-gel method was carried out with varying amounts of two different organosilica precursors, 2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane (C) and (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS); and several Al/P molar ratios. The solids were calcined in air, at different temperatures. The solids were employed in the etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol using microwave as way of heating. In addition, these solids were tested using conventional heating, with comparative purposes.

Besides the aforementioned, the acetalisation of glycerol with acetone to obtain solketal has been also studied. Likewise, during the stay in the “*Department of Inorganic Chemistry and Catalysis*” of the University of Utrecht, Netherlands, the study of the etherification of glycerol with n-butanol has been carried out. Regarding these two reactions, although some promising results have been obtained, presented in different Congresses, a deeper study in order to get better results is necessary.

3. Conclusions

As a general conclusion, the synthesized catalysts, with different textural and acid properties depending on the requirements of the reaction studied, exhibited outstanding catalytic results in the reactions of dehydration of glycerol to acrolein and the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol, both in the liquid phase.

Coming up next, the specific conclusions of each of the paper published that have resulted in this Doctoral Thesis are detailed.

In the paper “***Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts***” the reaction of dehydration of glycerol to obtain acrolein, in the liquid phase, over a synthetic and amorphous aluminum phosphate (AlPO_4) calcined at two temperatures, 450 and 650 °C, was carried out. With comparative purposes, two different zeolites, HY with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 5.2 and an H-ZSM-5 with two different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios, 30 and 50 were also employed as catalysts.

➤ The aluminum phosphate exhibited a mesoporous character, independently of the calcination temperature, although the pore size was higher

on $\text{AlPO}_4\text{-650}$. Furthermore, these solids exhibited mainly Lewis acid sites of weak-medium strength.

➤ The zeolites shown both, micro and mesoporous character, with mesoporous much smaller than those exhibited by the aluminum phosphate. In addition, these zeolites exhibited stronger acid sites and a higher amount of Bronsted acid sites than the aluminum phosphates.

➤ Regarding the catalytic activity, the AlPO_4 exhibited higher yield to acrolein, independently of the calcination temperature, than the zeolites. The highest yield value (23%) was obtained on $\text{AlPO}_4\text{-650}$, which is equivalent to a productivity value of $3.1 \text{ mmol}_{\text{ACR}}/\text{g}\cdot\text{h}$, at $270 \text{ }^\circ\text{C}$ of reaction temperature under atmospheric pressure.

➤ The weak-medium Lewis acid sites, that $\text{AlPO}_4\text{-650}$ exhibited, promote the acrolein formation. Furthermore, the high size of the mesopores allows avoiding the deactivation by the coke generated during the reaction.

➤ However, the strong Bronsted acid sites in zeolites, promote the formation of acrolein at the beginning of the reaction, but also the faster formation of coke in subsequent steps. This fact, together with the microporous character of zeolites, would favor the pore blockage and, thus, their deactivation.

In the paper *“Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas”* several sulfonated hybrid silicas were employed in the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol, in the liquid phase. The results obtained were compared with those obtained over a commercial resin highly active in reactions which require strong acidity, the Amberlyst-15 (A-15).

➤ The catalyst obtained from a molar ratio of bis(3-(triethoxysilil)propyl)-tetrasulfuro (BTEPTS) and TEOS, 50:50, followed by oxidative cleavage of tetrasulfide bridges by H_2O_2 during 3 h, showed the best catalytic performance (Yield to h-GTBE = 28%) after 24 h of reaction time and at 75 °C of reaction temperature. These results were even better than those exhibited by the commercial Amberlyst-15 (Yield to h-GTBE = 18%).

➤ The best catalytic results can be explained by the high density of acid sites that the solids exhibited, together with their textural properties and their hydrophilic/hydrophobic properties.

➤ The stabilization of the glycerol conversion after 3 h of reaction time can be due to the adsorption of the water generated during the reaction on the active sites of the Amberlyst. For its part, the silanol groups that the hybrid silicas shown could palliate the negative effect produced by water and, thus, the conversion still increased with time even after 17 h of reaction time.

➤ Furthermore, the hybrid silicas exhibited a higher thermal stability than A-15, making them a very interesting material for employing in reaction which requires acid catalysts and also high temperatures.

➤ Regarding the study of the solids after their use in the reaction, it should be highlighted that there was no leaching of the sulfonic groups after reaction. Furthermore, the decrease in the surface area and the pore volume was associated with the pore blockage by unreacted glycerol and reaction products. Moreover, this effect was more evident for the most hydrophobic hybrid materials.

In the paper “*Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates*” a serie of organosilica-aluminum phosphates with sulfonic groups on their structure were synthesized, by the first time, employing a sol-gel method. These solids were employed in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. Likewise, conventional heating was also employed with comparative purposes.

➤ All the solids exhibited amorphous character and porosity, mainly mesoporosity, although the macroporosity increased as the aluminum content decreased. As this aluminum content decreased, materials with less surface area and higher macroporous character were obtained.

➤ The materials exhibited acidities ranging from 0.3 to 1.2 mmol SO₃H/g, obtained by TGA. The highest value of acidity was attained in the synthesized materials with the greatest amounts of organosilica and aluminum.

➤ The highest yield to h-GTBE (21%) was obtained after 15 minutes of reaction time, 85 °C and autogenous pressure on the most acid solid. In fact, the activity of the solids was directly related with their acidity, as well as with the strength of their acid sites.

➤ The order of activity followed by the solids was the same, independently on the way of heating employed, microwave or conventional, although in general, the activity obtained for the same catalyst using microwave as a way of heating was higher than that obtained using conventional heating.

➤ A decrease in the surface area and the pore volume values of the solids after reaction took place, associated with the blockage of the pores. Thus, a high percentage of macropores, as well as the large size of the mesopores

exhibited by some of the solids studied seem to be the key factors in avoiding the loss of activity in subsequent runs.

4. Bibliografía

- [1] G.W. Huber, A. Corma, Synergien zwischen Bio-und Ö Raffinerien bei der Herstellung von Biomassetreibstoffen, *Angewandte Chemie*, 119 (2007) 7320-7338.
- [2] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2411-2502.
- [3] F. Gunstone, M. Heming, Glycerol-an important product of the oleochemical industry, *Lipid Technology*, 16 (2004) 177-179.
- [4] C.A. Quispe, C.J. Coronado, J.A. Carvalho Jr, Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27 (2013) 475-493.
- [5] J. Calero, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, F.M. Bautista, A.A. Romero, A. Posadillo, J. Berbel, C. Verdugo-Escamilla, An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42 (2015) 1437-1452.
- [6] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, From Glycerol to Value-Added Products, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 4434-4440.
- [7] C.-H.C. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, G.M. Lu, Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, *Chemical Society Reviews*, 37 (2008) 527-549.
- [8] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 987-1000.

Capítulo 1

Introducción

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

I.1. CONSIDERACIONES GENERALES	25
I.2. ESCENARIO ACTUAL DEL EMPLEO DE RECURSOS ENERGÉTICOS	29
I.2.2. EL BIODIÉSEL COMO ALTERNATIVA A LOS COMBUSTIBLES DERIVADOS DEL PETRÓLEO	35
I.3. VALORIZACIÓN DE GLICERINA	38
I.3.1. TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE LA GLICERINA	40
I.3.2. DESHIDRATACIÓN CATALÍTICA DE LA GLICERINA PARA LA OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA.....	42
I.3.2.1. Deshidratación de la glicerina en fase gaseosa	43
I.3.2.2. Deshidratación de la glicerina en fase líquida.....	44
I.3.3. REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN DE LA GLICERINA CON EL FIN DE OBTENER ADITIVOS PARA COMBUSTIBLES.....	46
I.3.3.1. Reacción de eterificación de la glicerina con isobuteno	46
I.3.3.2. Reacción de eterificación de la glicerina con <i>tert</i> -Butanol.....	49
I.4. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS	55
I.4.1. FOSFATO DE ALUMINIO	55

I.4.2. ZEOLITAS	60
I.4.3. MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS SULFONADOS	63
I.4.3.1. Materiales híbridos orgánico-inorgánicos mesoporosos ordenados basados en sílice	63
I.4.3.2. Materiales híbridos orgánico-inorgánicos amorfos basados en sílice y fosfato de aluminio que incorporan grupos sulfónicos en su estructura..	69
I.5. REFERENCIAS	70

I.1. CONSIDERACIONES GENERALES

¿Qué mundo queremos dejar a las futuras generaciones?

Quizá, con esta pregunta a priori tan simple, surgió la idea de un desarrollo sostenible que, más que una alternativa, en los últimos años se ha comprobado que es una necesidad. El desarrollo sostenible predica el logro del desarrollo con responsabilidad ante el futuro, y es un modelo que, si se quiere preservar y mejorar la calidad de vida de las generaciones venideras, idealmente deben cumplir gobiernos, industrias, comunidades y todas las personas que habitan el planeta Tierra.

Diversas áreas de la ciencia se han unido a este pensamiento, entre ellas, claro está, la Química. La Química Sostenible, también conocida como Química Verde, se centra en el diseño de productos y procesos químicos que impliquen la reducción o eliminación de compuestos perjudiciales para el medio ambiente. Fueron Anastas y Warner los encargados de enunciar los que actualmente se conocen como los 12 principios de la Química Verde o Sostenible [1]. Entre estos doce principios se encuentran el empleo de fuentes renovables y el uso de catalizadores, con el objetivo de llevar a cabo las

reacciones químicas en condiciones más suaves, obteniendo una mayor selectividad a los productos de interés e intentando evitar, en la medida de lo posible, el empleo de disolventes.

En este sentido, la biomasa y los biocombustibles han emergido como alternativas renovables al empleo del petróleo, cuyas reservas son cada vez más escasas, en un mundo en el que la demanda energética se prevé que continúe incrementándose en los próximos años. De esta forma, se hace necesario el desarrollo de tecnologías que hagan posible de manera eficiente, económica y sostenible, el empleo de estas fuentes de energía renovables.

De hecho, la obtención de compuestos químicos de interés en Química Fina, la obtención de biocombustibles, así como la obtención de materiales a partir de la biomasa son algunos de los grandes retos de la Química en el siglo XXI. A nivel científico, se han realizado numerosos avances en este campo en los últimos años, muchos de ellos basados en el empleo de catalizadores.

La Catálisis es un pilar fundamental dentro de la Química Sostenible. En la actualidad, más del 80% de los productos químicos se generan en procesos en los que interviene un catalizador; medicamentos, pinturas, polímeros, fibras, combustibles, lubricantes, etc.

El empleo de catalizadores homogéneos tiene como principal hándicap, su complicada separación del medio de reacción, y por tanto, la dificultad de aislar los productos obtenidos. Por lo tanto, a pesar de las ventajas que presentan y sus numerosas aplicaciones, se ha estado investigando en el uso de catalizadores heterogéneos como alternativa. Los catalizadores heterogéneos pueden ser empleados como sustitutos de ácidos o bases, inorgánicas u orgánicas (H_2SO_4 , H_3PO_4 , AlCl_3 , NaOH , etc.), mediante la incorporación en su estructura de agentes que permitan el desarrollo de la función en cuestión. De esta forma, se evitaría pues el empleo de sustancias corrosivas para los sistemas de reacción en la industria. Además, la versatilidad en la manera de sintetizar

dichos catalizadores, hace posible el diseño de un catalizador específico para una reacción concreta, ofreciendo una serie de ventajas respecto de los catalizadores homogéneos [2], entre las que se pueden citar:

- Fácil separación del catalizador de los reactivos y/o productos.
- Mayor selectividad a los productos de interés.
- Posible reutilización.
- Fácil adaptabilidad en procesos continuos.

En los últimos años, se ha intensificado la búsqueda de catalizadores heterogéneos que presenten una selectividad mejorada y que hagan, por tanto, los procesos catalíticos más eficientes. Para ello, es necesario que el diseño del material sea el adecuado, con el objetivo de conseguir una estructura determinada, una buena dispersión de los centros activos, etc. Materiales como los silicoaluminofosfatos, fosfatos metálicos (AlPO, FePO, CuPO, etc.), sílices mesoporosas ordenadas (SBA-15, MCM-41, HMS, etc.), zeolitas, materiales híbridos orgánico-inorgánicos (PMOs, MOFs, etc.), ofrecen diversas posibilidades y permiten incorporar en el catalizador funciones como acidez, basicidad, centros metálicos (propiedades redox), etc. Además, también ofrecen la posibilidad de controlar o modelar la estructura de los catalizadores para conseguir diversas propiedades estructurales. De hecho, los materiales porosos presentan propiedades muy importantes para su empleo en el campo de la catálisis. También, se pueden emplear como soportes, así como adsorbentes de sustancias. Según la IUPAC [3], los materiales porosos pueden clasificarse atendiendo al tamaño de poro que presentan, según el siguiente criterio:

- Materiales microporosos: Aquellos que presentan un diámetro de poro inferior a 2 nm. Entre este tipo de materiales destacan las zeolitas, como ejemplo más relevante.

- Materiales mesoporosos: Aquellos que presentan un diámetro de poro comprendido entre 2 y 50 nm.
- Materiales macroporosos: Con un diámetro de poro superior a 50 nm.

Además de esta clasificación, existen otras basadas en el ordenamiento de los poros (periódico o al azar) o según la distribución de los mismos (estrecha o ancha).

Entre las numerosas aplicaciones de estos materiales, podemos destacar su empleo en reacciones que requieran centros ácidos, ya sean centros ácidos de Lewis o de Bronsted y de diferente fortaleza. Existen, además, diferentes maneras de incorporar centros ácidos en la estructura de los catalizadores. Una de ellas, es la formación de los centros ácidos durante la síntesis del catalizador. Por tanto, mediante variaciones en las condiciones de síntesis se podría modificar tanto la cantidad de centros en el catalizador como la fortaleza de los mismos. Otra posibilidad, es la incorporación de los centros ácidos post-síntesis, para lo que existen diversas estrategias, como el *grafting*, la impregnación hasta humedad incipiente, etc.

Por todo ello, en los trabajos de investigación incluidos en la presente Memoria de Tesis Doctoral, se muestran una serie de resultados basados en la síntesis de catalizadores heterogéneos y su aplicación en reacciones de transformación de la glicerina, subproducto obtenido durante la producción del biodiésel, en productos de interés en Química Fina e Industrial.

I.2. ESCENARIO ACTUAL DEL EMPLEO DE RECURSOS ENERGÉTICOS

En la actualidad, los principales recursos energéticos proceden de combustibles fósiles, entre los que podemos encontrar el petróleo, el carbón o el gas natural. Dado que día a día se incrementan, tanto el nivel de industrialización como la modernización, la demanda de este tipo de recursos energéticos continúa aumentando. De hecho, la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP), mediante su informe anual de 2015, cifró el consumo de petróleo en 92,70 millones de barriles diarios (mbd), lo cual supuso un aumento del 1,38% del consumo respecto a 2014. En Enero de 2017, el suministro mundial fue de 95.7 mbd. Se estima que la demanda energética para el año 2025 haya aumentado un 50%. Este aumento en la demanda, junto con la disponibilidad limitada de estos recursos, provoca un aumento progresivo del precio de los mismos. Por lo tanto, se hace primordial la búsqueda de energías alternativas que palien o sustituyan el empleo de estos combustibles fósiles como principal fuente energética.

Además, no solo debe tenerse en cuenta el factor económico, sino que también deben de considerarse los aspectos ambientales, implementándose el uso de energías renovables. Con este objetivo, la UE aprobó la nueva Directiva sobre energías renovables, (Directiva 2009/28/CE), por la que se establece que para 2020, un 20% del consumo de energía en la UE ha de proceder de fuentes renovables para reducir la cuota de emisiones de gases de efecto invernadero en un 6%. Además de esto, se prevé imponer una cuota del 10% de energía procedente de fuentes renovables en los combustibles usados para el transporte junto con criterios de sostenibilidad para los biocarburantes [4]. Asimismo, el Departamento de Energía de los Estados Unidos se ha fijado entre sus objetivos reemplazar el 30% del combustible procedente del petróleo con biocombustibles, así como reemplazar el 25% de los compuestos químicos orgánicos industriales por compuestos químicos derivados de biomasa para 2025 [5].

Algunas alternativas a la obtención de energía a partir de recursos fósiles son la energía nuclear, hidroeléctrica y la energía procedente de la biomasa. Ésta última es una fuente abundante de carbono de origen renovable que puede ser empleada para la obtención de biocombustibles y de productos químicos de alto valor añadido [6, 7]. La producción de energía a partir de la biomasa tiene la ventaja de que genera una menor cantidad de gases de efecto invernadero que los combustibles fósiles, ya que el dióxido de carbono generado durante su conversión es consumido de nuevo por las plantas existentes a través de la fotosíntesis durante el subsecuente rebrote de la biomasa, Figura I.1. [8].

Por lo tanto, el objetivo es conseguir la implantación de una biorefinería en la que, al igual que ocurre en las refinerías actuales, se puedan obtener tanto biocombustibles como productos químicos de alto valor [9] (ver Figura I.2).

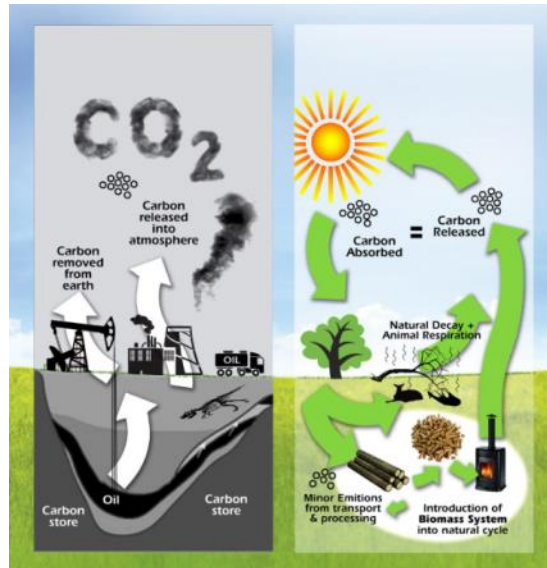


Figura I.1. Comparativa entre los ciclos del carbono y de la biomasa [8].

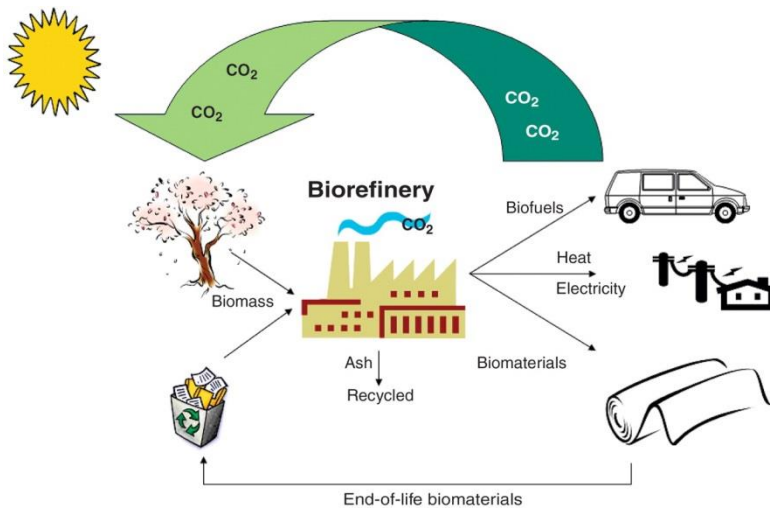


Figura I.2. Tecnología sostenible en una biorefinería integrada [9].

I.2.1. LA BIOMASA COMO MATERIA PRIMA

Como hemos indicado previamente, la biomasa se ha postulado como una alternativa ideal a los recursos fósiles. De hecho, es la única fuente sostenible de compuestos orgánicos, y se ha propuesto como una alternativa

equivalente al petróleo para la obtención de combustibles y productos químicos [10]. Los azúcares, los triglicéridos y la lignocelulosa son las principales materias primas que se obtienen a partir de la biomasa. A partir de la transformación de estas materias primas, se pueden obtener una serie de moléculas derivadas de la biomasa de las que, a su vez, se pueden obtener numerosos compuestos químicos de alto valor añadido. A estas moléculas se las conoce como moléculas base o moléculas plataforma (*platform molecules*).

La biomasa lignocelulósica es la fuente de carbono renovable más prometedora, ya que está presente en todo el mundo a un coste relativamente bajo. El componente principal es la lignina (15-20%), la cual es responsable de darle la estructura rígida a las plantas. Esta lignina está formada por hemicelulosa (25-35%) y celulosa (40-50). La hemicelulosa es un polímero formado por azúcares C5 y C6, como la D-xylosa, D-galactosa, D-arabinosa, D-fructosa y D-manosa, siendo la D-xylosa la más abundante. Esta hemicelulosa se puede despolimerizar para obtener el monómero de xylosa mediante hidrólisis ácida (por ejemplo, ácido sulfúrico). Por otro lado, la celulosa es un polímero de uniones de glucosa mediante enlaces β -glicosídicos. Sin embargo, a pesar de que es el recurso más abundante en la planta, su explotación está limitada debido a la complejidad y rigidez de su estructura. La mayoría de las aproximaciones técnicas para convertir la lignocelulosa en productos químicos y combustibles se han centrado en el estudio de tratamientos efectivos para liberar la celulosa de la lignina y posteriormente romper su estructura rígida [11]. Como se puede ver en la Figura I.3, el primer paso es la obtención de la glucosa y la xylosa a partir de celulosa y hemicelulosa, respectivamente. Posteriormente, mediante diferentes tratamientos, se pueden obtener diversas moléculas base de gran importancia [12].

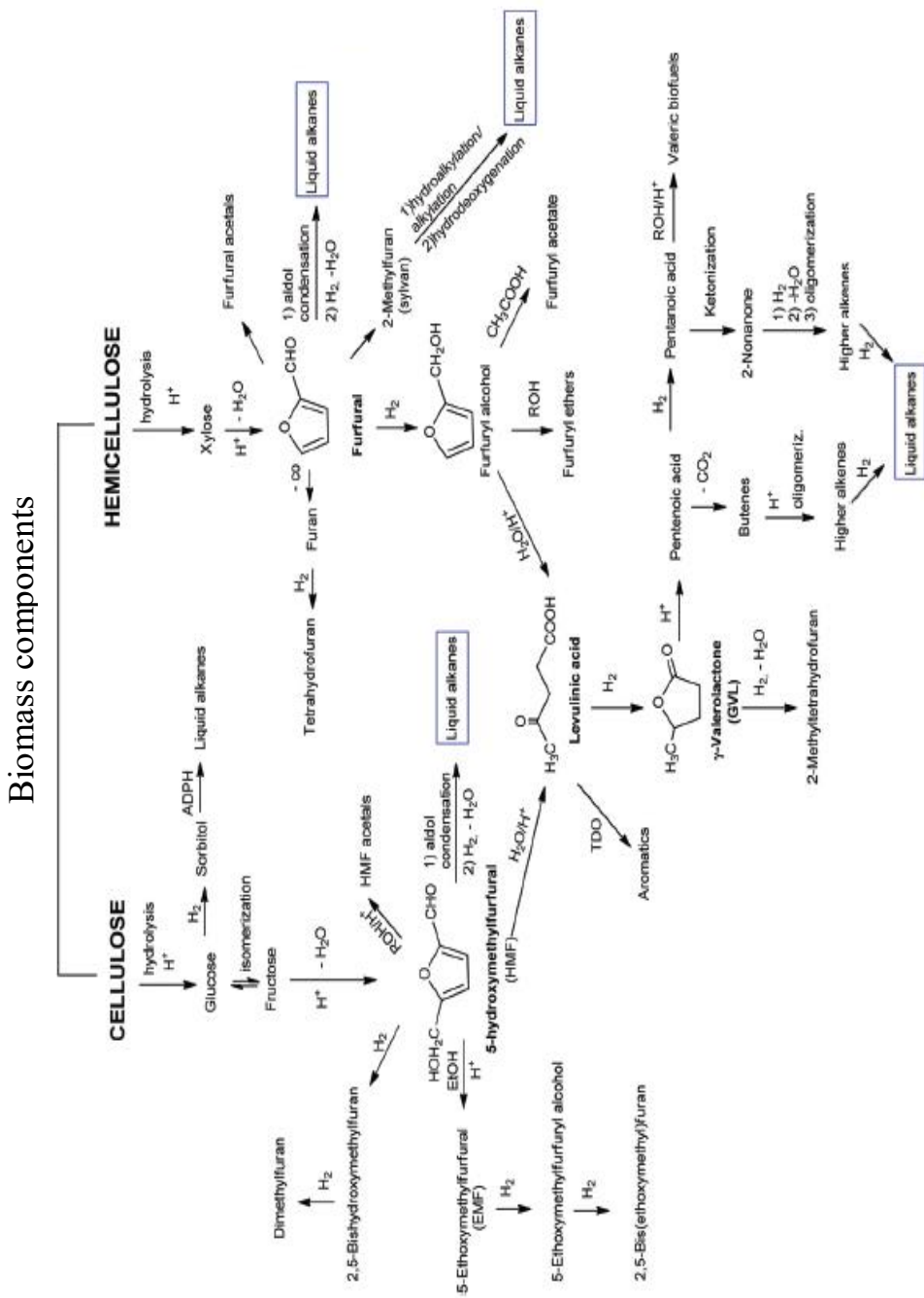


Figure I.3. Diferentes procesos para convertir la biomasa en combustibles y/o aditivos a combustibles [12].

La selección de las moléculas base más relevantes fue originalmente realizada por el Departamento de Energía de Estados Unidos (USDOE), donde T. Werpy y G. Petersen [13] destacaron 15 biocompuestos importantes para investigaciones emergentes, entre los cuales se incluyen los ácidos aspártico, glutámico, glutamínico, levulínico, fumárico, málico y también polioles como la glicerina, el sorbitol o el xililol.

Fueron Bozell y Petersen [14] quienes, posteriormente, redujeron esta lista de compuestos a un grupo de 10 moléculas plataforma, Tabla I.1, las cuales incluían además de algunos de los compuestos seleccionados originalmente, otros como el bioetanol, bio-hidrocarburos, furanos, etc.

Tabla I.1. Listado de moléculas plataforma definidas por Bozell y Petersen [14]

Listado de moléculas plataforma realizado por Bozell y Petersen	
Ácido levulínico	Sorbitol
Ácido succínico	1,2,3-propanotriol (Glicerina)
Ácido 3-hidroxipropiónico	Etanol
Ácido láctico	Xilitol
Bio-hidrocarburos	Furanos

Estas moléculas presentan múltiples grupos funcionales que le confieren una elevada reactividad. Se necesitan, por tanto, nuevas metodologías que permitan la transformación de dichas moléculas en productos de alto valor añadido de una manera más selectiva.

Además del empleo de la biomasa lignocelulósica, otra alternativa prometedora es el empleo de los lípidos naturales, como pueden ser aceites vegetales o grasas animales, para la obtención de biocombustibles como el bioetanol, el biogás o el biodiésel. El empleo de estos biocombustibles posibilitaría la disminución del consumo actual de la gasolina o el diésel como principales combustibles.

I.2.2. EL BIODIÉSEL COMO ALTERNATIVA A LOS COMBUSTIBLES DERIVADOS DEL PETRÓLEO

El biodiésel se obtiene como una mezcla de ésteres etílicos o metílicos de ácidos grasos (FAEE o FAME, Fatty Acil Ethyl Ester o Fatty Acil Methyl Ester) obtenidos por reacción de transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con alcoholes (por ejemplo, metanol y etanol). Así, el biodiésel es el combustible renovable y biodegradable más utilizado en la actualidad como fuente de energía alternativa a los motores diésel [15]. Además, tiene una mayor eficiencia de combustión, un índice de cetano superior, un punto de inflamación más elevado y no es tóxico. Por lo tanto, el biodiésel es más seguro de manejar, transportar y almacenar que el diésel.

En la actualidad, se han estudiado diferentes aceites vegetales comestibles como materia prima para la producción de biodiésel, entre ellos el aceite de colza, de palma, de girasol, de coco, etc. En la Figura I.4. se puede ver el empleo de aceites vegetales, en millones de toneladas, para la producción de biodiésel, clasificados tanto por el tipo de aceite, como por su empleo en diferentes regiones geográficas [16].

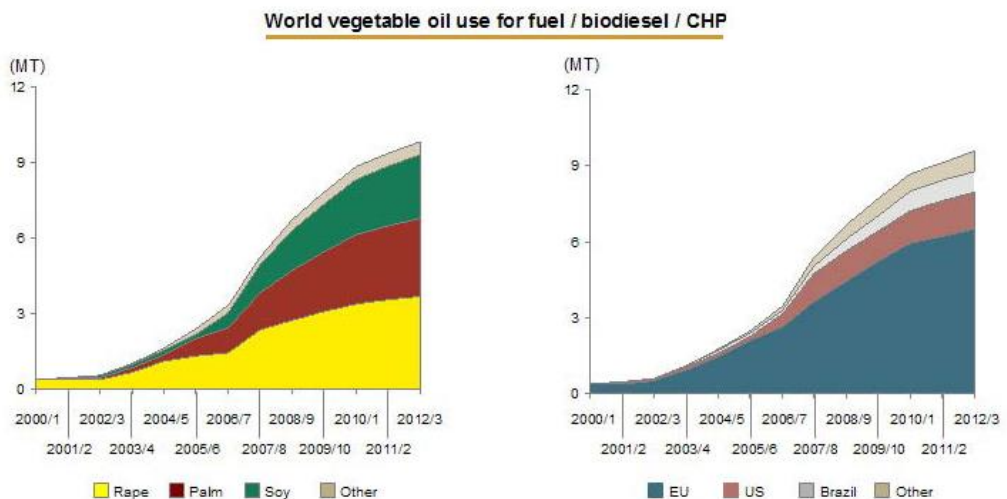


Figura I.4. Cantidad de aceite (MT) empleado para su uso en fuel y biodiésel [16].

Entre los alcoholes, el más empleado en la transesterificación para la obtención del biodiésel es el metanol, debido a sus ventajas económicas. Además, cabe indicar que la reacción de obtención de biodiésel puede ser catalizada por ácidos [17, 18], bases [19] y enzimas [20]. En la actualidad, la mayoría del biodiésel se produce mediante la transesterificación de triglicéridos con metanol usando un catalizador alcalino homogéneo (Figura I.5), ya que los catalizadores ácidos son más corrosivos para su empleo en la industria, mientras que los catalizadores enzimáticos son muy caros y se necesita de un mayor estudio para obtener una viabilidad económica del proceso.

Durante la producción de biodiésel, se genera un subproducto de glicerina del 10% en peso respecto del total del biodiésel producido [21], es decir, por cada tonelada de biodiésel producido se generan 100 kg de glicerina.

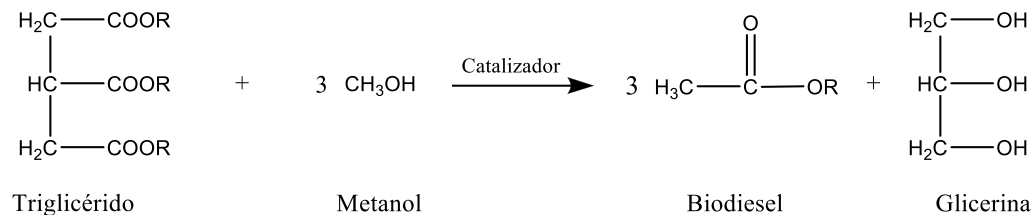


Figura I.5. Esquema de la reacción de transesterificación de los triglicéridos con metanol por catálisis básica convencional.

Como consecuencia del incremento en la producción de biodiésel, sobre todo en las últimas dos décadas, se ha generado una gran cantidad de glicerina, provocando un descenso importante en el valor del precio de glicerina cruda desde 500 US\$/tonelada en el año 2001 hasta 100 US\$/tonelada en el año 2011 [22], Figura I.6. Esta disminución en el precio de mercado de la glicerina cruda provoca, a su vez, una disminución en la rentabilidad económica del proceso.

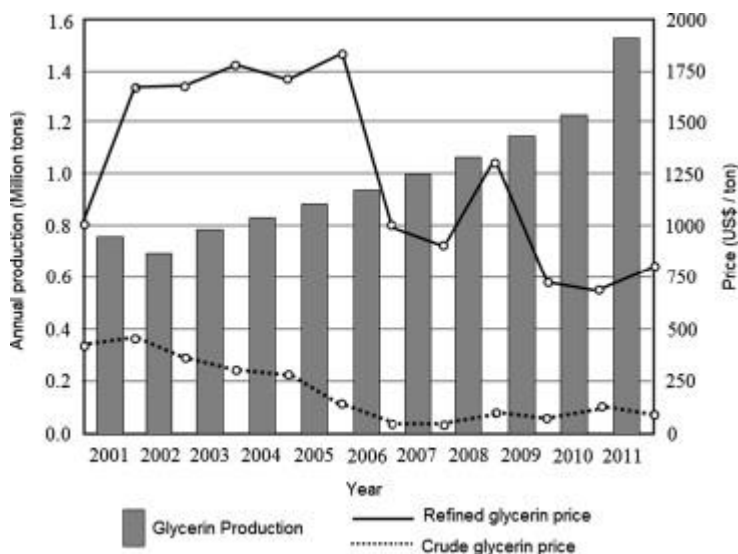


Figura I.6. Variación de la producción y del precio de la glicerina cruda y refinada [22].

Por ello, han surgido diferentes estrategias para hacer frente a esta drástica devaluación del precio de mercado de la glicerina. Una de las opciones consiste en el desarrollo de procesos de obtención de biocombustibles que integren la glicerina, evitando de esta forma la formación de dicho subproducto [23]. Otra posible alternativa, sería el empleo de la molécula de glicerina como molécula base para la obtención de numerosos productos de interés en Química Fina e Industrial.

I.3. VALORIZACIÓN DE GLICERINA

En la actualidad, existen más de 2000 usos establecidos de la glicerina como material inicial de alto valor añadido en diferentes campos, como el sector farmacéutico, alimenticio, químico e industrias de materiales sintéticos [24] (ver Figura I.7). La glicerina se emplea en cosméticos, artículos de aseo, edulcorantes, jarabes, revestimientos de superficies, pinturas y muchos otros productos.

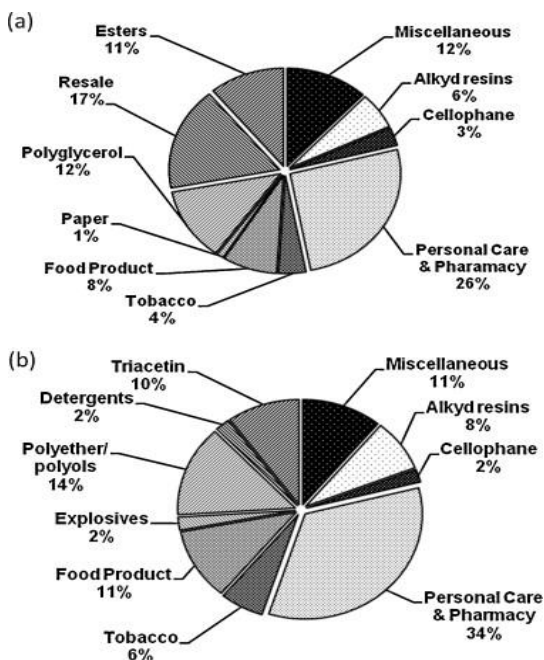


Figura I.7. Comparativa del uso final de la glicerina en los años a) 1995 [25] y b) 2005 [26].

Sin embargo, el elevado nivel de pureza requerido por industrias como la cosmética y la farmacéutica hacen inviable el establecer procesos de purificación de la glicerina cruda procedente del biodiésel, cuya composición es glicerina (80%), agua (máx. 10%), NaCl (máx. 10%) y metanol (máx. 1%), haciendo el proceso de purificación de la misma altamente costoso.

Por lo tanto, en la actualidad existe una gran cantidad de glicerina que el mercado no puede absorber. Como se dijo anteriormente, una posibilidad para sacar rédito económico y científico a la glicerina es su empleo como molécula base para la obtención de productos de interés en Química Fina que presenten alto valor añadido. Así, de igual modo que en las refinerías existe una petroquímica fundamentada en unos pocos compuestos orgánicos, la glicerina podría ser el compuesto base de una “oleoquímica” derivada de una biorefinería [27].

Además, al igual que sucede con la gran mayoría de los procesos que constituyen la petroquímica, la transformación de la glicerina se llevaría a cabo mayoritariamente mediante procesos catalizados, preferentemente, heterogéneamente [7, 28, 29].

La Catálisis Heterogénea se considera uno de los «pilares fundamentales» de la Química Sostenible, por ello, los procesos catalíticos de transformación de la glicerina son un claro exponente de puesta en práctica de la Química Verde y de la contribución, por tanto, al desarrollo sostenible. De hecho, los principios de la Química Verde formulados por Anastas y Warner al final del siglo pasado, tal como se ha indicado previamente, se pueden resumir en el siguiente enunciado “diseñar metodologías de síntesis que empleen eficazmente las materias primas, preferentemente renovables, y que reduzcan o eliminen la generación de productos, subproductos, procesos o cualquier otra forma de actuación química que genere toxicidad”.

I.3.1. TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE LA GLICERINA

Los tres grupos hidroxilo presentes en la molécula de glicerina, le confieren una elevada reactividad, pudiéndose transformar en un amplio número de otros grupos funcionales. Es por esto, que en la última década, el número de trabajos científicos dirigidos al desarrollo de catalizadores heterogéneos que permitan sustituir los catalizadores homogéneos clásicos (ácidos minerales o bases), en las reacciones de transformación de la glicerina ha sido notable. En la Figura I.8 se resumen algunos de los procesos catalíticos de conversión de glicerina para la obtención de diferentes compuestos químicos de alto valor añadido.

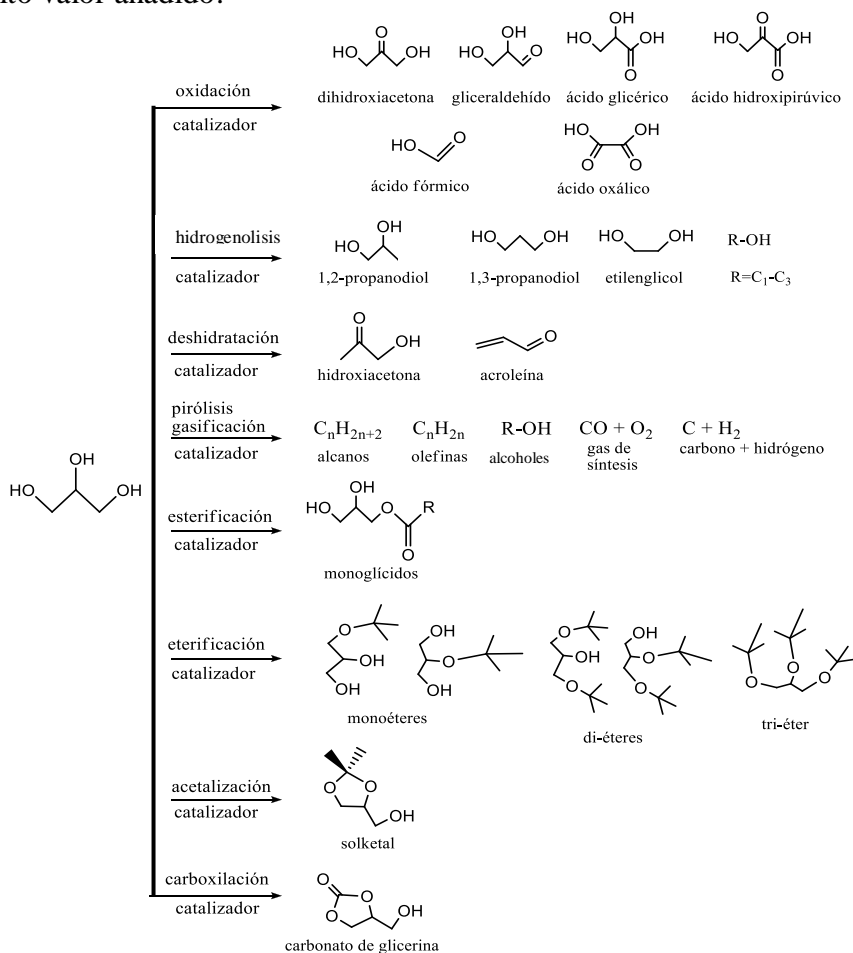


Figura I.8. Procesos catalíticos de conversión de glicerina en diferentes compuestos de alto valor añadido [28].

La oxidación selectiva de la glicerina ha sido extensamente estudiada con el objetivo de producir dihidroxiacetona (DHA) [30-33], gliceraldehído [34-36], y ácido oxálico, este último en su forma meso. Todos los derivados que se obtienen mediante este proceso tienen valor comercial. Por ejemplo, la DHA es el principal ingrediente activo en cremas solares, además de ser una molécula de partida para la obtención de polímeros degradables.

Por otro lado, la hidrogenolisis selectiva en presencia de catalizadores metálicos e hidrógeno puede producir 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol o etilenglicol. Las aplicaciones del 1,2-propanodiol van desde la industria alimentaria hasta la farmacéutica [37]. Por su parte, el 1,3-propanodiol tiene un mercado muy limitado con respecto a su isómero, aunque es más valioso [38]. De hecho, se prevé una demanda de 150kt para 2019 en relación a las 60kt demandadas en 2012. El etilenglicol es utilizado como materia prima para la síntesis de fibras sintéticas, polímeros (polietilenglicol) y explosivos.

Otra opción prometedora es la obtención de acroleína por deshidratación de la glicerina. La acroleína es un intermedio muy versátil ampliamente utilizado en la industria química para la obtención de ésteres del ácido acrílico, detergentes, polímeros superabsorbentes, DL-metionina, etc. [39, 40].

También, una alternativa en auge es el reformado de la glicerina en fase acuosa, en inglés, “aqueous phase reforming” (APR), con el objetivo de obtener hidrógeno a partir de la glicerina [41, 42].

Asimismo, los procesos de esterificación, eterificación y acetalización de la glicerina pueden dar lugar a aditivos a combustibles, entre otras aplicaciones. Así, la transesterificación y esterificación selectivas pueden rendir, entre otros compuestos, monoglicéridos (MG), que son empleados como emulsionantes en alimentos, en la industria farmacéutica y en la industria de los cosméticos [43]. Otra posibilidad es la reacción de esterificación de la glicerina con ácido acético [44] para producir acetatos de la glicerina, los cuáles pueden

emplearse como aditivos a los combustibles, mejorando las propiedades anticongelantes y la viscosidad del diésel, así como el índice de octano de las gasolinas.

La eterificación de la glicerina ha sido considerada como una de las reacciones más prometedoras dentro de su transformación en productos de interés en Química Fina e Industrial [45]. Entre los posibles éteres de la glicerina, han adquirido especial interés los *tert*-butil éteres, ya que presentan un tremendo potencial como aditivos al diésel y al biodiésel debido a que tienen propiedades físico-químicas compatibles, como son el punto de inflamación, la viscosidad, el número de cetano, etc. [46]. Además, estos aditivos pueden disminuir la emisión de partículas, hidrocarburos, monóxido de carbono y aldehídos no regulados en los vehículos diésel [47]. También, añadidos al biodiésel, mejoran su viscosidad y su poder anticongelante [48].

Por otra parte, la acetalización de la glicerina con acetona rinde principalmente el compuesto 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-metanol, más conocido como solketal. Este compuesto tiene aplicaciones como surfactante, agente potenciador del sabor y también, de aditivo a combustibles [49].

I.3.2. DESHIDRATACIÓN CATALÍTICA DE LA GLICERINA PARA LA OBTENCIÓN DE ACROLEÍNA

El proceso actual de obtención de acroleína es mediante la oxidación del propileno empleando como catalizador óxidos mixtos del tipo Bi-Mo(W)-O. Mediante este proceso se obtiene acroleína con una selectividad del 85% y un valor de conversión de propileno del 95% [50]. Sin embargo, al ser un proceso en el que el compuesto de partida es un derivado del petróleo, depende en gran medida de los precios de éste. Además, el uso de propileno contribuye directamente a la gran cantidad de dióxido de carbono emitido por las industrias a la atmósfera. Por estos motivos, el desarrollar un proceso para la obtención de

acroleína a partir de la glicerina tendría como resultado la no dependencia del petróleo y supondría un beneficio desde el punto de vista medioambiental. La obtención de acroleína a partir de glicerina, supone una doble reacción de deshidratación, como se puede ver en la Figura I.9.

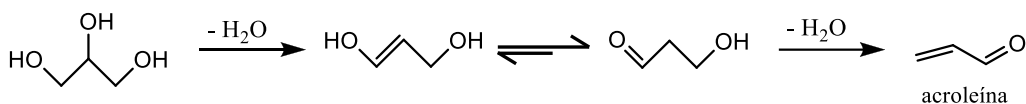


Figura I.9. Representación esquemática de la reacción de doble deshidratación de glicerina a acroleína.

Es bien sabido que esta reacción de deshidratación requiere de Catálisis ácida, siendo la homogénea con catalizadores ácidos minerales, como el ácido sulfónico, la utilizada inicialmente. Sin embargo, el empleo de Catálisis heterogénea es preferible, por las múltiples ventajas que conlleva, respecto de la homogénea. De hecho, la reacción ha sido estudiada tanto en fase gaseosa como en fase líquida, empleando una amplia variedad de catalizadores entre los que se encuentran los fosfatos, sulfatos y óxidos metálicos; heteropoliaácidos soportados y zeolitas, en presencia y en ausencia de oxígeno [51, 52].

I.3.2.1. Deshidratación de la glicerina en fase gaseosa

Uno de los sistemas catalíticos más estudiados en fase gaseosa es el sistema WO_3/ZrO_2 , cuya actividad en la producción de acroleína depende del contenido en WO_3 , alcanzándose rendimientos cercanos o superiores al 70% a temperaturas entre 300-320 °C [53-55]. Otros sistemas catalíticos muy empleados en dicha reacción han sido las zeolitas, debido a los centros ácidos de Bronsted que presentan. Una de las zeolitas más estudiadas ha sido la zeolita HZSM-5 [56-58]. También, se han llevado a cabo estudios empleando sistemas basados en Al_2O_3 o TiO_2 modificados con ácido fosfórico, por impregnación,

obteniéndose valores de conversión mayores pero de selectividad menores que los alcanzados con zeolitas microporosas [59]. Sin embargo, mediante la introducción de diferentes óxidos metálicos (W, Mo, Cu, Fe, V, Cr, Ce) en los sistemas de $\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ tuvo como resultado un aumento en el rendimiento a acroleína de un 55 a un 65% [60].

A pesar de que la reacción de deshidratación a acroleína ha sido extensamente estudiada, siguen existiendo discrepancias sobre qué tipo de centros ácidos (naturaleza y fortaleza) son los encargados de catalizar dicha reacción. Algunos estudios [54, 61] indican la gran influencia que tienen los centros ácidos de Bronsted para la producción de acroleína. Sin embargo, también ha sido reportada la cooperación entre los centros ácidos de Bronsted y Lewis [58]. También, debe tenerse en cuenta la fortaleza de los centros [62], ya que los centros ácidos de mayor fortaleza promueven la formación de coque y por tanto una desactivación más rápida de los catalizadores [63]. Además, se deben tener en cuenta otra serie de factores referentes a los catalizadores para poder explicar los resultados reportados en la literatura. Entre estos factores se pueden citar el área superficial [56], el tamaño de los poros [59], la estructura de los sólidos [64], su tolerancia al agua [65], etc.

I.3.2.2. Deshidratación de la glicerina en fase líquida

En general, los rendimientos a acroleína obtenidos en fase gaseosa son muy superiores a los obtenidos en fase líquida, incluso empleando el mismo tipo de catalizador. De hecho, existen muy pocas publicaciones sobre la deshidratación de glicerina en fase líquida, sobre todo, si lo comparamos con el número de publicaciones existentes en fase gaseosa [51, 52]. Con el objetivo de mejorar los rendimientos a acroleína en fase líquida, se han seguido diferentes estrategias. Así, Suzuki y col. [66] y Yoshimi y col. [67] llevaron a cabo la reacción en presencia de bisulfato potásico (KHSO_4), sulfato de magnesio

(MgSO₄) empleando un 5 wt.% de H₃PO₄/Al₂O₃ como catalizador a una temperatura de 280 °C a presión atmosférica y empleando como medio disolvente una mezcla de parafinas. Yang y col. [68] reportaron un rendimiento a acroleína del 17% empleando como catalizador un sulfato de zirconio súper-ácido soportado en sílice mesoporosa (SZS). Shen y col. [69] utilizaron un reactor semi-batch para llevar a cabo la reacción a presión atmosférica, y emplearon una serie de catalizadores basados en líquidos iónicos con centros ácidos de Bronsted, obteniendo un rendimiento a acroleína del 57%. Además, estudiaron la reacción empleando como catalizadores una serie de heteropoliácidos basados en silicio y wolframio, fósforo y wolframio y fósforo y molibdeno [70], obteniendo resultados de rendimiento a acroleína (78%) superiores que los obtenidos con los líquidos iónicos. Asimismo, Zsigmond empleó un heteropoliácido de fósforo y wolframio soportado sobre alúmina obteniendo un rendimiento del 25% a acroleína a 260 °C, presión atmosférica y empleando diésel como disolvente. Oliveira y col. [71] llevaron a cabo la reacción a una presión de 70 bares obteniéndose un valor muy elevado de rendimiento a acroleína (88%), empleando como catalizador una zeolita HY.

También, se ha llevado a cabo la reacción en condiciones de agua supercrítica, dando lugar a rendimientos del 25% empleando como catalizador sulfato de zinc [72].

Al igual que ocurre con la reacción en fase gaseosa, en fase líquida también existen discrepancias entre la naturaleza y fortaleza de los centros encargados en la formación de acroleína, así como en la influencia que las propiedades texturales tienen sobre el comportamiento de los sólidos empleados en la reacción. Considerando lo anteriormente expuesto, uno de los objetivos de la presente Tesis Doctoral ha sido el estudio del comportamiento catalítico de una serie de sólidos con centros ácidos de diferente naturaleza y fortaleza, así como diferentes propiedades texturales. Así, se ha empleado un fosfato de

aluminio amorfo calcinado a dos temperaturas diferentes y una serie de zeolitas comerciales con diferentes estructuras y distintas relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

I.3.3. REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN DE LA GLICERINA CON EL FIN DE OBTENER ADITIVOS PARA COMBUSTIBLES.

La glicerina no puede ser añadida directamente a los combustibles, debido a que a elevadas temperaturas polimeriza y, por tanto, podría obstruir el motor. Además, se podría obtener acroleína o diferentes compuestos tóxicos. También, dada la poca solubilidad que presenta en hidrocarburos, hace inapropiado su empleo como aditivo para combustibles. Sin embargo, los productos de la eterificación de la glicerina con olefinas y alcoholes si pueden ser empleados como aditivos. De hecho, algunos *tert*-butil éteres de la glicerina “GTBEs” mejoran los índices de octano de la gasolina y ofrecen una alternativa a los *etil tert*-butil éteres “ETBE”. De los “GTBEs”, son los *di-tert*-butil éteres “DTBGs” y el *tri-tert*-butil éter “TTBG” de la glicerina los que se pueden emplear como aditivos [73], ya que los *mono-tert*-butil éteres de la glicerina “MTBGs” no pueden ser añadidos al diésel dado que presentan baja solubilidad. Por lo tanto, lo realmente deseable es el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de los DTBGs y TTBG, comúnmente conocidos como *high-éteres* “h-GTBE”.

I.3.3.1. Reacción de eterificación de la glicerina con isobuteno

Una posibilidad de obtención de los *tert*-butil éteres de la glicerina es mediante la reacción de eterificación de la glicerina con isobuteno (IB), como se puede ver en la Figura I.10. Generalmente, la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador con propiedades ácidas. En primer lugar, la reacción se investigó empleando catalizadores homogéneos, como por ejemplo, el ácido *p*-toluenosulfónico [74]. Sin embargo, el empleo de catalizadores heterogéneos

es mucho más favorable siendo numerosos los sistemas catalíticos empleados en esta reacción. Así, el grupo de Karinen y Krause [75] estudiaron la reacción de eterificación de la glicerina con isobuteno, empleando como catalizador una resina macroreticular de cambio iónico (Amberlita 35).

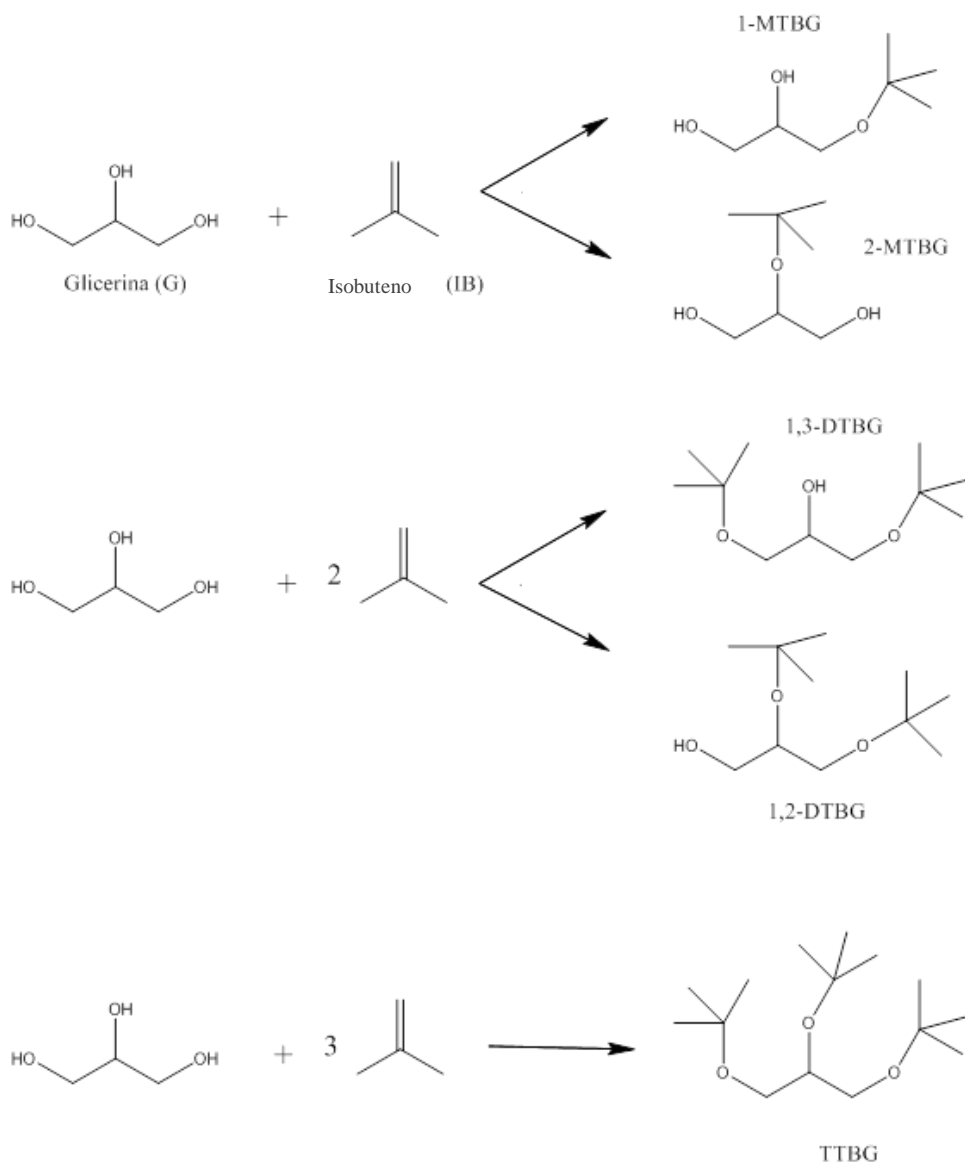


Figura I.10. Reacción de eterificación de la glicerina con isobuteno.

Tras el estudio de las condiciones de reacción, concluyeron que 80 °C, una relación molar IB/G de 3 y 1,5 MPa de presión son las mejores condiciones experimentales para la obtención de los h-GTBE. Además, Karinen y col. descubrieron que la viscosidad afecta de manera importante a la transferencia de materia entre las diferentes fases existentes en la mezcla de reacción y el catalizador. A mayor contenido de glicerina en la mezcla inicial, mayor viscosidad y menor velocidad de reacción. Asimismo, el grupo de Mravec y col. [76, 77] emplearon como sistemas catalíticos una serie de resinas de cambio iónico con diferentes estructuras macro y microreticulares (Amberlitas 15, 35, 36, 39, 31 y 119) y una serie de zeolitas (HY y H β). Además, este grupo fue, probablemente, el primero en estudiar la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-Butanol (TBA) y en ausencia de disolvente.

Además de las resinas de cambio iónico, también se han empleado otra serie de catalizadores ácidos. Entre ellos, se pueden destacar una serie de sílices mesoporosas ordenadas modificadas, durante el proceso de síntesis o post-síntesis, para incorporar grupos sulfónico en su estructura u otros grupos capaces de conferirle acidez [78, 79]. También, se han empleado zeolitas modificadas [80, 81]. De hecho, González y col. [82] llevaron a cabo un método inédito de sulfonación de una zeolita comercial Na- β , para su posterior aplicación en la reacción de eterificación. La sulfonación se llevó a cabo tanto con calefacción convencional como por microondas y los autores compararon la actividad de esta zeolita sulfonada con una sílice mesoporosa con estructura hexagonal, SBA-15, sulfonada durante la síntesis. En ambos casos, para la introducción de los grupos sulfónico se empleó el 2-(4 clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilano. Con los dos materiales sulfonados mediante microondas, se obtuvieron unos resultados muy elevados de conversión (100%) y selectividad a los h-GTBE (90%).

También, Cannilla y col. [83] llevaron a cabo la reacción empleando un ionómero perfluorosulfónico Hyflon® soportado en sílice como catalizador, consiguiendo valores superiores a los obtenidos empleando la Amberlita 15.

Otro catalizador activo en la reacción de eterificación de la glicerina con isobuteno ha sido descrito por Zhao y col. [84], el cual consiste en un catalizador basado en carbón y preparado a partir de cáscara de cacahuete carbonizada.

A pesar de los buenos resultados obtenidos al emplear isobuteno, es destacable la oligomerización que, en mayor o menor medida, experimenta dicho isobuteno lo que conlleva una disminución de la actividad catalítica a los productos de interés. En este sentido, Lee y col. [85] sintetizaron un líquido iónico (IL-6) con el objetivo de disminuir la oligomerización y aumentar así la selectividad a los productos de interés y compararon su actividad con una serie de catalizadores comerciales. De esta forma, la oligomerización del isobuteno se vio considerablemente disminuida, obteniéndose un 1.6 % de selectividad a DIB frente al 39.5% obtenido con la A-15, tras 22 horas de reacción.

I.3.3.2. Reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-Butanol

Otra opción prometedora a partir de la cual se pueden obtener los *tert*-butil éteres de la glicerina es mediante reacción de dicha glicerina con *tert*-Butanol. A pesar de que los resultados obtenidos con TBA, conversión de la glicerina y selectividad a los h-GTBE, son inferiores que cuando se emplea IB, existen una serie de razones por las que el uso de TBA es más beneficioso. En primer lugar, el uso de IB está condicionado por su elevado coste y su naturaleza no renovable. Además, es necesario operar bajo presión para mantener el IB en la fase líquida [79]. De hecho, la transferencia de materia se considera un factor determinante en la eterificación con IB, como se indicó anteriormente, y normalmente, el uso de disolvente es requerido para conseguir

un mejor rendimiento catalítico [86]. Además, la oligomerización del IB causa una disminución en la selectividad a los productos de interés, como se ha indicado, especialmente, cuando los catalizadores presentan una gran cantidad de centros ácidos fuertes [75, 79, 82]. Por lo tanto, el empleo de TBA, subproducto en la producción de polipropileno, permitiría mejorar la transferencia de materia entre las fases, disminuiría la oligomerización del IB y evitaría el empleo de disolventes en la mezcla de reacción, así como el trabajar con presiones por encima de la atmosférica.

Cuando se emplea TBA como reactivo, se pierde una molécula de agua en cada paso de la reacción de eterificación, Figura I.11. Al igual que ocurre con la reacción de eterificación con IB, es necesaria la presencia de centros ácidos fuertes, tipo Bronsted, para catalizar la reacción de eterificación con TBA. En los últimos años se han llevado a cabo diferentes estudios con el objetivo de mejorar la selectividad a los h-GTBE. Normalmente, los mejores resultados de rendimiento a los h-GTBE han sido obtenidos con las resinas de intercambio iónico, sobre todo con la Amberlita-15 [76, 77, 87-89]. Sin embargo, los grupos sulfónicos presentes en la estructura de la Amberlita-15, son la única parte hidrofílica en la estructura, por tanto, el agua generada en cada uno de los pasos de la reacción podría adsorberse en dichos centros, solvatándolos y provocando por lo tanto una más rápida desactivación.

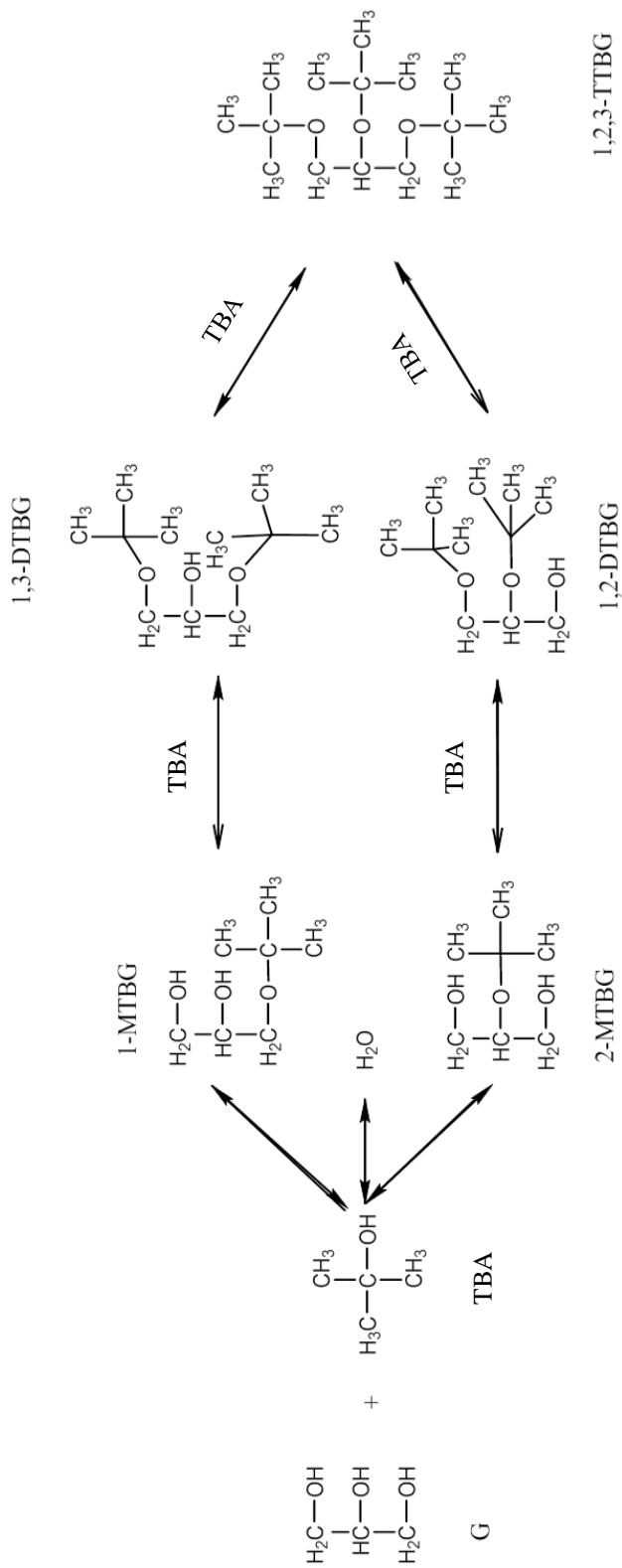


Figura I.11. Reacción de esterificación de la glicerina con TBA. En cada uno de los pasos se pierde una molécula de H₂O.

Hasta la fecha, aparte de las resinas de intercambio iónico, poca información existe sobre el empleo de otros sistemas catalíticos. Se puede destacar el empleo de carbones sulfonados [90-93] preparados partiendo de diversas fuentes de biomasa, entre las cuales se pueden citar; desechos de biodiésel, bagazo de caña de azúcar, granos de café, cáscaras de coco, etc. Los rendimientos a los h-GTBE alcanzados rondan el 20% para todos los carbones sulfonados, independientemente, del residuo empleado para la obtención de dichos carbones.

También, una serie de catalizadores basados en sílice amorfa sobre la que se ha soportado, separadamente, un monómero Nafion con grupos perfluorosulfónico (N-17) y un heteropoliácido basado en wolframio y fósforo (HPW-17) [94] han sido empleados. Adicionalmente, se han utilizado líquidos iónicos funcionalizados con grupos sulfónico [95].

Muy recientemente, se han sintetizado catalizadores en los que se ha soportado un heteropoliácido de wolframio y fósforo sobre óxido de estaño, intercambiando además cesio por algunos de los protones de dicho ácido heteropoliácido [96]. Además, se han empleado una serie de zeolitas nanoestructuradas tipo MFI, las cuáles han presentado un buen comportamiento en la reacción en cuestión.

También, al igual que en la reacción de eterificación con IB, se han utilizado zeolitas modificadas para la obtención de h-GTBE a partir de glicerina y TBA. González y col. [97] estudiaron la influencia que tienen tanto la acidez de Bronsted como la porosidad en dicha reacción, mediante la modificación de la superficie y de la acidez de una serie de zeolitas. Los mejores resultados se obtuvieron sobre una zeolita beta fluorada, que es la que presentó la mayor cantidad de centros Bronsted.

Entre los anteriores catalizadores, los mejores rendimientos a h-GTBE se han obtenido con el catalizador basado en el heteropoliácido de wolframio y

fósforo soportado sobre óxido de estaño y modificado con cesio (40%) y con la zeolita beta fluorada (27%). Además, todos los resultados parecen indicar que el número de centros ácidos favorece la reacción, aunque también las propiedades texturales, así como una buena dispersión de los centros ácidos en el catalizador son otros factores a tener en cuenta. Asimismo, el agua generada en cada paso de la reacción, como se indicó anteriormente, puede llevar a la desactivación de los centros ácidos de los catalizadores empleados, ya que este agua puede solvatar el centro activo y, de esta forma, evitar que esté disponible para los reactivos.

Por ello, también es necesario un estudio más profundo sobre cómo el carácter hidrofóbico/hidrofílico puede afectar al comportamiento de los catalizadores, ya que, como han reportado González y col. [97], el carácter hidrofílico, debido a los grupos silanoles (Si-OH), presente en sus catalizadores, podría permitir que las moléculas de agua solvataran dichos grupos evitando así que solvaten única y exclusivamente los grupos sulfónicos, que como se ha indicado previamente, son los centros activos.

Sobre esta base, en el trabajo “*Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas*” se estudió el comportamiento catalítico de una serie de sílices híbridas sulfonadas, con diferentes propiedades texturales y ácidas, en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol. Además, se estudió la influencia que tiene el carácter hidrofóbico/hidrofílico en la desactivación de los catalizadores.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en dicho trabajo, se propuso la síntesis de una serie de silicoaluminofosfatos amorfos con grupos sulfónico en su estructura con el objetivo de mejorar los rendimientos previamente obtenidos. La síntesis se llevó a cabo mediante un método sol-gel, simple y económico, y se evaluó su comportamiento en la reacción de eterificación empleando como medio de calefacción un microondas, con el fin

de acortar los largos tiempos de reacción necesarios. Los resultados más relevantes se recogen en el trabajo “*Microwave-assisted Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates*”.

Además de las reacciones comentadas, durante la Tesis Doctoral, también se ha llevado a cabo el estudio de la reacción de acetalización de la glicerina con acetona para obtener solketal, así como la eterificación de la glicerina con *n*-butanol. En cuanto a estas dos últimas reacciones, aunque se han obtenido algunos resultados prometedores, un estudio con mayor profundización es necesario, con el objetivo de obtener mejores rendimientos a los productos de interés.

I.4. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS.

Tal como se ha indicado previamente, las reacciones que se han estudiado en la presente Tesis Doctoral necesitan de Catálisis ácida. Sin embargo, dependiendo de la reacción objeto de estudio, el tipo de centros encargados de catalizar la reacción, así como su fortaleza es diferente. Por ello, en este apartado se pretende englobar los diferentes tipos de catalizadores empleados, con el objetivo de que el lector tenga una visión general de sus propiedades y usos más relevantes.

I.4.1. FOSFATO DE ALUMINIO

El fosfato de aluminio (AlPO_4) es un sólido mesoporoso con propiedades ácido-base que puede actuar como catalizador, puro o formando parte de sistemas mixtos, o como soporte de otras fases activas. Este material es, sin lugar a dudas, el fosfato más importante desde el punto de vista de la Catálisis.

El par de átomos Al-P es isoelectrónico y de tamaño análogo al Si-Si, de ahí que el fosfato de aluminio sea isoestructral con la sílice, cuya estructura tetraédrica presenta el átomo de silicio en el centro mientras que los de oxígeno se encuentran compartiendo los vértices.

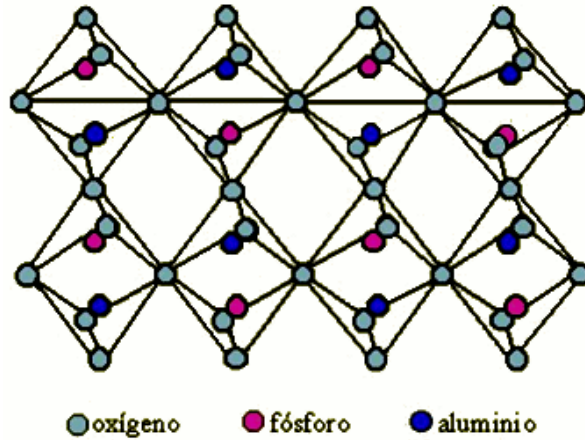


Figura I.12. Estructura del fosfato de aluminio.

En el fosfato de aluminio la mitad de las posiciones ocupadas por los átomos de silicio están ocupadas por átomos de aluminio y la otra mitad por átomos de fósforo, alternándose en su estructura, tal y como puede observarse en la Figura I.12. El fosfato de aluminio presenta seis estructuras cristalinas diferentes, análogas a las de la sílice, que se transforman unas en otras de acuerdo al esquema mostrado en la Figura I.13. En la mayoría de los casos, cristaliza como tridimita, aunque en su difractograma de rayos-X suele mostrar varias líneas alteradas debido a la presencia de defectos estructurales.

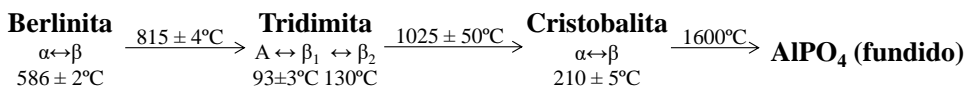


Figura I.13. Fases del fosfato de aluminio.

El fosfato de aluminio se obtiene mediante un método sol-gel a partir de disoluciones acuosas de ácido fosfórico y una sal de aluminio, empleando diferentes agentes gelificantes como el óxido de etileno, propileno, hidróxido de amonio, etc. Una vez adoptadas las condiciones idóneas de precipitación, se forma el AlPO_4 .

En los años 80, el Grupo de Investigación de Marinas y *col.* [98-103] inició una extensa investigación sobre el fosfato de aluminio que puso de manifiesto la influencia de las variables empleadas durante el proceso de síntesis en las propiedades texturales, químico-superficiales y, por ende, en el comportamiento catalítico del sólido. Así, se estudiaron entre otros factores el efecto de la sal de aluminio de partida (nitratos, sulfatos, cloruros de aluminio, entre otros); los precursores de fósforo empleados (H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, etc.); el agente gelificante (óxido de etileno, de propileno, hidróxido amónico, etc.); el pH final de precipitación; la relación molar P/Al (menor, igual o mayor a la unidad) y el tratamiento térmico al que se somete el sólido. La elección de estos parámetros permite el diseño del sólido más idóneo para cada proceso industrial.

De todos los parámetros estudiados, el efecto más determinante sobre la estructura es el del tratamiento térmico. Así, la calcinación en aire entre 500-1000 °C conduce a la deshidroxilación y por tanto al cambio en el balance de centros ácidos Bronsted-Lewis así como a la desaparición progresiva del aluminio octaédrico, que existe inicialmente junto al tetraédrico. El tratamiento por encima de 1000 °C conlleva una gran disminución en el área superficial y en la mesoporosidad debido a la transformación del fosfato amorfo en un sólido perfectamente cristalino. Para una relación Al/P igual a 1, la naturaleza de la sal de aluminio de partida así como el agente precipitante contribuyen en mayor o menor grado a tales transformaciones texturales, estructurales y a sus propiedades químicas.

Así, Tada y *col.* [104] observaron que la superficie alcanza su máximo, 655 m²/g, cuando el pH de precipitación es de 5 y la relación Al/P es de 3.

En cuanto a la fortaleza y concentración de los centros ácidos en el AlPO₄, también varían en función de la relación Al/P y el contenido de grupos OH superficiales. Mediante el estudio de IR de adsorción de piridina y 2,6-dimetilpiridina del fosfato de aluminio con relación molar Al/P de 1, se puso de manifiesto la existencia de centros ácidos de Bronsted y de Lewis en la superficie del mismo [105]. Los grupos hidroxilo unidos al P son ácidos de Bronsted y su acidez se ve aumentada por los enlaces por puentes de hidrógeno con grupos Al-OH. Cuando se desgasifica a alta temperatura, los grupos OH se condensan para formar centros ácidos de Lewis. La transformación de centros ácidos de Bronsted en centros ácidos de Lewis se puede ver esquematizada en la Figura I.14.

Los iones óxido en el fosfato de aluminio deshidratado se encuentran, principalmente, sobre los átomos de P, siendo el enlace P=O de naturaleza covalente. Se ha demostrado la existencia de dos tipos de centros ácidos de Lewis, mediante IR, por medidas de coadsorción de amoníaco y piridina; uno de ellos está aislado y el otro forma un par con un centro básico adyacente [104].

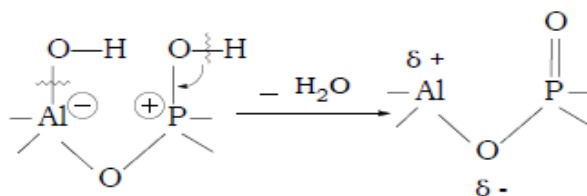


Figura I.14. Esquema de la formación de centros ácidos de Lewis en la superficie del catalizador por deshidratación de grupos hidroxilo contiguos.

También, las propiedades ácido-base superficiales del fosfato de aluminio pueden ser modificadas por la acción de aditivos como cationes alcalinos (Li,

Na y K) o aniones (fluoruro o sulfato) [106-110]. En líneas generales, los cationes alcalinos aumentan el número de centros básicos, manteniendo el de centros ácidos, mientras que la adición de aniones durante la síntesis aumenta la acidez del sólido. Este aumento es función tanto del porcentaje de ion añadido como de su naturaleza, así, a mayor porcentaje, mayor acidez mostrando los sólidos impregnados con iones sulfato mayor acidez que los impregnados con fluoruro.

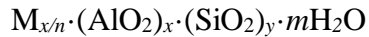
De igual modo, el fosfato de aluminio ha sido modificado con óxidos metálicos (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , Cs_2O , CeO_2 , ZnO) [99, 111-118] y otros fosfatos metálicos (Fe, Mg, Ca, Zn, Ni, Co, Mn, Cr y B) [118-121]. En general, en los sistemas mixtos, la cristalización del fosfato de aluminio se retrasa, mientras que la acidez superficial aumenta. Además, en el caso de los sistemas $\text{AlPO}_4\text{-ZnO}$ y $\text{AlPO}_4\text{-BPO}_4$ aparecen nuevas especies superficiales que confieren propiedades adicionales al sólido.

También ha sido empleado como soporte de diferentes metales como Pt, Pd, Rh y Ni, de reactivos de oxidación como KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MoO_3 , y de otros compuestos como VPO [110, 122-127]. Asimismo, se ha utilizado como soporte para la inmovilización covalente de enzimas (lipasas, glucosa oxidasa, fosfatasa ácida, etc.) [128-130].

El buen comportamiento catalítico del AlPO_4 y sistemas relacionados ha sido puesto de manifiesto no solo en reacciones típicas catalizadas por centros ácidos como craqueo de hidrocarburos, alquilación de hidrocarburos aromáticos, isomerización de olefinas, conversión de alcoholes, etc., sino también en reacciones de deshidrogenación oxidativa de alquilaromáticos, especialmente, etilbenceno en presencia de oxígeno [121, 124, 131, 132] o de nitrobenzeno [117].

I.4.2. ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de fórmula general



donde x , m y n son números enteros correspondientes a la celda unidad y M es un catión metálico de valencia n . La estructura tiene una relación de oxígeno a metal de 2, con tetraedros de composición neta (SiO_2) y (AlO_2) y una carga negativa igual al número de átomos de aluminio en posiciones estructurales.

La estructura de las zeolitas está basada, por tanto, en una red tridimensional constituida por tetraedros de SiO_4 y $(AlO_4)^-$, con los átomos de silicio y aluminio en las posiciones centrales (átomos T) y los oxígenos ocupando los vértices del tetraedro (átomos O). Estos tetraedros (unidad fundamental) se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas que constituyen las estructuras secundarias. Finalmente, estos poliedros se unen formando estructuras terciarias. Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio originan los distintos tipos de zeolitas, Figura I.15.

En este proceso, se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con la carga positiva que aporta el catión. La presencia de fuertes campos eléctricos así como sus propiedades controlables de adsorción dentro de los poros hace de las zeolitas un tipo de catalizador único, es decir, puede ser definido como un propio microreactor. En resumen, las zeolitas presentan una elevada área superficial, una dimensión de los poros de tamaño molecular, alta capacidad de adsorción, posibilidad de modular las propiedades de los centros activos y también posibilidad de pre-

activar las moléculas en los poros debido al campo eléctrico y al confinamiento molecular.

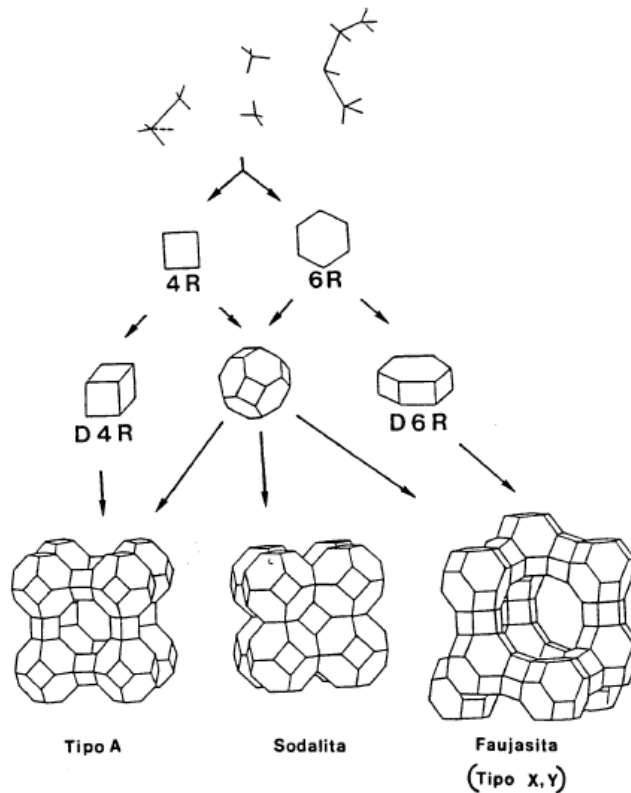


Figura I.15. Ejemplos del proceso de formación de diferentes zeolitas [133].

En la actualidad, el conocimiento que se tiene acerca de este tipo de materiales permite ver las numerosas posibilidades que ofrecen, que pueden ir desde un simple proceso de secado, hasta reacciones catalíticas complejas [134].

Durante las últimas décadas, numerosos científicos han mostrado especial interés en la síntesis de zeolitas, así como en su estructura y propiedades. Como resultado, se han obtenido un gran número de patentes

sobre la preparación de diferentes tipos de zeolitas y sobre catalizadores basados en ellas.

Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son:

- La estructura de la zeolita, determinada por el tamaño y forma de sus poros.
- El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- La relación silicio/aluminio, que puede afectar a la actividad y selectividad.
- La cantidad de protones donadores presentes en la estructura.
- La presencia de elementos metálicos activados en estado de dispersión.

Entre sus aplicaciones, cabe destacar el empleo en el refinado de petróleo [135]. De hecho, dadas las propiedades que poseen (estructura microporosa, composición química variada y facilidad de intercambio de los cationes compensadores de carga) son extensamente empleadas en procesos catalíticos como la conversión de hidrocarburos (alquilación, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, reformado selectivo, deshidratación); reacciones inorgánicas, etc. Por ello, en la actualidad, las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial. Entre las múltiples aplicaciones catalíticas se puede destacar su empleo en reacciones que necesiten de catálisis ácida [136-138], así como su empleo para la obtención de productos de interés en Química Fina [139-141]. Es por esto, que en la presente Tesis Doctoral, donde se abordan reacciones catalíticas que necesitan de centros ácidos, se han empleado una serie de zeolitas con diferentes propiedades estructurales y ácidas, como son la zeolita ZSM y la zeolita Y.

I.4.3. MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS SULFONADOS

I.4.3.1. Materiales híbridos orgánico-inorgánicos mesoporosos ordenados basados en sílice

La incorporación de grupos funcionales orgánicos en estructuras inorgánicas ha conducido al descubrimiento de materiales híbridos orgánico-inorgánicos con estructuras porosas bien definidas y propiedades únicas. La combinación de las propiedades de los componentes orgánicos e inorgánicos en un solo material es particularmente atractiva desde un punto de vista científico, ya que es posible combinar la enorme variedad funcional de la química orgánica con las ventajas de estabilidad térmica y robustez del sustrato inorgánico. De hecho, las propiedades de estos materiales difieren considerablemente de aquellos constituidos por los componentes individuales.

Existen diversos procedimientos para llevar a cabo la incorporación de los diferentes compuestos orgánicos en la estructura inorgánica, como se puede ver en la Figura I.16.

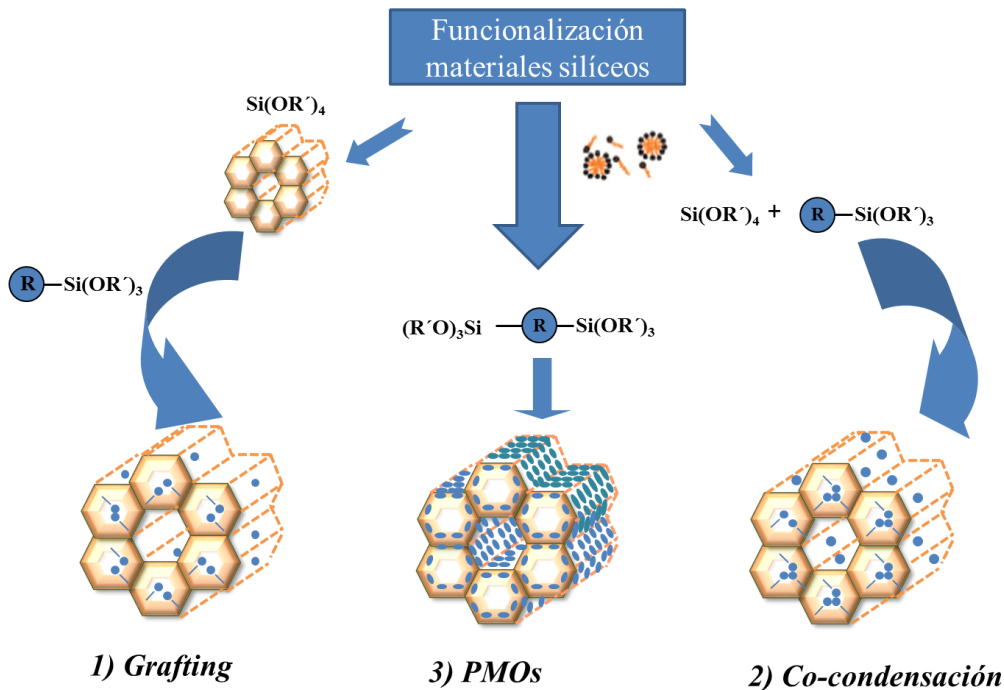


Figura I.16. Representación esquemática de los diferentes métodos de funcionalización orgánica de materiales silíceos mesoporosos [142].

1) **Funcionalización post-síntesis o método *grafting*:** La funcionalización post-síntesis de materiales silíceos o “grafting” consiste en la reacción de los grupos silanoles superficiales situados en la pared del material mesoporoso con moléculas precursoras de grupos funcionales orgánicos, generalmente organosilanos de tipo $(\text{R'O})_3\text{SiR}$ (R = grupo orgánico), Figura I.17. Dicha funcionalización de la estructura silícea podría realizarse con una amplia variedad de grupos orgánicos, tan solo variando la naturaleza del grupo R . Sin embargo, la cantidad de grupos orgánicos quedaría limitada por el número de grupos silanoles superficiales. Tras la reacción de anclaje, la estructura silícea suele permanecer inalterada. Normalmente solo se observa una ligera disminución del tamaño de poro debida a la presencia de nuevas especies en el interior del mismo.

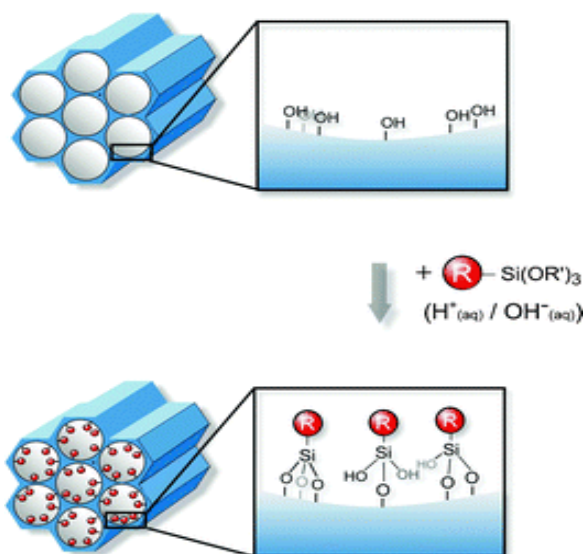


Figura I.17. Representación esquemática del método grafting de sílices mesoporosas [143].

2) Funcionalización mediante el método de co-condensación: La co-condensación o síntesis “one-pot” se basa en la condensación simultánea de especies silíceas tipo tetraalcoxisilano (por ejemplo, tetraetilortosilicato o TEOS) con organoalcoxisilanos, $\text{RSi}(\text{OEt})_3$, como se puede ver en la Figura I.18.

El organosilano participa directamente en la formación de la estructura mesoporosa, lo que implica que la química del grupo funcional se tiene que tener en cuenta a la hora de diseñar el procedimiento de síntesis. En caso contrario, el organosilano puede interferir en la formación de agregados micelares, conduciendo de este modo a un material amorfo desordenado.

Entre las ventajas que presenta este método respecto del método de grafting se encuentran la distribución más homogénea de los grupos orgánicos incorporados, los mayores rendimientos de incorporación del grupo orgánico, además de evitar las etapas o tratamientos post-sintéticos.

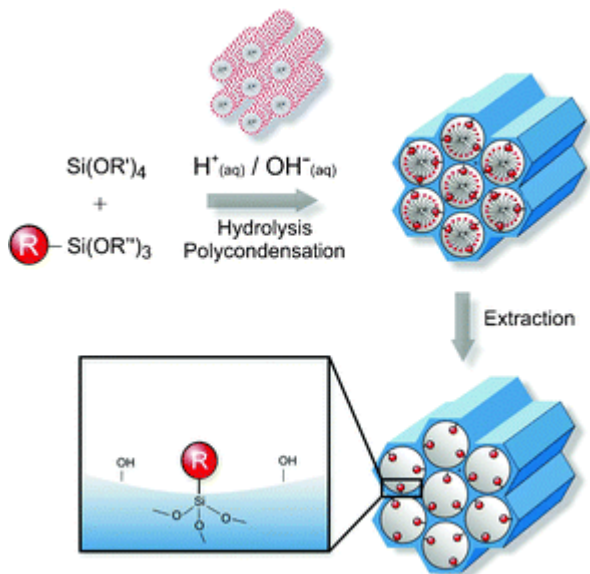


Figura I.18. Representación esquemática del método de co-condensación de sílices mesoporosas ordenadas [143].

Sin embargo, existen algunos inconvenientes asociados a este método, entre los que se puede destacar la dificultad para determinar dónde se encuentran situados los grupos funcionales, es decir, si se encuentran en la superficie interna de los poros, en la superficie externa de las partículas, dentro de las paredes de sílice o repartidos entre todas ellas. También, el grado de ordenamiento mesoscópico de los materiales disminuye con el aumento de la concentración de organoalcoxisilano en la mezcla de síntesis, conduciendo en numerosas ocasiones a materiales o sólidos desordenados [144]. Por otro lado, las reacciones de homocondensación entre el agente organosilano puede y, de hecho, generalmente disminuye la proporción de grupos orgánicos en las paredes de los poros. Por último, pero no menos importante, es el hecho de que el proceso de eliminación del surfactante puede acabar destruyendo el grupo funcional orgánico, lo que es una desventaja en el empleo de este proceso de funcionalización.

3) Uso de precursores orgánicos disilánicos: Con el fin de solventar los problemas que presentan los métodos de *grafting* y *co-condensación*, se desarrolló una tercera alternativa, consistente en la preparación de materiales Periódicos Mesoporosos Organosilícicos (PMOs). Estos materiales, sintetizados por primera vez en 1999 por tres grupos de investigación diferentes [145-147], combinan las características estructurales de la sílice mesoporosa ordenada con la funcionalización química de los polímeros orgánicos. En la Figura I.19. se muestra una visión simplificada de la estructura de estos materiales.

Estos materiales presentan una distribución homogénea de fragmentos orgánicos y óxidos inorgánicos en su estructura, pudiéndose obtener estructuras ordenadas con distribuciones estrechas de tamaño de poro, elevadas áreas superficiales, gruesas paredes de poro y elevados volúmenes de poro. La presencia de grupos funcionales orgánicos dentro de la matriz mesoporosa ordenada proporciona a estos materiales propiedades favorables similares a las de los polímeros orgánicos, pero con una mayor accesibilidad a los grupos funcionales debido a su estructura de poro abierta. Además, la composición y naturaleza de los componentes orgánicos de las paredes silíceas se pueden modificar simplemente variando el precursor disilánico utilizado en la síntesis y/o mediante modificación del puente orgánico incorporado en las estructuras sintetizadas, ya sea mediante tratamientos *in situ* o post-síntesis, lo que permite modular el carácter hidrófobo/hidrófilo de los materiales resultantes, entre otras propiedades. Por todo ello, este tipo de materiales híbridos ofrece nuevas ventajas y posibilidades con respecto a sus homólogos inorgánicos.

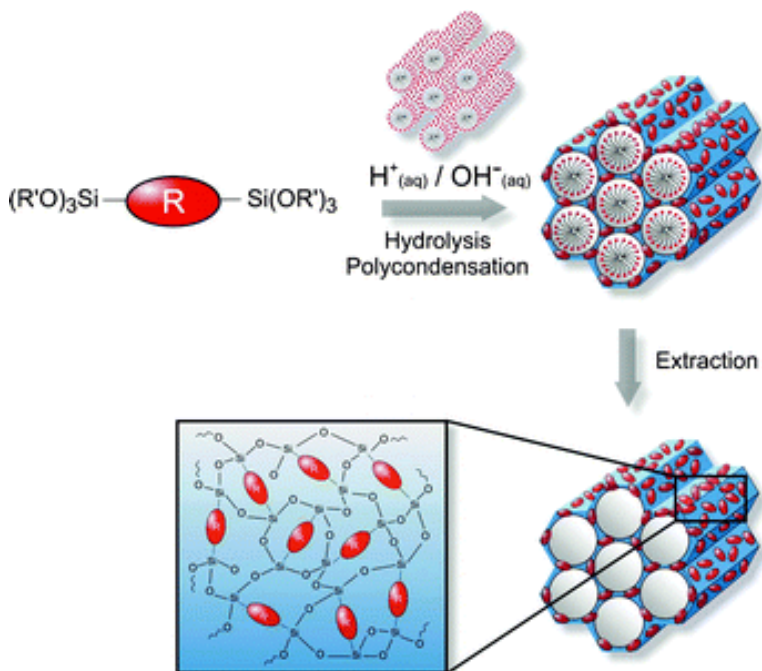


Figure I.19. Esquema de síntesis de los materiales Periódicos Mesoporosos Organosilícicos (PMOs) (R = puente orgánico) [143].

Existen numerosas aplicaciones de los PMOs en la actualidad: catalíticas, medioambientales, biológicas, analíticas, como elementos fotoactivos o como sensores, etc [148]. A continuación, nos centraremos en el interés que presentan estos materiales como catalizadores ácidos para las reacciones catalíticas objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral.

En los materiales PMOs, la acidez varía desde 0.2 hasta cerca de 2.0 mmol H^+ /g siendo los centros ácidos de Brønsted asociados a los grupos sulfónico [149]. Estos grupos sulfónico pueden estar unidos a cadenas alquílicas, arílicas o perfluoroalquílicas, aumentando la fortaleza ácida de dichos centros en el siguiente orden: ácidos alquilsulfónico < ácidos arilsulfónico < ácidos perfluoroalquilsulfónico [150-152]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, otros factores como la estructura, hidrofobia/hidrofilia, etc. pueden afectar a cada reacción particular.

Por otra parte, los materiales mesoporosos sulfonados pueden desactivarse debido a la degradación de su mesoestructura, la pérdida de grupos sulfónico y/o el envenenamiento de los centros ácidos por agua. Además, otros factores que causan la desactivación de cualquier catalizador, como el bloqueo de los poros, pueden también afectar a estos materiales [153].

I.4.3.2. Materiales híbridos orgánico-inorgánicos amorfos basados en sílice y fosfato de aluminio que incorporan grupos sulfónicos en su estructura

Los materiales estructurados basados en sílice, aluminio y fósforo (SAPOs) han sido ampliamente estudiados por diversos grupos de investigación [154-156], así como dichos materiales incorporando grupos orgánicos en su estructura [157-159]. Sin embargo, existen pocas referencias en bibliografía acerca de los materiales basados en sílice y fosfato de aluminio amorfos [160]. Además, hasta donde nosotros sabemos, no han sido sintetizados materiales híbridos orgánico-inorgánicos basados en sílice y fosfato de aluminio que presenten estructura amorfa.

La síntesis de estos materiales híbridos que incorporen grupos sulfónico en su estructura, se llevó a cabo conjugando criterios de síntesis similares a los empleados en la síntesis de los materiales amorfos tipo fosfato de aluminio [161], o aquellos basados en sílice y fosfato de aluminio [160], empleando en vez de TEOS como precursor de sílice, un compuesto organosilano que presente grupos sulfónico o precursores del mismo, como el grupo tiol.

I.5. REFERENCIAS

- [1] P.T. Anastas, J.C. Warner, Green chemistry: Theory and practice (1998) 29-56.
- [2] N. Mizuno, M. Misono, Chemical Reviews 98 (1998) 199-218.
- [3] K.S. Sing, Pure and Applied Chemistry 57 (1985) 603-619.
- [4] P.y.C. Europeo, Boletín Oficial Unión Europea (2009).
- [5] H.L. Chum, R.P. Overend, Advances in Solar Energy 15 (2003) 83-148.
- [6] G.W. Huber, A. Corma, Angewandte Chemie 119 (2007) 7320-7338.
- [7] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical Reviews 107 (2007) 2411-2502.
- [8] <http://www.ecogreenbuildings.co.uk/biomass-boiler.html>.
- [9] A.J. Ragauskas, C.K. Williams, B.H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C.A. Eckert, W.J. Frederick, J.P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, Science 311 (2006) 484-489.
- [10] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, Green Chemistry 12 (2010) 1493-1513.
- [11] J.P. Lange, Biofuels, Bioproducts and Biorefining 1 (2007) 39-48.
- [12] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, Green Chemistry 16 (2014) 516-547.

- [13] T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Eliot, L. Lasure, S. Jones, Top value added chemicals from biomass. Volume 1-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, DTIC Document, 2004.
- [14] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chemistry* 12 (2010) 539-554.
- [15] M. Verziu, S.M. Coman, R. Richards, V.I. Parvulescu, *Catalysis Today* 167 (2011) 64-70.
- [16] C.P. Palm OilHQ, Available in: <http://www.palm-oil.org>
- [17] N.U. Soriano, R. Venditti, D.S. Argyropoulos, *Fuel* 88 (2009) 560-565.
- [18] G. Guan, K. Kusakabe, N. Sakurai, K. Moriyama, *Fuel* 88 (2009) 81-86.
- [19] E.F. Aransiola, M.O. Daramola, T.V. Ojumu, B.O. Solomon, S.K. Layokun, *Modern Research in Catalysis* 2 (2013) 83.
- [20] A. Macario, F. Verri, U. Diaz, A. Corma, G. Giordano, *Catalysis Today* 204 (2013) 148-155.
- [21] F. Gunstone, M. Heming, *Lipid Technology* 16 (2004) 177-179.
- [22] C.A. Quispe, C.J. Coronado, J.A. Carvalho Jr, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 (2013) 475-493.
- [23] J. Calero, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, F.M. Bautista, A.A. Romero, A. Posadillo, J. Berbel, C. Verdugo-Escamilla, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42 (2015) 1437-1452.
- [24] M. Ayoub, A.Z. Abdullah, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2671-2686.
- [25] P. Bondioli, *Ital. J. Agron* 7 (2003) 129-135.
- [26] M. Paliagro, M. Rossi, *Green Chem* 5 (2008) 212-218.
- [27] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 4434-4440.
- [28] C.-H.C. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, G.M. Lu, *Chemical Society Reviews* 37 (2008) 527-549.

- [29] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 987-1000.
- [30] H. Kimura, *Applied Catalysis A: General* 105 (1993) 147-158.
- [31] H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, Y. Inaya, *Applied Catalysis A: General* 96 (1993) 217-228.
- [32] R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot, *Applied Catalysis A: General* 127 (1995) 165-176.
- [33] R. Ciriminna, G. Palmisano, C. Della Pina, M. Rossi, M. Pagliaro, *Tetrahedron Letters* 47 (2006) 6993-6995.
- [34] F. Porta, L. Prati, *Journal of Catalysis* 224 (2004) 397-403.
- [35] S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus, *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 637-643.
- [36] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *Catalysis letters* 99 (2005) 181-185.
- [37] A. Marinas, P. Bruijninx, J. Ftouni, F.J. Urbano, C. Pinel, *Catalysis Today* 239 (2015) 31-37.
- [38] M.I. Besson, P. Gallezot, C. Pinel, *Chemical Reviews* 114 (2013) 1827-1870.
- [39] X. Fan, R. Burton, Y. Zhou, *The Open Fuels & Energy Science Journal* 3 (2010).
- [40] T.H. A. Neher, D. Arntz, H. Klenk, W. Girke, *US Patent to Degussa Aktiengesellschaft* 5 (1995) 387.
- [41] G. Wen, Y. Xu, H. Ma, Z. Xu, Z. Tian, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 6657-6666.
- [42] A. Wawrzetz, B. Peng, A. Hrabar, A. Jentys, A. Lemonidou, J. Lercher, *Journal of Catalysis* 269 (2010) 411-420.
- [43] H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zobelein, J. Falbe, *Angewandte Chemie International Edition in English* 27 (1988) 41-62.

- [44] P. Ferreira, I. Fonseca, A. Ramos, J. Vital, J. Castanheiro, *Catalysis Communications* 10 (2009) 481-484.
- [45] M. Sutter, E.D. Silva, N. Duguet, Y. Raoul, E. Métay, M. Lemaire, *Chemical Reviews* 115 (2015) 8609-8651.
- [46] C. Beatrice, G. Di Blasio, M. Lazzaro, C. Cannilla, G. Bonura, F. Frusteri, F. Asdrubali, G. Baldinelli, A. Presciutti, F. Fantozzi, *Applied Energy* 102 (2013) 63-71.
- [47] J. Izquierdo, M. Montiel, I. Palés, P. Outón, M. Galán, L. Jutglar, M. Villarrubia, M. Izquierdo, M. Hermo, X. Ariza, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 6717-6724.
- [48] H. Nouredddini, U.S. Patent 6015440 (2000).
- [49] C.J. Mota, C.X. da Silva, N. Rosenbach Jr, J. Costa, F. da Silva, *Energy & Fuels* 24 (2010) 2733-2736.
- [50] G.W. Keulks, L.D. Krenzke, T.M. Notermann, *Advances in Catalysis* 27 (1979) 183-225.
- [51] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, H. Hezaveh, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40 (2014) 28-59.
- [52] B. Katryniok, S.b. Paul, F. Dumeignil, *ACS Catalysis* 3 (2013) 1819-1834.
- [53] J.L. Dubois, C. Duquenne, W.H. Hoelderich, J. Kervennal, to Arkema, FR 2882053 (2005)
- [54] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, *Green Chemistry* 9 (2007) 1130-1136.
- [55] P. Lauriol-Garbey, S. Loidant, V. Bellière-Baca, P. Rey, J.-M.M. Millet, *Catalysis Communications* 16 (2011) 170-174.
- [56] Y.T. Kim, K.-D. Jung, E.D. Park, *Applied Catalysis A: General* 393 (2011) 275-287.
- [57] Y.T. Kim, K.-D. Jung, E.D. Park, *Microporous and Mesoporous Materials* 131 (2010) 28-36.

- [58] Z. Wang, L. Wang, Y. Jiang, M. Hunger, J. Huang, *ACS Catalysis* 4 (2014) 1144-1147.
- [59] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 309 (2009) 71-78.
- [60] W. Suprun, M. Lutecki, H. Papp, *Chemical Engineering & Technology* 34 (2011) 134-139.
- [61] A. Alhanash, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Applied Catalysis A: General* 378 (2010) 11-18.
- [62] S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, R. Navarro, D. Luna, F.M. Bautista, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.
- [63] S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 92 (2017) 2661-2672.
- [64] J. Deleplanque, J.-L. Dubois, J.-F. Devaux, W. Ueda, *Catalysis Today* 157 (2010) 351-358.
- [65] C.S. Carriço, F.T. Cruz, M.B. Santos, H.O. Pastore, H.M. Andrade, A.J. Mascarenhas, *Microporous and Mesoporous Materials* 181 (2013) 74-82.
- [66] N. Suzuki, M. Takahashi (KAO Corp), JP Patent 2006290815 (2006).
- [67] Y. Yoshimi, Y. Masayuki, A. Torakichi, A. Takanori, (Showa Denko), JP Patent 2009179569 (2009).
- [68] L. Yang, J.B. Joo, N.D. Kim, K.S. Jung, J. Yi, *Korean Journal of Chemical Engineering* 27 (2010) 1695-1699.
- [69] L. Shen, H. Yin, A. Wang, X. Lu, C. Zhang, F. Chen, Y. Wang, H. Chen, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 759-766.
- [70] L. Shen, H. Yin, A. Wang, Y. Feng, Y. Shen, Z. Wu, T. Jiang, *Chemical Engineering Journal* 180 (2012) 277-283.
- [71] A.S. de Oliveira, S.J. Vasconcelos, J.R. de Sousa, F.F. de Sousa, A.C. Oliveira, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 765-774.
- [72] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chemistry* 8 (2006) 214-220.

- [73] M.O. Guerrero-Pérez, J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Recent Patents on Chemical Engineering* 2 (2009) 11-21.
- [74] A. Behr, L. Obendorf, *Engineering in Life Sciences* 2 (2002) 185-189.
- [75] R. Karinen, A. Krause, *Applied Catalysis A: General* 306 (2006) 128-133.
- [76] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, *Applied Catalysis A: General* 294 (2005) 141-147.
- [77] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, *Chemical Papers* 60 (2006) 224-230.
- [78] M.D. González, P. Salagre, R. Mokaya, Y. Cesteros, *Catalysis Today* 227 (2014) 171-178.
- [79] J. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. Moreno, R. Roldán, A. Ezquerro, C. Pérez, *Applied Catalysis A: General* 346 (2008) 44-51.
- [80] W. Zhao, C. Yi, B. Yang, J. Hu, X. Huang, *Fuel Processing Technology* 112 (2013) 70-75.
- [81] L. Xiao, J. Mao, J. Zhou, X. Guo, S. Zhang, *Applied Catalysis A: General* 393 (2011) 88-95.
- [82] M.D. González, Y. Cesteros, J. Llorca, P. Salagre, *Journal of Catalysis* 290 (2012) 202-209.
- [83] F. Frusteri, L. Frusteri, C. Cannilla, G. Bonura, *Bioresource Technology* 118 (2012) 350-358.
- [84] W. Zhao, B. Yang, C. Yi, Z. Lei, J. Xu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 12399-12404.
- [85] H.J. Lee, D. Seung, K.S. Jung, H. Kim, I.N. Filimonov, *Applied Catalysis A: General* 390 (2010) 235-244.
- [86] K. Klepáčová, D. Mravec, A. Kaszonyi, M. Bajus, *Applied Catalysis A: General* 328 (2007) 1-13.
- [87] M.P. Pico, J.M. Rosas, S. Rodríguez, A. Santos, A. Romero, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 88 (2013) 2027-2038.

- [88] N. Ozbay, N. Otkar, G. Dogu, T. Dogu, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8 (2010).
- [89] C. Cannilla, G. Bonura, L. Frusteri, F. Frusteri, *Environmental Science & Technology* 48 (2014) 6019-6026.
- [90] M. Gonçalves, M. Mantovani, W.A. Carvalho, R. Rodrigues, D. Mandelli, J.S. Albero, *Chemical Engineering Journal* 256 (2014) 468-474.
- [91] P.A. Celdeira, M. Goncalves, F.C. Figueiredo, S.M. Dal Bosco, D. Mandelli, W.A. Carvalho, *Applied Catalysis A: General* 478 (2014) 98-106.
- [92] M. Gonçalves, F.C. Soler, N. Isoda, W.A. Carvalho, D. Mandelli, J. Sepúlveda, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2015).
- [93] T.S. Galhardo, N. Simone, M. Gonçalves, F.C. Figueiredo, D. Mandelli, W.A. Carvalho, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1 (2013) 1381-1389.
- [94] F. Frusteri, F. Arena, G. Bonura, C. Cannilla, L. Spadaro, O. Di Blasi, *Applied Catalysis A: General* 367 (2009) 77-83.
- [95] X. Liao, S.-G. Wang, X. Xiang, Y. Zhu, X. She, Y. Li, *Fuel Processing Technology* 96 (2012) 74-79.
- [96] M. Srinivas, G. Raveendra, G. Parameswaram, P.S. Prasad, N. Lingaiah, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 413 (2016) 7-14.
- [97] M.D. González, Y. Cesteros, P. Salagre, *Applied Catalysis A: General* 450 (2013) 178-188.
- [98] J. Campelo, A. Garcia, J. Gutierrez, D. Luna, J. Marinas, *Canadian Journal of Chemistry* 61 (1983) 2567-2571.
- [99] J. Campelo, A. Garcia, J. Gutierrez, D. Luna, J. Marinas, *Colloids and Surfaces* 8 (1984) 353-360.
- [100] J. Campelo, J. Marinas, S. Mendioroz, J. Pajares, *Journal of Catalysis* 101 (1986) 484-495.
- [101] J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, *Journal of Catalysis* 111 (1988) 106-119.

- [102] J. Sanz, J. Campelo, J. Marinas, *Journal of Catalysis* 130 (1991) 642-652.
- [103] J. Campelo, M. Jaraba, D. Luna, R. Luque, J. Marinas, A. Romero, J. Navio, M. Macias, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 3352-3364.
- [104] A. Tada, M. Yoshida, M. Hirai, *Nippon Kagaku Kaishi* (1973) 1379-1384.
- [105] J. Campelo, A. Garcia, J. Herencia, D. Luna, J. Marinas, A. Romero, *Journal of Catalysis* 151 (1995) 307-314.
- [106] J. Campelo, A. Garcia, J. Gutierrez, D. Luna, J. Marinas, *Journal of Colloid and Interface Science* 95 (1983) 544-550.
- [107] J. Campelo, A. Garcia, J. Gutierrez, D. Luna, J. Marinas, *Journal of Colloid and Interface Science* 102 (1984) 107-110.
- [108] J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, *Journal of Catalysis* 102 (1986) 299-308.
- [109] J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, *Journal of Catalysis* 102 (1986) 447-451.
- [110] F. Bautista, J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, A. Romero, J. Navio, M. Macias, *Journal of Catalysis* 145 (1994) 107-125.
- [111] J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, M. Moreno, *Journal of Colloid and Interface Science* 118 (1987) 98-110.
- [112] F. Bautista, J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, A. Romero, *Applied Catalysis A: General* 96 (1993) 175-199.
- [113] F. Bautista, J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, A. Romero, J. Navio, M. Macias, *Applied Catalysis A: General* 99 (1993) 161-173.
- [114] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, R.M. Leon, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) 827-835.
- [115] F. Bautista, J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, A. Romero, *Applied Catalysis A: General* 166 (1998) 39-45.

- [116] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, *Journal of Catalysis* 173 (1998) 333-344.
- [117] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros, A.A. Romero, *Catalysis Letters* 60 (1999) 229-235.
- [118] F. Bautista, J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, R. Quiros, A. Romero, *Applied Catalysis A: General* 243 (2003) 93-107.
- [119] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, M.R. Urbano, *Journal of Materials Chemistry* 4 (1994) 311-317.
- [120] J.M. Campelo, M.S. Climent, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, *Journal of Materials Chemistry* 5 (1995) 2019-2026.
- [121] F. Bautista, J. Campelo, D. Luna, J. Marinas, R. Quiros, A. Romero, *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 611-620.
- [122] P. Kuo, B. Yang, *Journal of Catalysis* 117 (1989) 301-310.
- [123] S. Holmes, L. Sartoni, A. Burrows, V. Martin, G.J. Hutchings, C. Kiely, J.-C. Volta, *Studies in Surface Science and Catalysis* 130 (2000) 1709-1714.
- [124] F. Bautista, J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, *Journal of Catalysis* 107 (1987) 181-194.
- [125] M. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J. Marinas, M. Sempere, P. Urbano, *Applied Catalysis* 43 (1988) 41-55.
- [126] M. Climent, J. Marinas, J. Sinisterra, *Tetrahedron* 44 (1988) 2963-2968.
- [127] L. Sartoni, J.K. Bartley, R.P. Wells, A. Delimitis, A. Burrows, C.J. Kiely, J.C. Volta, G.J. Hutchings, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 4295-4297.
- [128] F.M. Bautista, M.C. Bravo, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72 (1998) 249-254.
- [129] F. Bautista, M. Bravo, J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, A. Romero, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 6 (1999) 473-481.

- [130] F. Bautista, J. Campelo, A. García, A. Jurado, D. Luna, J. Marinas, A. Romero, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 11 (2001) 567-577.
- [131] F. Bautista, J. Campelo, A. García, D. Luna, J. Marinas, R. Quiros, *Studies in Surface Science and Catalysis* 82 (1994) 759-768.
- [132] F. Bautista, J. Campelo, A. García, D. Luna, J. Marinas, *Journal of Catalysis* 116 (1989) 338-349.
- [133] S.K. Masoudian, S. Sadighi, A. Abbasi, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* 8 (2013) 54-60.
- [134] B. Yilmaz, U. Müller, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 888-895.
- [135] S. Wang, Y. Peng, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 11-24.
- [136] M. Moreno-Recio, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, *Chemical Engineering Journal* 303 (2016) 22-30.
- [137] A. Erigoni, S.H. Newland, G. Paul, L. Marchese, R. Raja, E. Gianotti, *ChemCatChem* 8 (2016) 3161-3169.
- [138] P. Losch, T.C. Hoff, J.F. Kolb, C. Bernardon, J.-P. Tessonnier, B. Louis, *Catalysts* 7 (2017) 225.
- [139] M.G. Clerici, *Topics in Catalysis* 13 (2000) 373-386.
- [140] M.J. Climent, A. Corma, A. Velty, *Applied Catalysis A: General* 263 (2004) 155-161.
- [141] K.S. Arias, M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4 (2016) 6152-6159.
- [142] M.I. López Martínez. Tesis Doctoral: Síntesis de Materiales Híbridos Organosilícicos y su Aplicación como Adsorbentes y Catalizadores, Córdoba (2015).
- [143] F. Hoffmann, M. Fröba, *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 608-620.
- [144] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, *Advanced Materials* 12 (2000) 1403-1419.
- [145] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of the American Chemical Society* 121 (1999) 9611-9614.

- [146] T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, *Nature* 402 (1999) 867-871.
- [147] B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 3302-3308.
- [148] P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F.J. Romero-Salguero, *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 3913-3955.
- [149] J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, *Chemical Reviews* 106 (2006) 3790-3812.
- [150] B. Rác, P. Hegyes, P. Forgo, Á. Molnár, *Applied Catalysis A: General* 299 (2006) 193-201.
- [151] M. Rat, M.H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, T.O. Do, *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 26-31.
- [152] W. Shen, D. Dubé, S. Kaliaguine, *Catalysis Communications* 10 (2008) 291-294.
- [153] J. Liu, Q. Yang, M.P. Kapoor, N. Setoyama, S. Inagaki, J. Yang, L. Zhang, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 12250-12256.
- [154] D. Zhao, Z. Luan, L. Kevan, *Chemical Communications* (1997) 1009-1010.
- [155] H. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, *Annu. Rev. Mater. Res.* 35 (2005) 351-395.
- [156] M. Choi, R. Srivastava, R. Ryoo, *Chemical Communications* (2006) 4380-4382.
- [157] L.A. da Costa, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, R.A. Machado, P.H. de Araújo, C. Sayer. 11° Congresso Brasileiro de Polímeros, 3816-3821.
- [158] K. Sarkar, S.C. Laha, A. Bhaumik, *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006) 2439-2444.
- [159] A. Kondo, S. Haraguchi, K. Maeda, *Journal of Porous Materials* 19 (2012) 935-942.

[160] F. Wijzen, B. Koch, J. Rocha, A. Esculcas, M. Liegeois-Duyckaerts, A. Rulmont, *Journal of Catalysis* 177 (1998) 96-104.

[161] F. Bautista, J. Campelo, D. Luna, J. Marinas, R. Quirós, A. Romero, *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 611-620.



Capítulo 2.

Hipótesis y Objetivos

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Las hipótesis y objetivos que se propusieron alcanzar en esta Tesis Doctoral pueden resumirse en los siguientes puntos:

Hipótesis 1

La acroleína es un intermedio ampliamente utilizado por la industria química como materia prima para la producción de ácido acrílico. De hecho, alrededor del 85 % del ácido acrílico producido a nivel mundial se obtiene por oxidación de acroleína. Asimismo, se puede transformar en sus ésteres (acrilatos), en glutaraldehído, poliuretano y resinas de poliéster.

La acroleína, a su vez, también se emplea en la producción de polímeros superabsorbentes, detergentes, productos farmacéuticos, etc. Asimismo, se usa como agente antimoho en el tratamiento del papel, como biocida en el tratamiento de aguas y como agente eterificante en la preparación de almidones modificados empleados en la industria alimentaria. Su aplicación directa más significativa es el uso como herbicida para controlar el crecimiento de plantas acuáticas, matando las células vegetales por reacción con las moléculas biológicas y la destrucción de la membrana celular. También, debido a su afinidad por los grupos sulfhídrico, causa la desnaturalización de enzimas vitales. Además, la acroleína refinada se usa para la síntesis de L- metionina, de fragancias y de colorantes.

Actualmente, la obtención, a nivel industrial, de acroleína consiste en la oxidación de propileno, empleando como catalizadores, óxidos mixtos del tipo Bi-Mo(W)-O. Por este proceso se obtiene acroleína con una selectividad del 85% y un valor de conversión de propileno del 95%. Al implicar este proceso un derivado del petróleo, como es el propileno, tiene una gran dependencia de los precios de éste. Además, el uso de propileno contribuye directamente a la

gran cantidad de dióxido de carbono, emitido por la industria, en la atmósfera. Por lo tanto, desarrollar procesos alternativos para la obtención de acroleína tendría como resultado el ahorro de petróleo y supondría un beneficio desde el punto de vista medioambiental.

Una alternativa interesante al uso de propileno para la obtención de acroleína, es la reacción de doble deshidratación de la glicerina, empleando catalizadores heterogéneos. Además, dada la gran cantidad de glicerina generada como subproducto durante la producción de biodiesel, se ha producido una devaluación de su valor en el mercado y ha provocado, también, una disminución en la rentabilidad del proceso de producción de dicho biodiesel. De esta forma, empleando la glicerina como molécula de partida para la obtención de acroleína, se estarían poniendo en práctica los principios de la Química Verde y contribuyendo, por tanto, al desarrollo sostenible.

Objetivo 1

Como primer objetivo de la presente Memoria de Tesis Doctoral se ha planteado el estudio de la reacción de doble deshidratación de la glicerina para obtener acroleína con catalizadores heterogéneos, en fase líquida y sin empleo de disolventes, con el objetivo de preservar los principios de la Química Verde. En este sentido, se ha sintetizado un fosfato de aluminio amorfo mediante un método sol-gel simple y económico, se ha calcinado a dos temperaturas diferentes y se ha caracterizado mediante diferentes técnicas. Además de este fosfato de aluminio, se han empleado a modo comparativo una serie de zeolitas comerciales. Los resultados obtenidos han permitido conocer que características y/o propiedades de los catalizadores favorecen la formación de acroleína, como está recogido en el artículo **“Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts”**.

Hipótesis 2

Otra opción prometedora para la valorización de la glicerina es su transformación en éteres por reacción de eterificación de dicha glicerina con olefinas u alcoholes. Esta reacción necesita de catálisis ácida y está controlada en el equilibrio. El interés radica, fundamentalmente, en la formación de los di-terbutil-éteres de la glicerina “DTBGs” y el tri-terbutil-éter “TTBG”, conocidos como “h-GTBE”. Dichos h-GBTE, añadidos en un 30-40% al diésel, disminuyen la emisión de partículas como hidrocarburos, CO, etc. mejorando su rendimiento. Sin embargo, la formación de mono-terbutil-éteres “MTBGs” no es muy deseada, debido a que no son compatibles con el diésel por sus diferentes propiedades físico-químicas. Por lo tanto, es necesario desplazar el equilibrio hacia la formación de los h-GTBE.

Normalmente, la reacción de eterificación de la glicerina se lleva a cabo empleando isobutileno o tert-butanol como reactivos. Sin embargo, el empleo de isobutileno presenta una serie de desventajas, como son la necesidad de emplear presiones elevadas o el uso de disolventes. Por otro lado, el empleo de tert-butanol, subproducto en la producción de polipropileno, mejora la transferencia de masa de la reacción evitándose así el uso de disolventes. Además, el empleo de tert-butanol evita la oligomerización del propio isobutileno, que ocurre sobre todo con el empleo de catalizadores con una gran acidez.

Objetivo 2

En base a lo anteriormente expuesto, el segundo objetivo ha consistido en el estudio de la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol, empleando diferentes sistemas catalíticos:

- En el artículo **“Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas”** se ha llevado a cabo el estudio de las condiciones óptimas de reacción empleando una resina de intercambio iónico comercial, la Amberlita-15 (A-15). Una vez obtenidas dichas condiciones, en colaboración con el Grupo de Investigación FQM-346 se han empleado una serie de sílices híbridas funcionalizadas con grupos sulfónicos, sintetizadas por miembros de dicho Grupo de Investigación, y posteriormente, se ha comparado su actividad con la obtenida empleando la Amberlita-15.

- En el artículo **“Microwave-assisted Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates”** se han sintetizado, de manera novedosa, una serie de silicoaluminofosfatos amorfos con grupos sulfónico en su estructura. Dichos sólidos se han empleado en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol, utilizando microondas como medio de calefacción. Además, a modo comparativo se ha empleado también calefacción convencional.

Capítulo 3

Resultados y Discusión (Paper I)

CHAPTER III. RESULTS AND DISCUSSION: PRODUCTION OF ACROLEIN FROM GLYCEROL IN LIQUID PHASE ON HETEROGENEOUS CATALYSTS

Abstract	94
<i>Keywords</i>	
III.1. Introduction	95
III.2. Experimental section	98
<i>III.2.1. Catalysts preparation</i>	98
<i>III.2.2. Catalysts characterization</i>	98
<i>III.2.3. Glycerol transformation</i>	100
III.3. Results and discussion	102
<i>III.3.1. Characterization</i>	102
<i>III.3.2. Glycerol transformation</i>	110
III.4. Conclusions	115
Acknowledgements	115
References	116

PAPER 1

Production of Acrolein from Glycerol in liquid phase on Heterogeneous Catalysts

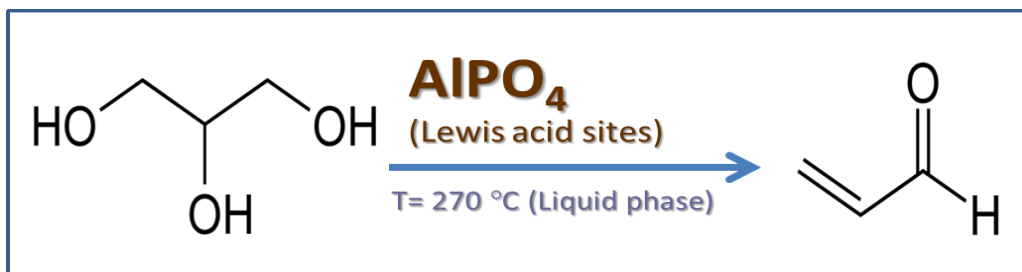
R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista**

Department of Organic Chemistry, Nanochemistry and Fine Chemistry Research Institute (IUIQFN), Faculty of Sciences, University of Córdoba, Campus of Rabanales, Marie Curie Building, Ctra. Nal. IV, km 396, 14014 Córdoba, España

* Corresponding authors.

E-mail address: rafa_20_15@hotmail.com (R. Estévez).

Tel.: +34 957212065; fax: +34 957212066. E-mail address: qo1baruf@uco.es (F. M. Bautista).



Published in *Chemical Engineering Journal* 282 (2015) 179-186.

Abstract

Research has been carried out on the liquid phase dehydration of glycerol to acrolein on mesoporous amorphous aluminum phosphates obtained by a simple ammonia sol-gel method and calcined at 450 °C and 650 °C as well as on commercial zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratio and structures (H-ZSM-5 and HY). The acidity of the solids was evaluated by pyridine adsorption (TPD and DRIFT) and also by the 2-propanol reaction test. The AlPO₄-650 exhibited the highest yield to acrolein 23% (3.1 mmol_{ACR}/g_{cat} h) at 270°C and 1 bar pressure. The activity of the solids in the dehydration of glycerol to acrolein was not only affected by their acidity (nature and strength of the acid sites) but also by the volume and diameter of pore.

Keywords: amorphous aluminum phosphate; glycerol dehydration; acrolein formation; acid characterization (pyridine-TPD; pyridine-DRIFT); 2-propanol conversion.

III.1. Introduction

Nowadays, oil is the main energetic source in the world, but due to its limited availability, the search for new renewable energies has become essential. To compensate this depletion of fossil resources, the exploitation of biomass is being carried out in the chemical industry, especially in the last two decades.

Biodiesel is an important alternative to reduce our current dependence on fossil fuels. The production of biodiesel is a relatively simple process that involves the catalytic transesterification of triglycerides with methanol. This process generates glycerol as a main byproduct (10% by weight approximately). As biodiesel production has greatly increased in the last decade, the price of glycerol has decreased. In this sense, intensive research work is being carried out in order to convert this glycerol to valuable chemicals, by reactions such as dehydration, etherification, oxidation, acetalisation, etc., mainly on heterogeneous catalysts [1-4].

Acrolein is an intermediate widely used by the chemical industry to produce esters of acrylic acid (acrylates), detergents, medicines, etc. Furthermore, more than 85% of acrylic acid is produced by oxidation of acrolein. Therefore, the production of acrolein from glycerol would favour a new route to produce acrylate monomers using renewable feedstocks [2, 3, 5]. At present, acrolein is mainly produced by catalytic oxidation of propylene with Bi-Mo(W)-O mixed catalysts obtaining yield values of 81%. However, this process is related to the oil, having high dependence on its prices and also contributes to the carbon dioxide emitted by industries. Thus, the production of acrolein from glycerol could mean an interesting eco-friendly alternative which has some advantages such as a reduction in the exploitation of oil and being of great benefit from an environmental point of view.

Generally, the production of acrolein from glycerol is carried out through acid-catalyzed dehydration. In 1993, Degussa [6] reported a process to produce acrolein in the liquid or gas phase with solid acid catalysts, showing that aqueous glycerol solutions (10-40 wt.%) could react to produce acrolein either at temperatures in the liquid phase of 180-340 °C or in the gas phase at 250-340 °C.

In general, the yield to acrolein in the gas phase is higher than in the liquid phase even when using the same type of solid catalyst. In fact, there are far fewer papers about dehydration of glycerol to obtain acrolein in the liquid phase than in the gas phase, as has been indicated in recent reviews [7, 8]. In order to improve the yield to acrolein in liquid phase different strategies have been adopted. Thus, Suzuki et al. [9] and Yoshimi et al. [10] carried out the reaction in the presence of potassium bisulfate (KHSO₄), magnesium sulfate (MgSO₄), and phosphorous alumina (5 wt% H₃PO₄/Al₂O₃) as catalysts at the temperature of 280 °C under atmospheric pressure and with paraffin as a solvent medium. Yang et al. [11] reported yield to acrolein of 17% with super-acid sulfated zirconia (ZrO₂/SO₄²⁻) supported on mesoporous silica (SZS) as the catalyst. Shen et al. [12] obtained a yield of 57% when the reaction was carried out over Bronsted acidic ionic liquid catalysts and of 78% when the reaction was catalyzed by silicotungstic acid [13], both under atmospheric pressure and employing a semi-batch reaction technique. Likewise, Zsigmond et al. [14] with Al₂O₃ supported phosphotungstic acid obtained a yield of 25% at 260 °C under atmospheric pressure and employing diesel oil as a solvent. Oliveira et al. [15] carried out the reaction at a high pressure of 70 bars obtaining the maximum value of yield (88%) with zeolite HY. Likewise, the reaction has also been carried out in conditions of supercritical water, giving rise to an acrolein production of 38% on zinc sulfate [16] and of 72% when using H₂SO₄[17] as a catalyst.

Regardless of the phase in which the reaction is carried out, the nature and strength of the acid sites involved in the formation of acrolein from glycerol continues to be a subject of debate, as well as the influence of the textural properties of the solids [7, 8]. Taking this idea into account and as part of a general research that we are carrying out concerning the revalorization of glycerol, we studied the catalytic behaviour in the dehydration of glycerol in liquid phase of a synthetic aluminum phosphate (AlPO_4) obtained by a simple and cheap ammonia sol-gel method and calcined at two temperatures, 450 °C and 650 °C. Previously, it was demonstrated that the textural and acid properties of this phosphate depend on of thermal treatment, among other factors [18]. In addition to this phosphate, we also studied some commercial zeolites with different channel structures (HY and H-ZSM-5) and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio. The solid surface acidity and the nature of the acid sites were evaluated through pyridine (Py) chemisorption by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT), respectively. Furthermore, the conversion of 2-propanol was also selected for characterization of acid sites (responsible for dehydration to propene) and basic/redox sites (responsible for propanone formation) of the solids [19]. The reaction parameters in the glycerol conversion: temperature of reaction (T); glycerol/catalyst weight ratio and time of reaction have also been optimized in order to obtain the highest yield to acrolein.

III.2. Experimental section

III.2.1. Catalysts preparation

Aluminum phosphate (AlPO_4) was prepared according to a sol-gel method from $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and H_3PO_4 (85 wt. %) by precipitation by aqueous ammonia as previously reported [20, 21]. The solid obtained was then washed with 2-propanol, dried at 120 °C for 24 h and calcined in air for 4 h at two different temperatures, 450 °C (AlPO_4 -450) and 650 °C (AlPO_4 -650). Three commercial zeolites from Zeolyst were used: two were ZSM-5 in the NH_4^+ form with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio (CBV 5524G and CBV 3024E) and the other was zeolite HY (CBV 600). The ZSM zeolites were converted into the H form after activation in the stream of dry air during 6h at 600 °C. This same thermal treatment was employed for the HY(5.2) zeolite. These solids will be denoted as H-ZSM-5(50); H-ZSM-5(30) and HY (5.2), where the number in brackets indicates the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio. Before the thermal treatment, all the solids were powder screened to <0.149 mm, to avoid internal diffusion limitations in the reactions.

III.2.2. Catalysts characterization

Textural properties were determined from the adsorption-desorption isotherms of nitrogen at its liquids temperature, using a Micromeritics ASAP 2000 apparatus. Prior to measurements, all samples were degassed to 0.1 Pa. BET surface areas were calculated assuming a cross-sectional area of 0.162 nm² for the nitrogen molecule.

XRD patterns were obtained using Ni-filtered Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Finely ground samples were scanned at a speed of 2°/min ($2\theta = 2$ -80°) using a Siemens D-500 diffractometer (40 kV, 30 mA).

Pyridine TPD (Py-TPD) measurements were carried out in a versatile apparatus from PID Eng&Tech equipped with a thermal-conductivity detector (TCD) with helium as carrier gas. Before adsorption experiments were started, the catalyst (30 mg) was pretreated in situ by passing pure helium from 50 °C to 500 °C (rate 20 °C/min). After catalyst pretreatment, saturation of the sample with pyridine was carried out at 50 °C during 30 min. Thereafter, physisorbed pyridine was desorbed at 50 °C during 60 min. Then, the measurements were performed in the range 50-550 °C with a heating rate of 10 °C/min. An exception was the AlPO₄-450 solid in which the maximum temperature in the pretreatment and in the measurements was 400 °C and 450 °C, respectively, in order not to exceed its calcination temperature.

Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectra of adsorbed pyridine were recorded on a FTIR instrument (Bomem MB-3000) equipped with an “environmental chamber” (Spectra Tech) placed in a diffuse reflectance attachment (Spectra Tech, Collector). A resolution of 8 cm⁻¹ was used with 256 scans averaged to obtain a spectrum from 4000 to 400 cm⁻¹. In each measurement, the reference was the own sample after heating at 350 °C. Pyridine (99.8% from Aldrich) adsorption was carried out at 120 °C for a certain period of time (typically 60 min) allowing the saturation of the catalyst surface. The samples were subsequently degassed in 4 steps of 60 min each at 50, 150, 200 and 300 °C, respectively.

The 2-propanol conversion (dehydration and dehydrogenation) was carried out in a continuous-flow fixed bed microcatalytic reactor at atmospheric pressure. An analysis of reagents and products composition was carried out in a DB-WAX (100%, polyethyleneglicol) capillary column (60m x 0.25 mm x 0.25µm) on-line using a GC (Fisons 8000 series) equipped with FID detector. Before the experiments, the samples (w = 20 mg) were pretreated by in situ heating under nitrogen (20 cm³/min) for 30 min at 300 °C. The 2-propanol

(99.5% from Panreac) was fed by means of a microfeeder at 0.6 mL /h and the flow of nitrogen was 20 cm³/min. The catalytic measurements were performed at 170, 190, 210 and 230 °C. The final values reported are the average of six values obtained after the stationary state of activity was attained (15 min). Conversion (X % mol) and selectivity to products (S_i) are expressed as % mol on a C atom basis. For 2-propanol transformation rate, next equation was used

$$r = \frac{X_{ISO}}{100 \cdot w} \cdot F$$

where X is the conversion of 2-propanol, F the flow rate of 2-propanol (mol/s) and w the catalyst weight (g).

III.2.3. Glycerol transformation

Dehydration of glycerol (GLY) in the liquid phase was carried out in a round-bottom flask (100 mL) with magnetic stirring, using conventional heating. It was found that at stirring frequency of 1200 min⁻¹, the influence of external mass transfer was negligible and therefore this stirring frequency was used in all experiments. Conventional heating was carried out in a heating mantle J. P. Selecta to heat homogeneously avoiding temperature loss. In the beginning, a Dean-Stark trap was used in order to separate the products formed from the reaction mixture, but when the amount of products increased, these had to be collected using a distillation system with an ice bath. In fact, in the majority of the experiments, this distillation system was used to collect the products.

Experiments were performed under different reaction conditions of temperature, time of reaction, and catalyst/glycerol ratio (wt. %/glycerol). In general, a new charge of catalyst was used in each experiment. At the end of the reaction, the catalyst was recovered, washed in distilled water and dried at 100 °C for 24h.

The identification of the products was carried out by chromatographic patterns and/or by GC-MS (VARIAN CP 3800, QUADRUPOLE MS 1200) equipped with a capillary column Supelcowax 10, 100% ethylene glycol (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m).

Conversion of glycerol was obtained from the volume of products collected at the end of the reaction, by distillation or by Dean-Stark trap, and of the glycerol initial volume. The quantitative analysis of the reaction products was carried out by GC in a Hewlett Packard 5890 series II, equipped with a capillary column 100% ethylene glycol (25 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). The analysis program was: 90 °C for 6 min heating at 20 °C/min until 230 °C with an analysis time of 22.5 min. Blank experiments showed that the glycerol did not react in the absence of a catalyst in the experimental conditions studied.

III.3. Results and discussion

III.3.1. Characterization

The nitrogen isotherms obtained for the aluminum phosphates were type IV of the BDDT classification [22], exhibiting H1 hysteresis loops indicating mesoporous solids. The BET surface area, S_{BET} , and pore volume, V_{P} , values are compiled in Table 1 together with the mean pore diameter, d_{P} , for AlPO_4 calcined at two different temperatures. As can be seen, as the calcination temperature increased, S_{BET} and V_{P} decreased but pore diameter increased. The surface area and the cell parameter values of the zeolites, which were provided by Zeolyst, are also compiled in Table 1. Such values for both H-ZSM-5 zeolites were similar and lower than those shown by HY(5.2) zeolite, which exhibited a cubic structure. Furthermore, the H-ZSM-5 zeolites also exhibited slightly inferior values for pore and micropore volume, as well as for pore diameter, than those of the HY(5.2). In general, the micropore volume composes 50% of the total volume.

Table 1. Textural properties and acidity measurements from Py-TPD of the solids studied.

Catalyst	S_{BET} (m^2/g)	V_{P} (cm^3/g)	D_{P} (\AA)	Cell Parameters (\AA)	Acidity ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	Strength of acid sites (%)		
						Weak (80- 200°C)	Medium (200- 300°C)	Strong (> 300°C)
AlPO_4 -450	199	0.80	165.0	-	144	72	20	8
AlPO_4 -650	159	1.09	275.0	-	130	72	17	11
H-ZSM-5 (50)	425 ^a	0.27 (0.15) ^b	19.3	20.1x19.7x13.1	202	80	3	17
H-ZSM-5 (30)	400 ^a	0.27 (0.12) ^b	22.6	20.1x19.7x13.1	187	81	6	13
HY (5.2)	660 ^a	0.36 (0.20) ^b	23.0	a=b=c= 24.35	281	67	11	22

^a) Data from Zeolyst

^b) Volume of micropores in brackets were obtained by the t-plot method

As was to be expected, X-ray analysis indicated the amorphous character of aluminum phosphate regardless of the calcination temperature, Figure 1. On the contrary, the commercial zeolites exhibited a crystalline character which is the appropriate morphology as the thermal treatment does not affect to the structure of zeolites until 1000 °C, as is well-known. Likewise, both H-ZSM zeolites showed a similar XRD pattern, which corresponds to a MFI structure, whereas the HY(5.2) showed typical peaks due to the Faujasite structure, Figure 1.

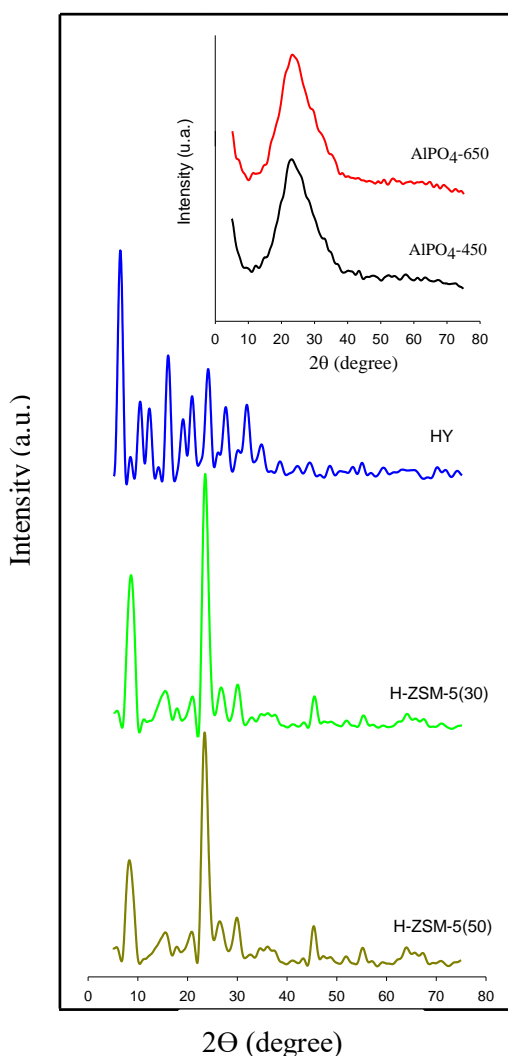


Figure 1. XRD patterns of the solids.

As far as the acid characterization is concerned, the Py-TPD profiles of the catalysts are shown in Figure 2. The total acidity values ($\mu\text{mol/g}$), as well as the percentage of acid sites in function of their strength according to the following criteria in the pyridine desorption temperature: weak- (80-200 °C), medium- (200-300 °C) and strong- (>300 °C), are listed in Table 1.

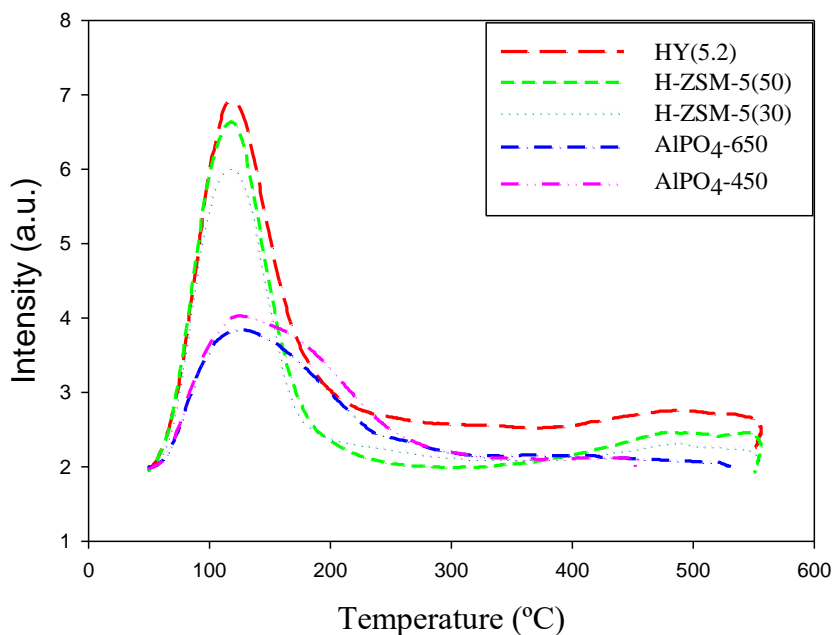


Figure 2. Py-TPD profiles for the solids studied.

As can be seen in Fig. 2, AlPO_4 profiles showed a maximum in intensity around 120 °C. This maximum in the intensity in the AlPO_4 -450 profile was higher than that of AlPO_4 -650, although once 325 °C was reached the same tendency was observed, indicating that hardly any Py was desorbed from that temperature. Meanwhile, the zeolite profiles also showed one maximum around 120 °C and another of less intensity around 500 °C. However, the main difference was that the HY(5.2) profile never reached the baseline. According to the values shown in Table 1, the amount of pyridine adsorbed on aluminum phosphate decreased as the calcination temperature increased. H-ZSM-5

zeolites adsorbed approximately the same amount of pyridine independently of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio. The highest quantity of pyridine adsorbed is observed for HY(5.2) zeolite. These values agree with the surface area values obtained for each solid. With regard to acid strength, the percentages shown in Table 1 indicated that all the solids mainly presented weak acid sites. Both AlPO_4 presented similar acid site strength, independently of the calcination temperature, whereas the H-ZSM-5(50) and HY(5.2) zeolites presented the highest percentage of strong acid sites 17% and 22%, respectively.

The DRIFT spectroscopy allows the nature of acid sites to be differentiated because adsorbed pyridine shows bands at different wavenumbers depending on if this pyridine has been adsorbed on either Lewis (L) (bands around $1440\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$), or Bronsted (B) (bands around 1550 cm^{-1}) acid sites [20]. In general, all solids exhibited a similar spectrum to that shown in Fig. 3 for HY(5.2) zeolite, with bands associated with both Bronsted and Lewis acid sites, although these sites exhibited different strengths. In this sense, to estimate which of these acid sites are more abundant and also their strength, the relationship between the (L) and (B) band area has been calculated at two temperatures $150\text{ }^\circ\text{C}$ and $300\text{ }^\circ\text{C}$. These relationships are associated with the weak and the medium acid sites as aforementioned. According to the results shown in Table 2 and admitting the experimental error in the measurements, the Lewis acid sites were dominant over Bronsted acid sites and were also the strongest ones in the AlPO_4 , regardless of its calcination temperature. Concerning the zeolites, Lewis acid sites increased as the Al_2O_3 increased, in fact in the H-ZSM-5(50) zeolite the Bronsted acid sites predominated. However, the strong acid sites were mainly the Bronsted ones ($\text{L}/\text{B} < 1$).

Table 2. L/B ratio for each catalyst after outgassing for 1 hour at 150 °C and 300 °C

Catalyst	L/B (150 °C)	L/B (300 °C)
AlPO ₄ -450	1.2	1.6
AlPO ₄ -650	3.7	1.2
H-ZSM-5(50)	0.2	0.1
H-ZSM-5(30)	1.1	0.6
HY(5.2)	1.5	0.9

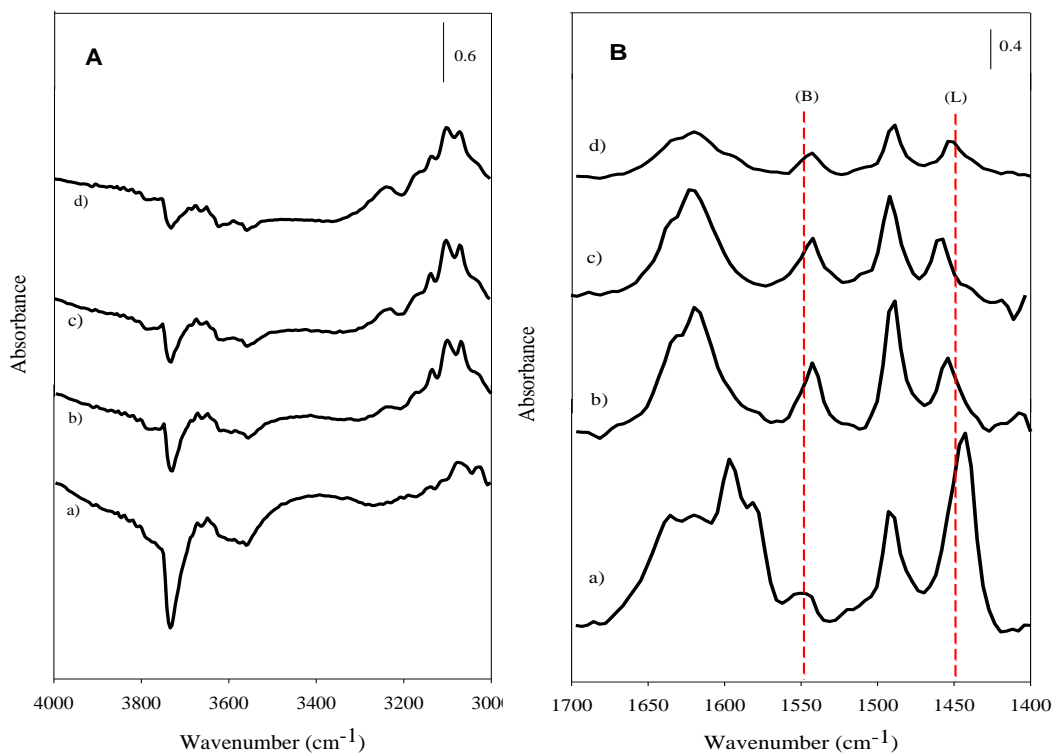


Figure 3. DRIFT spectra of adsorbed pyridine after degassing at four different temperatures (a) 50 °C, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 300 °C during 30 min for HY(5.2) zeolite in the region of (A) 4000-3000 cm⁻¹ and (B) 1700-1400 cm⁻¹. The same sample after thermal treatment at 350 °C during 30 min was the reference.

The analysis of the DRIFT spectra in the region of OH stretching vibrations showed the characteristic bands of surface Al-OH (around 3790 cm^{-1}) and of un-bounded surface P-OH (around 3670 cm^{-1}) [20, 23] in the spectra of AlPO_4 solids (not shown). The Bronsted acidity of AlPO_4 would be determined by P-OH sites, whereas Al-OH would enhance such Bronsted acidity in P-OH groups through H-bonding [23]. In the zeolites spectra, Fig. 3, bands around 3735 cm^{-1} and 3600 cm^{-1} appeared that could be assigned to the vibration of terminal silanol groups (Si-OH) located at the external zeolites surface and of the O-H stretching of bridging Si(OH)Al groups located at the internal zeolites surface, respectively [24]. Both types of OH interact with a pyridine molecule, although the intensity of the band corresponding to Si(OH)Al diminished more slowly than that assigned to Si-OH, Fig. 3. This fact, could indicate a higher strength of the bridging OH in comparison to terminal silanol groups, according to Armaroli et al.[24].

2-propanol conversion is widely used as a test reaction for acid, basic and basic/redox sites characterization, principally for metallic oxides [19, 25]. It is generally accepted that 2-propanol conversion occurs by two parallel reactions: dehydration to propene, mainly over acid sites, and dehydrogenation to propanone over basic or redox sites. At low temperatures and at high 2-propanol partial pressure, the diisopropyl ether formation could occur by dehydration of two 2-propanol molecules over acid sites. Nevertheless, the role of acid and redox sites in propene and propanone formation is not clear enough.

Conversion and selectivity values obtained in the 170-230 $^{\circ}\text{C}$ temperature range studied are collected in Table 3. As can be seen, the conversion value increased when temperature increased. In a comparative way, the zeolites presented higher conversion than both AlPO_4 , which showed similar performances. The zeolites with a higher quantity of Al_2O_3 showed the highest conversion values. Furthermore, propene was the main product obtained

(selectivity values > 70%) with all the solids studied. On AlPO_4 solids, diethyl ether was also formed but propanone was not observed, whereas over zeolites the formation of propanone took place mainly with the H-ZSM-5(50). According to these results, all the solids studied presented mainly acid sites, although the H-ZSM-5(50) zeolite with the highest $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio should also have basic sites capable of forming propanone. In this respect, the formation in a low proportion of 3-methyl-2-ciclopentenone from acetonylacetone, which requires basic sites was reported for taking place with an acidic H-ZSM-5 [26].

Table 3. Conversion and selectivity values for 2-propanol decomposition; rate ($r_{\text{C=C}}$) and activation parameters (E_a and $\ln A$) for propene formation on all the catalysts and temperatures studied. $W = 0.2$ g; $F_{2\text{-propanol}} = 0.6$ mL/h (2.18 mmol/s)

Catalyst	T (°C)	Conversion (mol %)	Selectivity (mol %)			$r_{\text{C=C}}$ ($\mu\text{mol/s.g}$)	$E_{a\text{C=C}}$ (kcal/mol)	$\ln A$ (mol/s.g)
			$S_{\text{C=C}}$	$S_{\text{C-O-C}}$	$S_{\text{C=O}}$			
$\text{AlPO}_4\text{-450}$	190	0.2	100	0	-	0.02	31 ± 5	19
	210	1	85	15	-	1.09		
	230	2.5	89	11	-	2.70		
$\text{AlPO}_4\text{-650}$	190	0.2	84	16	-	0.25	28 ± 4	15
	210	0.6	87	13	-	0.69		
	230	2.7	88	12	-	2.93		
H-ZSM-5(50)	170	1	83	-	17	1.27	10 ± 3	-3
	190	2	69	-	31	1.70		
	210	4	74	1	25	3.40		
	230	22	95	1	4	3.82		
H-ZSM-5(30)	170	6	94	4	2	6.40	18 ± 2	8
	190	20	96	3	1	19.60		
	210	47	<99	1	<0.5	47.60		
	230	65	>99	<0.5	<0.5	66.00		
HY(5.2)	170	32	98	1	1	33.66	10.12 \pm 0.07	3
	190	56	>99	<0.5	<0.5	61.38		
	210	94	>99	<0.5	<0.5	102.30		
	230	>99	>99	-	<0.5	108.90		

Likewise, the values of propene formation rate (in $\mu\text{mol/g s}$) shown in Table 3 indicated that the zeolites were more active than the AlPO_4 solids. This result agrees with the amount of acid sites that the solids exhibited, Table 1. However, the H-ZSM-5(50) zeolite exhibited a lower activity in the propene formation that could be expected in accordance with its acidity. Therefore, despite the Bronsted acid sites favoring the formation of propene [23], we propose that the dehydration of 2-propanol on all the solids studied should proceed via concerted E2 mechanism instead of E1 mechanism, owing to weak and medium strength acid sites being predominant in our catalysts. These results are in accordance with those previously obtained on vanadyl-aluminum binary phosphates [19] and those reported by Bond et al. [27].

On the other hand, Table 3 also collects the activation parameters (E_a and $\ln A$) for propene formation, obtained from the rate values, applying the Arrhenius equation. In general, the most active solids exhibited lower activation energy values, similar to those reported in the literature [19, 27]. Furthermore, the existence of a “compensation effect” or “isokinetic relationship” in propene formation on the basis of the relationship found between $\ln A$ and E_a [19] obtained for all the studied solids, Fig. 4, would indicate a common interaction mechanism for 2-propanol dehydration, which is in accordance to the previous discussion would involve not only acid but also basic sites.

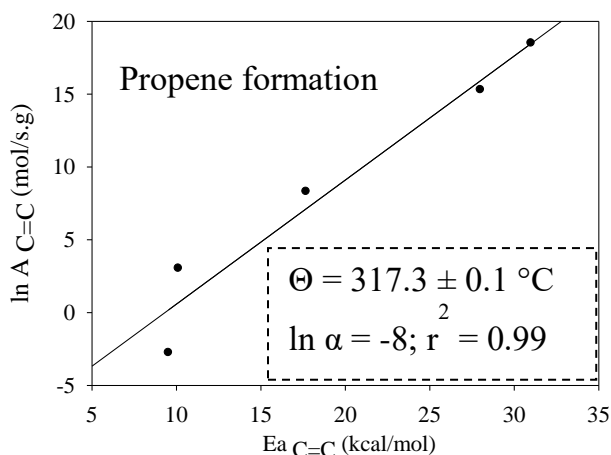


Figure 4. Compensation effect between the kinetic parameters ($\ln A$ and E_a) obtained in the formation of propene for the different catalysts, in Table 3, according to the equation: $\ln A = \ln \alpha + \frac{E_a}{R\theta}$

III.3.2. Glycerol transformation

First of all, it should be noted that it is difficult to obtain acrolein from glycerol in liquid phase. High temperatures are essential in order for the reaction to be carried out, which in turn, promotes among other secondary reactions, the polymerization of the acrolein obtained. Therefore, the acrolein should be eliminated as it forms. To do this, we carried out experiments where a Dean-Stark trap or a distillation system was employed. In addition, hydroquinone (>99% from Sigma) was used in order to reduce the acrolein polymerization in the reaction mixture. However, it must be noted that in each experience a dark residue was obtained in the round-bottom flask, which was not quantified.

With all the catalysts and the reaction conditions studied, the acrolein was the main product obtained. However, hydroxyacetone (formed by glycerol intramolecular dehydration); 1,3-dioxan-5-ol (acetal formed from the reaction between glycerol and formaldehyde); 1,3-dioxolane-4-methanol,2-ethenyl (acetal formed from the reaction between glycerol and acrolein); 1,3-dioxolane-4-methanol,2-ethyl (acetal formed from the reaction between glycerol and propionaldehyde) and 6-oxa-bicyclo(3,1,0)hexan-3-ol were also obtained, but in a lower percentage.

The influence of the weight of the catalyst, the volume of glycerol, the reaction temperature, as well as the time of reaction on the yield to acrolein, was studied. In Table 4 the results are compiled, indicating that the yield values increased when the weight of catalyst and the time of the reaction increased, whereas the influence of the temperature was less important.

Furthermore, at the same reaction conditions the data shown in Table 4 indicated that the capacity of the catalysts to promote the acrolein formation followed this order: $\text{AlPO}_4\text{-650} > \text{AlPO}_4\text{-450} > \text{HY(5.2)} = \text{H-ZSM-5(30)} \geq \text{H-}$

ZSM-5(50). In fact, the highest yield value (23%) that was obtained with 1 g of AlPO_4 -650 at 270 °C and after 30 hours of reaction is comparable to the results found in literature at similar experimental conditions [11, 13, 14].

Table 4. Values of yield to acrolein (Y_{ACR}) in function of the reaction parameters on all the solids studied.

Catalyst	W (g)	V_{GLY} (mL)	Temperature (°C)	time (h)	Y_{AC} (%)
AlPO_4 -450	0.2 ^a	25	250	7	2.2
	1 ^b	30	270	30	9.1
AlPO_4 -650	0.05 ^a	25	225	7	2.1
	0.2 ^a	25	225	7	4.1
	0.2 ^a	25	250	24	5.6
	0.2 ^b	25	250	7	4.3
	1 ^b	30	270	7	8.5
	1 ^b	30	270	30	23
H-ZSM-5(50)	1 ^b	30	270	30	3.5
H-ZSM-5(30)	0.2 ^a	25	250	7	1.4
	0.2 ^a	25	250	24	2.5
	1 ^b	30	270	30	4.6
HY(5.2)	0.2 ^a	25	250	7	1.5
	0.2 ^a	25	250	24	2.6
	1 ^b	30	270	30	4.3

^a) Dean-Stark trap

^b) Distillation system

The AlPO_4 catalysts also exhibited higher conversion values than zeolites, Fig. 5, the AlPO_4 calcined at 650 °C being more active than that calcined at 450 °C. With respect to zeolites, they exhibited similar values of

conversion (<8%) and selectivity to acrolein (<75%). It is worth noting those higher values of selectivity to condensation products obtained over zeolites with lower SiO₂/Al₂O₃ ratios as well as on AlPO₄-450. It is also important to note that these values of conversion and selectivity were calculated on the basis of the collected volumes.

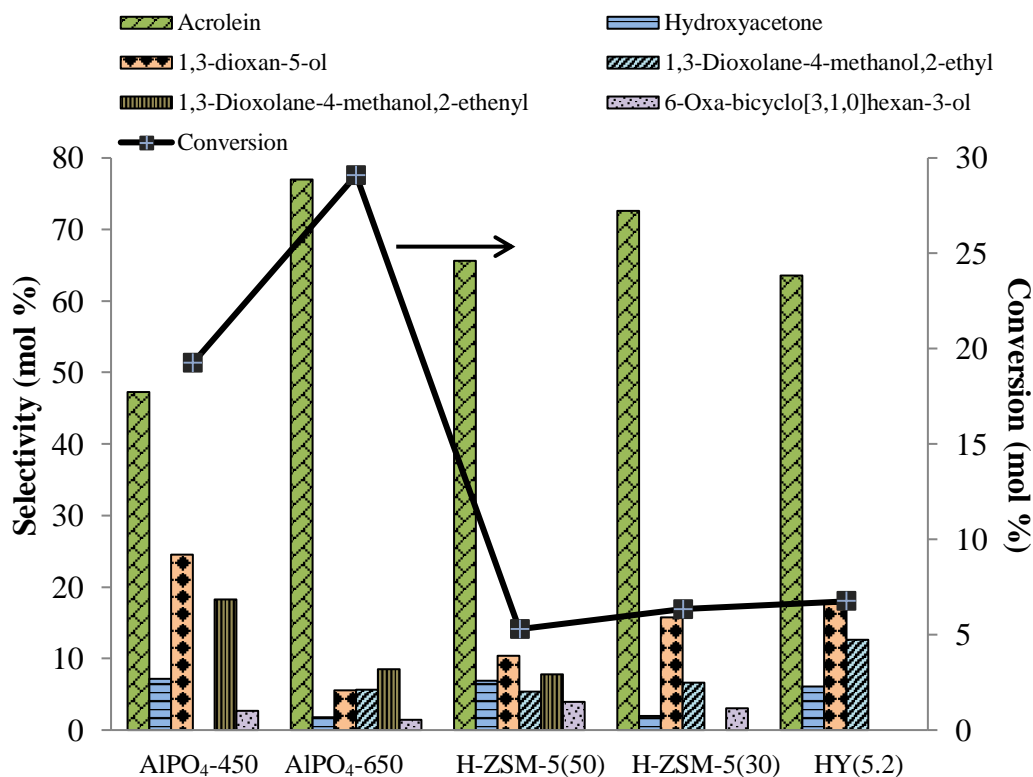


Figure 5. Conversion of glycerol and selectivity to different products values obtained on the catalysts studied after 30 h of reaction at 270 °C; V_{GLY} = 30 mL; W = 1 g.

Surprisingly, the zeolites were less active in the acrolein formation than the aluminum phosphates, although they were notably more active in the formation of propene from 2-propanol and exhibited a higher number of acid sites and also of strong acid sites, mainly Bronsted sites, Table 1. In general, these acid sites are related to a higher capacity of acrolein formation [7, 8, 12-14, 28] whereas the Lewis acids are related to the hydroxyacetone formation

[15, 28]. Therefore, other factors in addition to acid properties of the solids are needed to explain the present results. In this respect, the textural properties of the solids and specifically the pore volume and size, which are logically much smaller than those of the aluminum phosphate, seem to play an important role in the catalytic performance of the zeolites. Thus, the productivity of the solids, in mmol of acrolein per gram of catalyst and per hour, follows the same tendency as their textural properties and contrary to the amount and strength of acid sites, as shown in Figure 6.

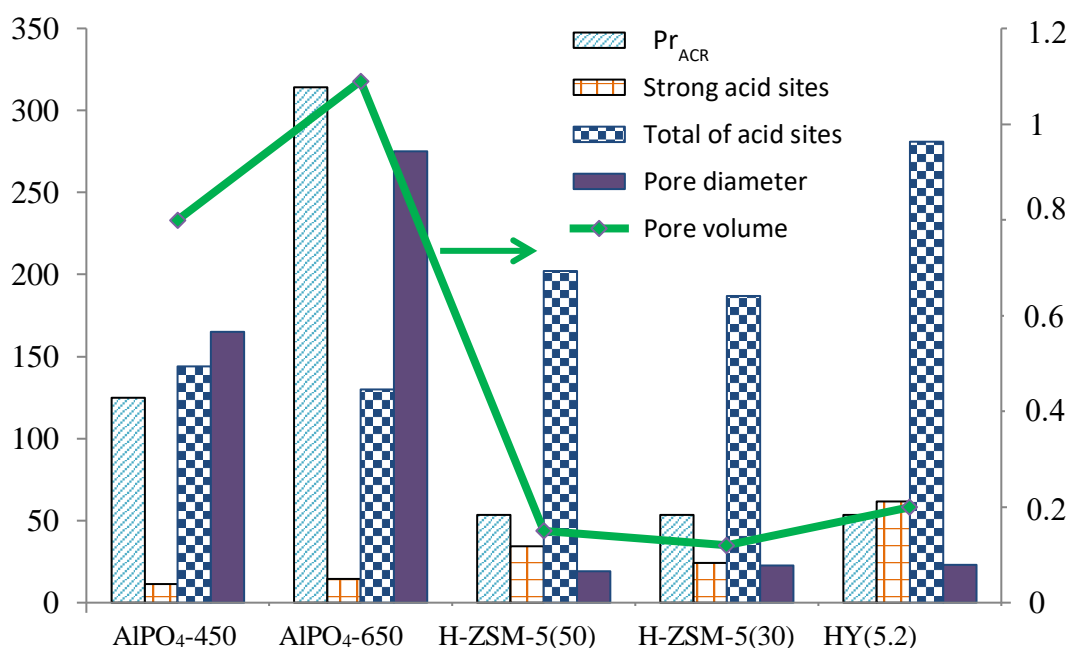


Figure 6. Acrolein productivity ($P_{ACR} \times 10^2$ mmol_{ACR}/g_{cat}·h) at the same experimental conditions as Fig. 5; total and strong acid sites (μ mol/g); pore volume (cm^3/g) and pore diameter (\AA).

In order to explain the present results, it could be assumed that in the initial stage of the reaction the formation of acrolein could be superior on zeolites than on aluminum phosphates as happened in the propene formation. However, the acrolein formed has a higher probability of reacting than the

molecule of propene, as it gets out of the pore, given the presence of an aldehyde group in its structure. It would seem that with the same type of catalyst, the acrolein would react with itself, with the glycerol and with some intermediate compound generated during the reaction, leading to the formation of components which are the precursors of coke [12, 13]. This coke would contaminate the active sites and/or block the pores, which would cause the catalyst to be deactivated. In this respect, in the propene formation from 2-propanol the catalysts hardly suffered deactivation [20]. Logically, there is a higher possibility of such reactions in smaller pores as the molecules are confined in a reduced space. Therefore, the catalysts as zeolites in which micropores are predominant will be deactivated faster and to a higher extent than the catalysts in which mesopores such as aluminum phosphates prevail. Consequently, the productivity values in the acrolein formation are lower after 30 hours of reaction, Figure 6. Furthermore, the strongest acid sites mainly the Bronsted ones would favour the coke formation, which would lead to a decrease in the acrolein productivity, as should happen in the zeolites.

Therefore, the present results indicate that a combination between the acid sites and the porosity of the catalysts is very important in order to get appropriate catalysts in the acrolein formation from glycerol in liquid phase, in agreement with Oliveira et al. [15]. Thus, the Lewis acid sites of weak/medium strength predominating on the amorphous aluminum phosphate calcined a 650 °C, as well as its mesoporosity seem to be crucial in the best performance that such aluminum phosphate exhibited.

On the other hand, despite the difficulty of recovering the solid, the reuse of $\text{AlPO}_4\text{-650}$ has been studied. Thus, 60% of the weight of the solid was recovered, showing a dark color. This reused solid exhibited a decreased conversion value of 11% which could be explained by the fact that the pores of the solid were blocked by polymeric species as aforementioned.

III.4. Conclusions

In summary, according to the results obtained in the present study, a combination of the acid sites and of the porosity of the catalysts should be very important in order to get appropriate catalysts in the acrolein formation from glycerol in liquid phase. The amorphous AlPO_4 , calcined at 650 °C, with the highest proportion of Lewis acid sites of medium-weak strength, as well as the highest value of volume and diameter of pore was the most active in the acrolein production. Thus, a yield to acrolein of 23% ($3.1 \text{ mmol}_{\text{ACR}}/\text{g}_{\text{cat}} \text{ h}$) after 30 hours of reaction at 270 °C obtained on this catalyst was comparable to those values reported in literature.

However, the strongest Bronsted acid sites, could favour the initial formation of acrolein but also the formation of coke in subsequent reactions. This fact and the microporosity could explain the lowest values of acrolein, after 7 or 30 hours of reaction, obtained on zeolites regardless of their structures, in comparison with the aluminum phosphates.

Acknowledgements

Subsidies granted by the Ministerio de Educación y Ciencia and FEDER funds (Project CTQ2010-18126, ENE 2011-27017) and Junta de Andalucía and FEDER funds (P11-TEP-7723) are gratefully acknowledged. R. Estévez is indebted to the Junta de Andalucía for the contract associated to PIF Project (P11-TEP-7723).

References

- [1] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
- [2] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* 10 (2008) 13-30.
- [3] F. Wang, J. Xu, J.L. Dubois, W. Ueda, *ChemSusChem* 3 (2010) 1383-1389.
- [4] G. Vicente, J.A. Melero, G. Morales, M. Paniagua, E. Martín, *Green Chem.* 12 (2010) 899-907.
- [5] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, *J. Catal.* 257 (2008) 163-171.
- [6] A. Neher, D. Arntz, H. Klenk, W. Girke, US Patent 5 (1995) 387 720 to Degussa Aktiengesellschaft.
- [7] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, H. Hezaveh, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 40 (2014) 28-59.
- [8] B. Katryniok, S.b. Paul, F. Dumeignil, *ACS Catal.* 3 (2013) 1819-1834.
- [9] N. Suzuki, M. Takahashi (KAO Corp), JP Patent 2006290815 (2006).
- [10] Y. Yoshimi, Y. Masayuki, A. Torakichi, A. Takanori, (Showa Denko), JP Patent 2009179569 (2009).
- [11] L. Yang, J.B. Joo, N.D. Kim, K.S. Jung, J. Yi, *Korean J. Chem. Eng.* 27 (2010) 1695-1699.
- [12] L. Shen, H. Yin, A. Wang, X. Lu, C. Zhang, F. Chen, Y. Wang, H. Chen, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 759-766.
- [13] L. Shen, H. Yin, A. Wang, Y. Feng, Y. Shen, Z. Wu, T. Jiang, *Chem. Eng. J.* 180 (2012) 277-283.
- [14] P.B. A. Zsigmond, M. Fekete, F. Notheisz, *J. Environ. Prot. Ecol.* 1 (2010) 201-205.
- [15] A.S. de Oliveira, S.J. Vasconcelos, J.R. de Sousa, F.F. de Sousa, A.C. Oliveira, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 765-774.

- [16] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chem.* 8 (2006) 214-220.
- [17] M. Watanabe, T. Iida, Y. Aizawa, T.M. Aida, H. Inomata, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1285-1290.
- [18] J. Campelo, J. Marinas, S. Mendioroz, J. Pajares, *J. Catal.* 101 (1986) 484-495.
- [19] F. Bautista, J. Campelo, A. García, D. Luna, J. Marinas, A. Romero, M. Siles, *Catal. Today* 78 (2003) 269-280.
- [20] B.D. F.M. Bautista, *Appl. Catal. A-Gen* 130 (1995) 18.
- [21] F. Bautista, J. Campelo, A. García, D. Luna, J. Marinas, R. Quiros, A. Romero, *Appl. Catal. A-Gen* 243 (2003) 93-107.
- [22] L.S.D. S. Brunauer, W.S. Deming y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940).
- [23] J. Campelo, A. Garcia, J. Herencia, D. Luna, J. Marinas, A. Romero, *J. Catal.* 151 (1995) 307-314.
- [24] T. Armaroli, L. Simon, M. Digne, T. Montanari, M. Bevilacqua, V. Valtchev, J. Patarin, G. Busca, *Appl. Catal. A-Gen* 306 (2006) 78-84.
- [25] M. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. Marinas, A. Porras, F. Urbano, *J. Catal.* 161 (1996) 829-838.
- [26] R. Dessau, *Zeolites* 10 (1990) 205-206.
- [27] G.C. Bond, S.J. Frodsham, P. Jubb, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.* 293 (2012) 158-164.
- [28] A. Alhanash, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A-Gen* 378 (2010) 11-18.

Capítulo 4

Resultados y Discusión (Paper II)

CHAPTER IV. RESULTS AND DISCUSSION: ETHERIFICATION OF GLYCEROL WITH TERT-BUTYL ALCOHOL OVER SULFONATED HYBRID SILICAS

Abstract	124
<i>Keywords</i>	
IV.1. Introduction	125
IV.2. Experimental	130
<i>IV.2.1. Preparation of catalysts</i>	130
<i>IV.2.2. Characterization of the catalysts</i>	131
<i>IV.2.3. Catalytic reaction</i>	132
IV.3. Results and discussion	134
<i>IV.3.1. Characterization of catalysts</i>	134
<i>IV.3.2. Influence of the reaction variables</i>	137
<i>IV.3.3. Catalytic activity</i>	138
<i>VI.3.4. Reusability and catalyst stability</i>	146
IV.4. Conclusions	150
Acknowledgements	151
References	152
Supplementary Information	156

PAPER 2

Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas

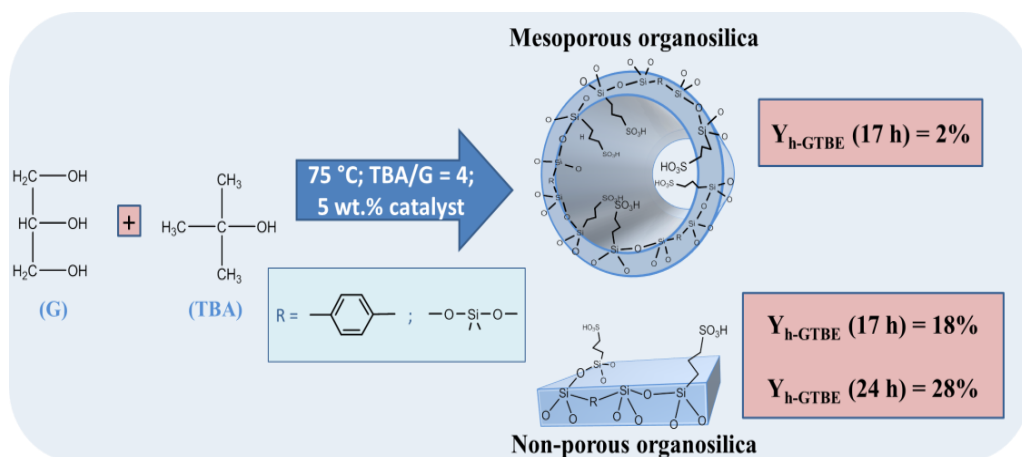
R. Estevez, M. I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, D. Luna, F. J. Romero-Salguero, F. M. Bautista**

Department of Organic Chemistry, Nanochemistry and Fine Chemistry Research Institute (IUIQFN), Faculty of Sciences, University of Córdoba, Campus of Rabanales, Marie Curie Building, Ctra. Nal. IV, km 396, 14014 Córdoba, Spain

* Corresponding authors.

Tel.: +34 957218638; fax: +34 957212066. E-mail address: qo2rosaf@uco.es (F.J. Romero-Salguero).

Tel.: +34 957212065; fax: +34 957212066. E-mail address: qo1baruf@uco.es (F. M. Bautista).



Published in *Applied Catalysis A: General* 526 (2016) 155-163

Abstract

The etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol has been carried out in the liquid-phase on different sulfonic acid functionalized hybrid silicas obtained by oxidative cleavage of tetrasulfide bridges. These materials exhibited different textural properties and acidities ranging from 0.5 to 2.3 mmol g⁻¹. First of all, different experimental variables, including the reactant ratio and temperature have been tested and all catalysts were essayed under optimal conditions. The best catalytic behavior of the hybrid silicas was obtained on S₅₀TS₅₀O (Y_{h-GTBE} = 28%) at 75 °C and autogenous pressure. In fact, the glycerol conversion obtained on S₅₀TS₅₀O, clearly surpassed that obtained on A-15 (74 and 51%, respectively). The acidity and the hydrophilic character of the sulfonated hybrid silicas solids have been found to be key parameters for their catalytic activity whereas the surface area and porosity do not seem to be advantageous for this reaction. All catalysts were reused and subjected to an extensive characterization.

Keywords: Sulfonated organosilicas; Amberlyst-15; etherification; glycerol; *tert*-butyl alcohol

IV.1. Introduction

In recent years, biodiesel production has sharply increased to compensate the depletion of fossil resources. Biodiesel is renewable, biodegradable and non-toxic so it has been assumed as a good alternative to diesel fuel. The formation of biodiesel by the transesterification reaction of triglycerides with methanol, produces glycerol as a by-product (10 wt.% of the total biodiesel product). Due to the large surplus of glycerol which has been generated, the price of crude glycerol decreased from 500 US\$/ton in 2001, to 100 US\$/ton in 2011 [1]. This drop in the price of glycerol has resulted in an increase in the production cost of biodiesel. In this sense, several processes which employ glycerol as a raw material are being investigated in order to obtain added-value products [2-7]. One promising option is the catalytic etherification of glycerol to obtain *tert*-butyl glycerol ethers (TBGs), specially di-*tert*-butyl glycerol ethers (DTBGs) and tri-*tert*-butyl glycerol ether (TTBG), the so-called high ethers (h-GTBE). These ethers can be used as excellent diesel and biodiesel additives due to their compatible physicochemical properties such as flash point, viscosity, cetane number, etc. [8]. These additives can diminish the emission of particulate matter, hydrocarbons, carbon monoxide and unregulated aldehydes in diesel vehicles [9], and act as cold flow improvers in biodiesel, thus reducing its viscosity [10]. However, the mono-*tert*-butyl glycerol ethers (MTBGs) cannot be blended with diesel due to their low solubility. Therefore, it would be highly desirable to shift the reaction toward the formation of high ethers.

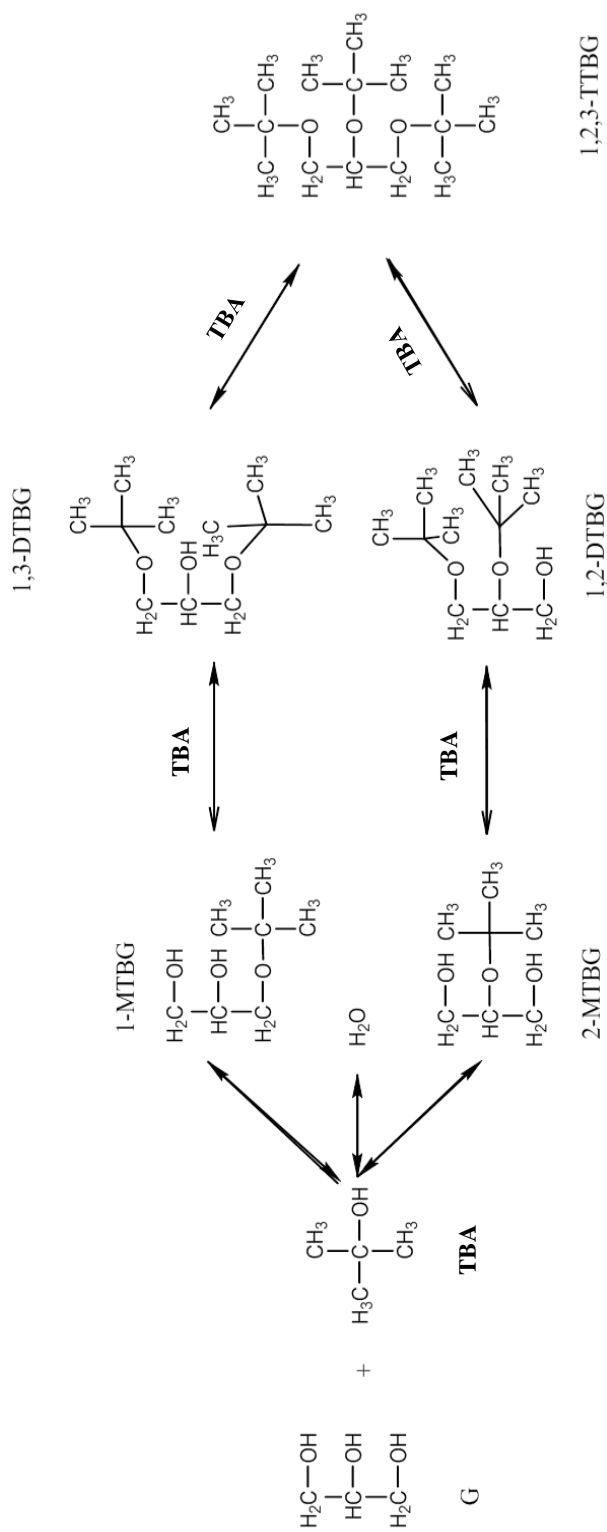
Typically, the etherification of glycerol (G) is carried out over acid catalysts employing isobutylene (IB) or *tert*-butyl alcohol (TBA) as reactants. The use of IB has been accomplished by homogeneous catalysts (mainly p-toluenesulfonic acid) [11] and heterogeneous catalysts such as strong acid ion-exchange resins, modified mesostructured silicas and zeolites [12-17]. In

general, etherification with IB led to higher conversion and selectivity values to h-GTBE than etherification with TBA. However, the use of IB is conditioned by its high cost and non-renewable nature, as well as the need to operate under pressure to keep the IB in the liquid-phase [13]. In fact, mass transfer effects are considered essential in the etherification with IB and consequently the use of a solvent is required [18]. Furthermore, oligomerization of IB has been reported to cause some decrease in ether selectivity, especially when catalysts with a high population of strong acid sites are employed [13, 15]. The use of TBA, which is a byproduct of polypropylene production, benefits mass transfer, suppresses IB oligomerization and avoids using organic solvents in reaction mixtures.

By using TBA as a reactant, the etherification takes place according to the reactions showed in Scheme 1.

As aforementioned, etherification of glycerol with TBA is catalyzed by acid sites. Different studies have been carried out in order to improve the yield to h-GTBE. Usually, the best results have been obtained over acid resin catalysts, mainly Amberlyst-15 (A-15) [12, 19-21].

However, the sulfonic groups presented in the A-15 are the only part of its structure with hydrophilic character. For this reason, the water generated in each step during the reaction would be adsorbed on these sulfonic groups leading to a fast deactivation. In fact, Cannilla *et al.* reported the use of a water permselective membrane which allowed water to be continuously removed from the reaction mixture, improving the yield to h-GTBE on A-15 from 22 to 29% [22]. Furthermore, Ozbay *et al.* [23, 24] studied the activity of different acid catalysts in flow and batch reactors, as well as the effect of temperature in the selectivity to the different ether



Scheme 1. Reaction pathway for the etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol. Water formed in every step has been omitted.

To date, apart from acid resins, very few heterogeneous catalysts have been studied, such as sulfonated black carbons [25-28], Nafion ionomer (N-17), tungstophosphoric heteropolyacid (HPW-17) supported separately on amorphous silica [29] and SO₃H functionalized ionic liquids [30], etc. Recently, cesium exchanged tungstophosphoric acid supported on tin oxide and nanostructured MFI-type zeolites have been also reported as a good catalyst for this reaction [31, 32]. González *et al.* [33] studied the role of Bronsted acidity and porosity in the etherification reaction by modifying the surface and acid characteristics of three zeolites. Fluorinated beta zeolite with the highest amount of Bronsted acid sites showed the highest yield to h-GTBE (26%).

Furthermore, the sulfonic resins with which the best results have been obtained, usually present low surface areas and a lack of thermal stability and suffer from swelling and shrinking in organic media [29]. Polysiloxanes incorporating arenesulfonic or alkylsulfonic groups can overcome all these problems because of their higher thermal structural stability. There are several strategies to incorporate sulfonic acid groups into hybrid materials. A common one is the co-condensation of a tetralkoxysilane (tetraethyl orthosilicate, TEOS, or tetramethyl orthosilicate, TMOS) or a bridged organosilane with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) with subsequent oxidation of the thiol groups [34-36]. Also, different thioether-bridged mesoporous organosilicas containing disulfide or tetrasulfide moieties have been synthesized in recent years. The oxidation of their bridges is expected to yield two sulfonic acid groups in close proximity to each other, which could lead to an enhanced catalytic activity according to some authors [37].

On this basis, herein, we report the catalytic performance in the liquid-phase etherification of glycerol on synthetic silica-based and organosilica-based hybrid materials that exhibit different hydrophilic/hydrophobic character. These materials were obtained by co-condensation between the precursors bis[3-

(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide (BTEPTS) and either TEOS or 1,4-bis(triethoxysilyl)benzene (BTEB), in different ratios using Brij-76 as a structure-directing agent under acid conditions and subsequent oxidation by H₂O₂. Previously, some of these materials were tested in esterification reactions, where water is also formed, with excellent results [38]. A commercial Amberlyst-15 has also been studied as a reference catalyst. Furthermore, the characterization of the reused materials was subsequently studied.

IV.2. Experimental

IV.2.1. Preparation of catalysts

The hybrid materials were synthesized according to previously reported procedures [38]. Briefly, the syntheses were carried out by co-condensation of BTEPTS and either TEOS or BTEB as the silica and organosilica precursors, respectively. The molar ratios of the precursors in the synthesis mixtures (based on Si) were 50:50 and 10:90. Briefly, Brij-76 (6 g) was added to a solution of 37% HCl (19.6 mL) in H₂O (279 mL). The resulting mixture was stirred at 50 °C for 24 h. Then, BTEPTS and either TEOS or BTEB were added. The Si/Brij-76/HCl/H₂O molar ratio in the mixture was 1:0.10:2.85:186.1. After stirring for 24 h at the same temperature, the suspension was aged at 90 °C for 24 h under static conditions. Later, the solid was filtered and dried in air. The surfactant was removed by heating the as-synthesized material at reflux in an HCl solution (1 mL of 37% HCl and 50 mL of ethanol, per gram of solid) for 12 h. The solid was then filtered and washed with ethanol. This process was repeated three times. The final materials were then dried in an oven at 100 °C under vacuum.

In order to transform the tetrasulfide bridges into sulfonic acid groups, an oxidation process with H₂O₂ was carried out. Thus, the hybrid material (0.3 g) was stirred with 30% H₂O₂ (10 mL) at 50 °C for 3 h. The solid was then washed with 1.2 M H₂SO₄ (25 mL). Then, it was thoroughly washed with water until a neutral pH was reached. Finally, the solid was dried at 100 °C under vacuum.

The silica-based hybrid materials subjected to oxidation were named S_xTS_{100-x}O with x being the Si molar ratio of TEOS in the initial mixture. Similarly, the oxidized organosilica-based materials were named BS_xTS_{100-x}O.

A commercial hydrogen dry A-15 was supplied by Aldrich.

IV.2.2. Characterization of the catalysts

Textural properties were determined from the N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C, using a Micromeritics ASAP 2010 apparatus. The specific surface area of each solid was determined by the BET method and the pore size distribution by the DFT method with a cylindrical pore of silica as a calculation model. XRD powder diffraction patterns were obtained using Ni-filtered Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Finely ground samples were scanned at a speed of 2 °/min ($2\theta = 2\text{-}80^\circ$) using a Siemens D-5000 diffractometer (40 kV, 30 mA). Elemental compositions were determined on an Eurovector EA 3000 analyzer. XPS spectra were recorded with a SPECS Phoibos HAS 3500 150 MCD. The residual pressure in the analysis chamber was 5×10^{-9} Pa. Accurate binding energies were determined with respect to the position of the Si 2p peak at 103.4 eV. The peaks were decomposed using a least-squares fitting routine (Casa XPS software) with a Gaussian-Lorentzian (70:30) using Shirley baselines. Thermogravimetric and differential thermal analyses were recorded on a Setaram Setsys 12 thermal analysis station by heating in air from 30-600 °C at a rate of 10 °C min⁻¹. Raman spectra for the solids were acquired with a Renishaw Raman Instrument (InVia Raman Microscope) equipped with a Leica microscope furnished with various lenses, monochromators and filters, in addition to a CCD. Spectra were obtained by excitation using green laser light (532 nm) from 400 to 4000 cm⁻¹. A total of 20 scans per spectrum were registered in order to improve the signal-to-noise ratio.

Particle size measurements were obtained in a Mastersizer S analyzer with laser diffraction technology using a small volume dispersion unit. Prior to the measurements, the samples were dispersed in distilled water and sonicated for 5 min.

The acidity was determined using the following procedure. Aliquots of 50 mg of the material were stirred with 2 M NaCl (20 g of solution) at room

temperature for 24 h. Then, the solid was filtered off and the resulting solution titrated with a 0.025M NaOH solution using phenolphthalein as an indicator.

After the reaction, the different materials were analogously characterized.

IV.2.3. Catalytic reaction

The liquid-phase etherification reaction between glycerol and TBA was carried out in a round-bottom flask (100 mL) with magnetic stirring, using conventional heating at autogenous pressure. It was found that the influence of external mass transfer was negligible at stirring rates above 700 min^{-1} and therefore this rate was subsequently used in all experiments. The internal diffusion limitations were previously studied in reactions involving glycerol and it was found that a particle size below 0.149 mm avoids internal diffusion [7]. In this case, a particle size below $20 \text{ }\mu\text{m}$ was obtained for every solid, making negligible the internal diffusion limitations (Fig. S1).

Firstly, experiments were performed over A-15, under different reaction conditions, i.e., temperatures ranging from 70 to 85 °C; at different reaction times from 1 to 17 h; TBA/G and catalyst/G ratios (wt.%) ranging from 4:1 to 8:1 and from 2.5 to 7.5%, respectively. In general, a well-defined amount of glycerol and TBA, as well as a new charge of catalyst, were employed in each experiment. At the end of the experiments, the reactor was cooled down by an ice bath before the sample was taken. The reliability of the procedure was checked by repeating the experiments at least twice.

The identification of the products was carried out by GC-MS (VARIAN CP 3800, QUADRUPOLE MS 1200) equipped with a 100% ethylene glycol (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) capillary column Supelcowax 10, according to the characterization data reported by Jamróz *et al.* [39]. The quantitative analysis was carried out by GC in a Hewlett Packard 5890 series II, equipped with a

100% ethylene glycol (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) capillary column Supelcowax 10, and a FID detector, using 4-chlorotoluene as an internal standard [26, 27]. The analysis program was: 60 °C for 6 min heating at 20 °C/min until reaching 240 °C, with an analysis time of 25 min. Turnover frequency values (TOF) were calculated as mmols of produced TBGs per mmol of active species (H^+) per hour. The conversion of glycerol (X_G) and product selectivity (S) were determined by the following equation:

$$X_G (\%) = \frac{\text{mmol of produced TBGs}}{\text{starting mmol of G}} \times 100$$

$$S_i (\%) = \frac{\text{mmol of compound i}}{\text{mmol of produced TBGs}} \times 100$$

It should be noted that diisobutylene (DIB) or secondary reactions coming from glycerol were never obtained under these conditions.

At the end of each reaction, the catalyst was recovered, washed with ethanol and dried at 80 °C. Afterwards, it was used again following the same procedure described above.

IV.3. Results and discussion

IV.3.1. Characterization of catalysts

Table 1 summarizes the most relevant physicochemical properties for the sulfonic acid functionalized hybrid silicas.

Table 1. Physicochemical, textural, compositional and acidity-related properties for the sulfonic acid functionalized hybrid silicas.

Catalyst	Textural Properties			Composition and acidity			
	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _P ^b (cm ³ /g)	D _P ^c (Å)	S _{measured} ^d (mmol/g)	S _{oxidized} ^e (%)	S _{oxidized} ^f (mmol/g)	Acidity ^g (mmol/g)
S ₉₀ TS ₁₀ O	538 (409) ^h	0.26 (0.20)	30 (30)	1.0 (1.0)	66.6 (72.5)	0.7 (0.7)	0.7 (0.5)
S ₅₀ TS ₅₀ O	18 (3/7) ⁱ	0.01 (0.01/0.01) ⁱ	-	4.5 (4.6)	55.0 (58.2)	2.5 (2.7)	2.3 (1.2/1.4) ⁱ
BS ₉₀ TS ₁₀ O	601 (7)	0.30 (0.01)	25 (-)	0.9 (0.9)	68.5 (71.1)	0.6 (0.6)	0.5 (0.2)
BS ₅₀ TS ₅₀ O	48 (5)	0.05 (0.01)	-	3.2 (3.4)	61.0 (69.1)	2.0 (2.3)	1.4 (0.9)
A-15 ^j	39	0.34	103	-	-	-	4.7

^a) S_{BET}= BET surface area

^b) V_P= pore volume

^c) D_P= pore diameter

^d) Determined by elemental analysis

^e) Determined by deconvolution of the XPS spectra (as percentage of the total S content)

^f) Calculated as S_{measured} x S_{oxidized}(%)/100

^g) H⁺ content determined by titration

^h) In parenthesis, data obtained for the reused catalysts

ⁱ) Data obtained after extraction with ethanol

^j) Characterization provided by the supplier

Data from N₂ adsorption-desorption isotherms evidenced that S₉₀TS₁₀O and BS₉₀TS₁₀O showed a superposition of type I and type IV isotherms with a step at a relative pressure around 0.2-0.3 (Fig. 1). This is typical of pores in the low mesopore range. Data from XRD patterns showed that before the oxidation treatment, these materials exhibited a well-defined low-angle peak ($a_0 = 60.0 \text{ \AA}$)

characteristic of periodic mesoporous organosilicas (PMOs), whereas after oxidation this peak became ill-defined, indicating the existence of less ordered structures. Furthermore, S₅₀TS₅₀O and BS₅₀TS₅₀O materials showed type III isotherms associated to non-porous materials.

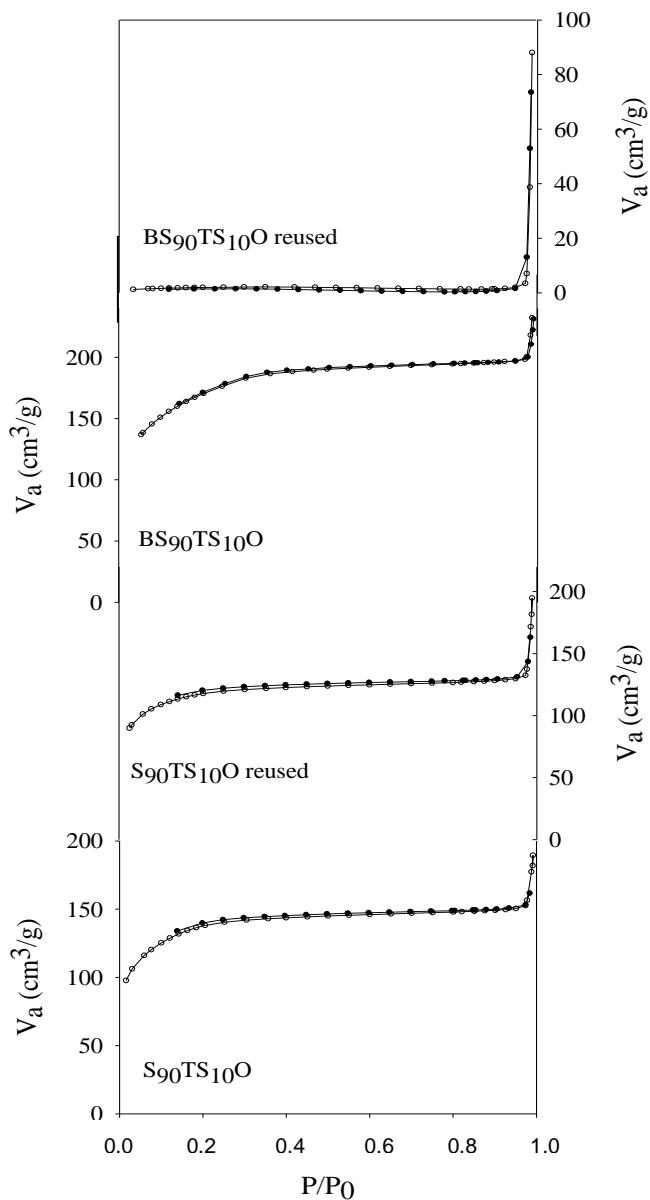


Figure 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of materials S₉₀TS₁₀O and BS₉₀TS₁₀O fresh and reused. Adsorption (○) and desorption (●) branches.

In terms of the sulfur measured by elemental analysis, the S₅₀TS₅₀O exhibited the highest amount of S followed by BS₅₀TS₅₀O. S₉₀TS₁₀O and BS₉₀TS₁₀O showed a similar S content. Although the percentage of oxidized S decreased with the S content (Fig. S2), the absolute amount of S in an oxidized state followed the sequence: S₅₀TS₅₀O > BS₅₀TS₅₀O > S₉₀TS₁₀O > BS₉₀TS₁₀O. Furthermore, the same order could be observed for the acidity determined by titration. Samples obtained using BTEB as precursor were less acidic than samples obtained with TEOS (Table 1). As the amount of BTEPTS increased from 10 to 50, the acidity also increased while the specific surface area decreased. Accordingly, the surface density of acid sites was much higher for S₅₀TS₅₀O and BS₅₀TS₅₀O than for S₉₀TS₁₀O and BS₉₀TS₁₀O.

Thermogravimetric analysis (TGA) techniques were performed to ascertain the thermal stability of the hybrid catalysts. As can be seen in Figure 2, a weight loss below 120 °C was observed for all materials, which was due to the removal of physisorbed water. This weight loss did not exceed 16% in any case. The second weight loss was centered at ca. 250 °C and would correspond to the decomposition of the remaining surfactant in the mesopores [40]. In addition, the S₅₀TS₅₀O and BS₅₀TS₅₀O materials showed a peak centered at 330 °C, probably due to the decomposition of tetrasulfide moieties [41]. In fact, these two materials presented the highest BTEPTS to TEOS or BTEB molar ratios (50:50). This peak was almost negligible in those materials whose molar composition of BTEPTS was lower (90:10). With regard to the decomposition of the propylsulfonic acid groups, this took place between 370-520 °C, as described previously in the literature [42]. The weight loss associated with this peak, which is related to the content of sulfonic acid groups, was higher for S₅₀TS₅₀O and BS₅₀TS₅₀O materials, 15 and 13% respectively, than for BS₉₀TS₁₀O and S₉₀TS₁₀O samples, whose weight losses were in the range 4.5-6%. These data agreed with the acidities (mmol H⁺/g) obtained by titration. Finally, those materials obtained by co-condensation of BTEPTS and BTEB

showed a weight loss above 520 °C that would correspond to the decomposition of phenylene groups from BTEB.

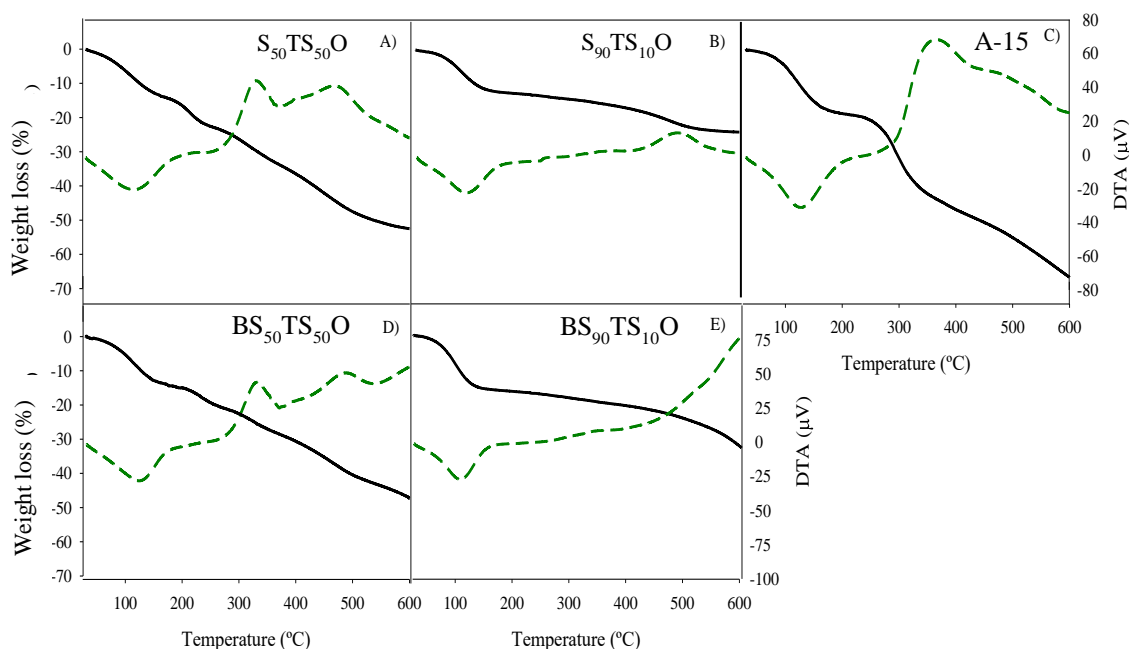


Figure 2. TG analysis for the hybrid organosilicas and A-15. TGA (solid line); DTA (dashed line).

IV.3.2. Influence of the reaction variables

Table 2. Glycerol conversion (X_G); yield to mono-*tert*-butyl glycerol ethers (Y_{MTBG}) and high ethers (Y_{h-GTBE}) as a function of different reaction parameters on Amberlyst 15 (A-15) after 1 hour.

Run number	Temperature (°C)	TBA/G (molar ratio)	W (wt.%/glycerol)	X_G (mol %)	Y_{MTBG}^a (mol %)	Y_{h-GTBE} (mol %)
1	70	4:1	0	0	0	0
2	70	4:1	2.5	8.1	6.7	1.4 (0) ^b
3	70	4:1	5.0	17.4	14.7	2.7 (0.03)
4	70	4:1	7.5	25.4	22.4	3.0 (0.02)
5	75	4:1	5.0	16.7	13.4	3.3 (0.50)
6	85	4:1	5.0	20.9	17.3	3.6 (0.04)
7	75	8:1	5.0	12.1	10.3	1.8 (0.004)

^a) Yield was calculated as $X_G \cdot S$; ^b) In parenthesis, yield to glycerol triether (%).

Table 2 summarizes the influence of the experimental conditions in the reaction carried out over a commercial A-15. As can be seen, an increase in the weight of the catalyst from 2.5 to 5% produced an increase in the yield to products due to an increase in X_G (8.1 to 17.4%, respectively), while the selectivity to MTBGs and h-GTBE remained constant (83 and 17%, respectively). However, upon increasing the weight of the catalyst to 7.5%, the Y_{MTBG} value increased but the Y_{h-GTBE} value was practically the same, diminishing the formation of TTBG and increasing the formation of IB. The influence of the temperature was also important. In fact, the best results were obtained at 75 °C ($Y_{TTBG} = 0.5\%$). Above 85 °C, the formation of IB and water increased, preventing the activation of glycerol on acid sites by competitive adsorption, as previously reported by Cannilla *et al.* [22]. Comparing the TBA/G ratio, the highest yield to h-GTBE was obtained with a 4:1 ratio. Accordingly, the reaction conditions selected were 75 °C, TBA/G ratio of 4:1 and 5 wt.% in relation to the initial amount of glycerol. Once the experimental conditions were selected, the reaction was carried out at different reaction times (1, 3, 6 and 17 h) on all the catalysts. It should be noted that blank experiments showed that the mixture of TBA/G did not react in the absence of the catalyst under the present experimental conditions.

IV.3.3. Catalytic activity

As can be seen in Figure 3, the glycerol conversion increased with time for all the sulfonic acid functionalized hybrid silicas. At short reaction times, all the synthetic solids showed low conversion values except for the $S_{50}TS_{50}O$ catalyst ($X_G = 17\%$) at 1 h, which was also the most acidic among the hybrid materials. The highest conversions obtained on A-15 at 1 and 3 h, especially at 3 h, could be due to its stronger acid sites. In fact, it is well-known that arenesulfonic groups are more acidic than alkylsulfonic ones [41]. Furthermore,

the highest conversion obtained over the most acid catalyst agrees with the reaction mechanism described in the literature, which proposes a fast protonation of TBA on acid sites, giving rise to a tertiary carbocation that reacts with glycerol. Moreover, IB, coming from the dehydration of the alcohol, and water were formed. Whereas IB can react with glycerol to form the different ethers, the water generated can compete with TBA and glycerol for the acid sites on the catalyst surface. When A-15 is employed, the sulfonic groups are the only part of the structure with a hydrophilic character. For this reason, the water generated during the reaction would be adsorbed on these sulfonic groups leading to a faster deactivation [29, 33]. In fact, the highest conversion on A-15 was reached at 3 h and this value remained constant until 17 h of reaction time (Fig. 3).

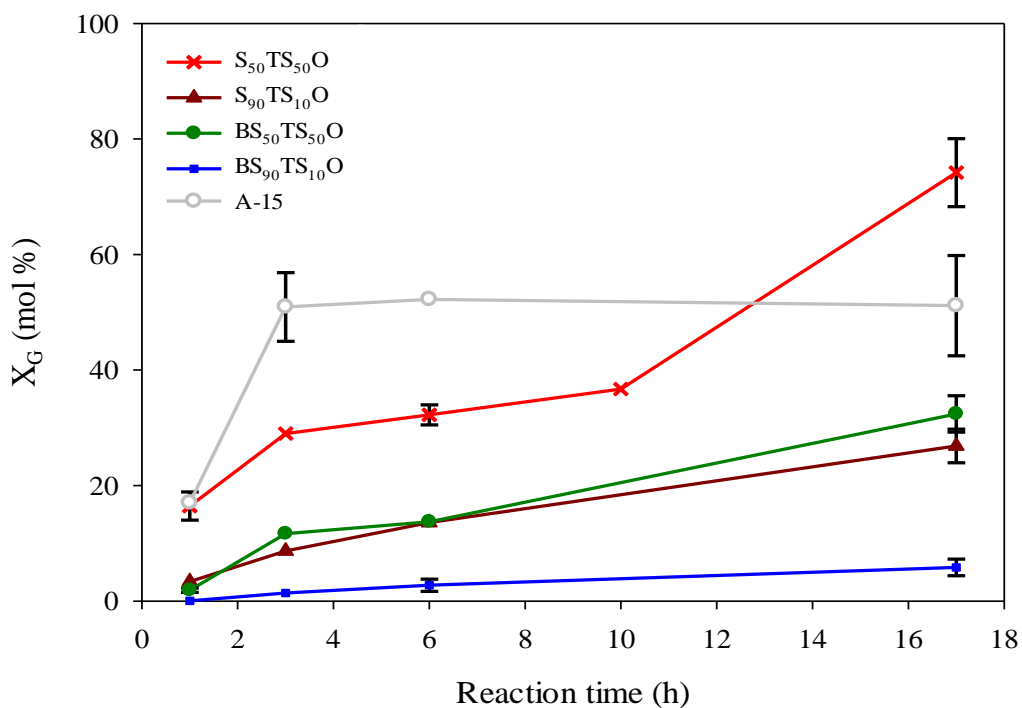


Figure 3. Study of the variation of conversion with time of reaction on the catalysts studied. Reaction conditions: 5.0 wt.% of catalyst referred to the starting amount of glycerol, TBA/G molar ratio = 4, reaction temperature = 75 °C.

However, $S_{h\text{-GTBE}}$ increased with time even though no change in conversion was observed. A possible explanation would be that glycerol would not be able to shift the water adsorbed in the acid sites and so it would not react further. Nevertheless, the MTBGs molecules would remain close to the acid sites because of their hydrophilic and hydrophobic moieties, allowing their subsequent transformation in h-GTBE. By contrast, the hybrid silicas did not show the same catalytic behavior, even $S_{50}TS_{50}O$ catalyst that exhibited a similar density of acid sites ($0.13 \text{ mmol H}^+/\text{m}^2$) to that of A-15 ($0.12 \text{ mmol H}^+/\text{m}^2$). The conversion smoothly increased with reaction time and equilibrium was not reached even at 17 hours. The more gradual variation of conversion with time for the hybrid silicas with respect to A-15 can be related to the more hydrophilic character of the silicas and organosilicas, which can partially adsorb the water generated during the reaction on the silanol groups. It is worth noting that over $S_{50}TS_{50}O$ the conversion increased considerably from 6 to 17 h. This is due to the production of DTBGs and TTBG and their contribution to the overall conversion, i.e., produced TBGs (Fig. S3).

Clearly, the acidity of the catalysts strongly influences their catalytic performance. Thus, an acceptable correlation was observed when representing conversion at 3 h against the acidity of the catalysts (Fig. S4). However, similar results of X_G with time were obtained for $BS_{50}TS_{50}O$ and $S_{90}TS_{10}O$ although the acidity of the $BS_{50}TS_{50}O$ was twice than that of $S_{90}TS_{10}O$. This could be explained again by the different hydrophilic character of both solids.

The selectivity to MTBG over $S_{50}TS_{50}O$ decreased with reaction time, i.e. as the conversion increased (Fig. 4), whereas the selectivity to h-GTBE increased. Indeed, the selectivity to TTBG was rather low throughout the reaction. The rest of the solids behaved in a similar way. Likewise, at a similar conversion ($\sim 17\%$), all catalysts gave approximately the same selectivity except for A-15, which exhibited higher selectivity to h-GTBE (Fig. S5). In all the

catalytic runs, the 1-MTBG/2-MTBG ratio was always higher than 9, whereas the 1,3-DTBG/1,2-DTBG ratio was always higher than 4. These data agreed with those found in literature, not only in the etherification of glycerol with TBA but also with IB [22, 43].

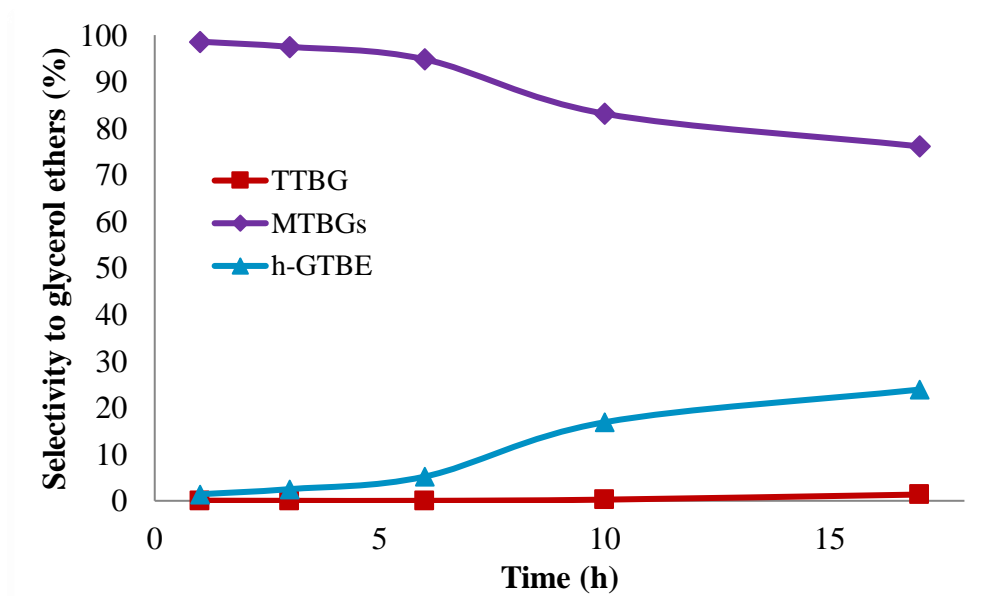


Figure 4. Evolution of selectivity values to the different products with reaction time on $S_{50}TS_{50}O$ at the same experimental conditions as in Figure 3.

Table 3 gives the catalytic activity for all catalysts after 17 h. The $S_{90}TS_{10}O$ and $BS_{90}TS_{10}O$ materials, which exhibited similar acidities and also textural properties in the micro-mesoporous range, gave similar selectivity to h-GTBE (< 7%). The MTBGs produced inside the pores of these materials would hinder the diffusion of the reactants through the pores, avoiding the formation of h-GBTE. Furthermore, $BS_{50}TS_{50}O$ gave a higher selectivity to h-GTBE than $S_{90}TS_{10}O$ (12 and 7%, respectively), despite producing similar glycerol conversion, as aforementioned. The non-porous structure of $BS_{50}TS_{50}O$ would favour the production of h-GTBE on the external surface. Thus, whereas the activity of the solids is influenced mainly by the acidity and textural properties,

its deactivation is strongly influenced by the hydrophobic character. Accordingly, S₅₀TS₅₀O with the highest acidity and also with a non-porous structure gave the highest yield to h-GTBE (18%).

Table 3. Catalytic activity for the different catalysts after 17 h. Reaction conditions: 5.0 wt.% of catalyst referred to initial glycerol mass, TBA/G molar ratio = 4, reaction temperature = 75 °C.

Catalyst	Conversion (mol %)	S _{MTBG} (mol %)	Y _{h-GTBE} (mol %) ^a
S ₉₀ TS ₁₀ O	27	92	2.0 (-) ^b
S ₅₀ TS ₅₀ O	74	76	18.0 (1.0)
S ₅₀ TS ₅₀ O ^c	98	71	28.0 (1.4)
BS ₉₀ TS ₁₀ O	6	97	0.2 (-)
BS ₅₀ TS ₅₀ O	32	87	4.0 (-)
A-15	51	65	18.0 (0.9)

^a) Yield was calculated as $X_G \cdot S$

^b) In parenthesis, yield to glycerol triether (%).

^c) Reaction time = 24 h.

Interestingly, S₅₀TS₅₀O allowed us to detect the presence of TTBG. In addition, the yield to h-GTBE obtained over S₅₀TS₅₀O catalyst (18%) was the same as that obtained over A-15. Due to the high catalytic activity obtained on S₅₀TS₅₀O and the high increase in the glycerol conversion from 10 to 17 h, an experiment was performed at a longer reaction time (24 h). Glycerol conversion and yield to h-GTBE (ca. 28%) further increased with reaction time (Table 3). This result is very remarkable because the Y_{h-GTBE} obtained over A-15 has rarely been matched in this reaction. These results obtained over A-15 were also in agreement with those found in the literature under similar experimental conditions [12, 19, 22]. In spite of its higher acidity and its large pore size, the water generated during the reaction would affect the catalytic performance of A-15, as aforementioned. It should also be noted that the yield to h-GTBE obtained on S₅₀TS₅₀O was similar or even higher than that found in literature

with other solids under similar experimental conditions [20, 22, 25-27, 31-33]. Some of these solids exhibited a low surface areas and high acidity, as was the case for S₅₀TS₅₀O. For a better comparison, TOF was calculated for every catalyst (Table 4). As can be seen, at similar reaction times, S₉₀TS₁₀O and S₅₀TS₅₀O exhibited the highest TOF values for the solids studied (entries 6-10). Furthermore, at a similar reaction time, these two solids (entries 7-8) exhibited higher or similar TOF values to other solids reported in literature with higher acidity, even at lower reaction temperatures (entries 12 and 13). High values of TOF (9.9 and 35.3 h⁻¹) were achieved over a highly acid black carbon obtained from coffee ground wastes and a nanostructured MFI zeolite, respectively. However, the Y_{h-GTBE} was in both cases around 20%. The selectivities to h-GTBE exhibited by these solids were similar but the conversions were lower than that obtained with our best catalyst. González *et al.* achieved a TOF value of 14.7 with a fluorinated beta zeolite (entry 15) [33]. Although this value is much higher than that obtained on S₅₀TS₅₀O at these experimental conditions, the nature of the active sites in this material was clearly different to the sulfonated materials. Furthermore, the overall yield to h-GTBE over fluorinated beta zeolite was slightly inferior to that obtained over S₅₀TS₅₀O. Very recently, Srinivas *et al.* reported the highest value of Y_{h-GTBE} (40%) to date (entry 16), over a cesium exchange tungstophosphoric acid supported on tin oxide. The high value of yield achieved, could be due to the high amount of catalyst employed, 27 wt.% in relation to the initial amount of glycerol, which was practically six times higher than the weight employed in this work.

Table 4. Values of TOF obtained on the solids here investigated and on several catalysts reported in the literature.

Entry	Catalyst	T (°C)	W (%)	TBA/G ratio	time (h)	TOF (h ⁻¹)	Y _{h-GTBE} (mol %)	Ref.
1	A-15	60	7.5	4	8	3.0	15	[12]
2	A-15	70	5	4	6	5.3	17	[19]
3	A-15	60	7.5	4	8	3.6	16	[20]
4	A-15	70	7.5	4	6	4.1 ^a ; 4.0 ^b	22 ^a ; 29	[22]
5	A-15	90	6	8	48	0.7	32	[23]
6	A-15	75	5	4	6; 17	4.0; 1.4	12; 18	^c
7	S ₉₀ TS ₁₀ O	75	5	4	6; 17	7.1; 4.9	1; 2	^c
8	S ₅₀ TS ₅₀ O	75	5	4	6; 17; 24	5.1; 4.2; 3.9	2; 18; 28	^c
9	BS ₉₀ TS ₁₀ O	75	5	4	6; 17	2.2; 1.6	0; 0.2	^c
10	BS ₅₀ TS ₅₀ O	75	5	4	6; 17	3.7; 2.9	1; 4	^c
11	S ₅₀ TS ₅₀ O	100	5	4	10; 24	6.5; 2.8	13; 18	^c
12	BC 10:1-S2 h	120	5	4	8	5.8	20	[25]
13	AS100	90	5	4	5	5.7	19	[26]
14	BCC-S5h	120	5	4	4	9.9	20	[27]
15	TC-L	120	5	4	10	2.2	20	[28]
16	20C ₁ TS	100	27	6	1	185.7	40	[31]
17	MFI-UL-100	120	5	4	12	35.3	20	[32]
18	FHB	75	5	4	24	14.7	27	[33]

^a) With permselective membrane

^b) Without permselective membrane

^c) This work

Concerning the reaction temperature, different results are presented in literature. Some authors have previously reported that an increase in the reaction temperature did not involve an increase in the yield to h-GTBE on A-15 [12]. In addition, it should be noted that its maximum operating temperature

is ca. 120 °C. Carvalho *et al.* [28] reported an increase in the yield to h-GTBE in the range of 60 to 120 °C. However, at 150 °C, the glycerol conversion decreased drastically to 4% and the selectivity to MTBG reached 97.5%. They explained this fact by the reversible reaction that took place at higher temperatures, promoting the thermal decomposition or recombination of reaction intermediates. In order to check the influence of the temperature in the catalytic behavior of the hybrid materials, some reactions were carried out over S₅₀TS₅₀O. At 100 °C and 10 hours, a higher conversion (68%), a higher S_{h-GTBE} (19%) as well as a higher TOF value (6.5 h⁻¹) were achieved compared with those obtained at 75 °C (X_G = 41%; S_{h-GTBE} = 16%; TOF = 3.9 h⁻¹). These results are in agreement with different studies which employ solids with low surface areas and high acidities [25, 27, 28] but also contrasted with those obtained on A-15 (Table 2). Under these conditions, a sample was taken at longer reaction time (24 h). The X_G obtained on S₅₀TS₅₀O was almost the same (68%) as that obtained at 10 h (71%), although the selectivity to h-GTBE increased from 19 to 25%. Furthermore, DIB was also detected, probably due to a higher rate of dehydration of TBA to IB favored by both, the higher temperature and the higher reaction time. In fact, Cannilla *et al.* [44] reported the formation of DIB mainly at longer reaction times and higher temperatures, from 6 to 27 h and 70 to 80 °C, respectively. In addition, Srinivas *et al.* also observed the formation of polymeric products at temperatures around 110 °C [31]. Since the selectivity to h-GTBE continued increasing with time at 100 °C, it does not seem that reversible reactions occur. Thus, the stabilization in the glycerol conversion with time was probably due to the formation of DIB. In addition, one more reaction was carried out for 24 h, increasing the temperature to 120 °C. Under these conditions, the X_G attained (20%) was much lower than at 100 °C. The high temperature together with the high acidity of the S₅₀TS₅₀O catalyst, promoted a fast dehydration of TBA at the beginning of the reaction, increasing the formation of IB and subsequently the formation of DIB, thus

making the formation of reaction products difficult. Furthermore, this temperature could also promote the thermal decomposition or recombination of reaction intermediates, changing the selectivity and the glycerol conversion, as it was previously reported [8].

Despite these facts, the good results obtained at 10 h and 100 °C allow us to confirm that these materials are very attractive for acid-catalyzed reactions that need higher temperatures, such as the etherification of glycerol with *n*-butanol, which yields oxygenated additives for biodiesel fuels and has recently aroused great interest [45].

VI.3.4. Reusability and catalyst stability

All solids have been reused once. The catalytic behavior of the reused materials was compared with that of the fresh ones (Figure 5). It should be emphasized that no activation treatment was carried out after use. Thus, after reaction, the solid was filtered off and washed with ethanol at room temperature. As can be seen, the highest loss of activity was observed with S₅₀TS₅₀O catalyst, which was also the most active in this reaction at 75 °C and 17 h ($Y_{h-GTBE} = 10\%$). This loss of activity was mainly due to a decrease in the glycerol conversion (74 and 57% for the fresh and used catalysts, respectively) whereas the selectivity to h-GTBE remained almost constant (20 and 17%, respectively). The non-porous structure would avoid the decrease in the selectivity to h-GTBE. This behavior has been previously reported by other authors who describe that after washing with water at room temperature, the activity of the solids decreased mainly between the first and second run [27]. This was explained by the adsorption of the chemical reactants that takes place on the active sites of the catalysts and which were not removed by water washing. Celdeira *et al.* [26] reported a decrease in the activity of their catalysts after the first cycle, subjecting them to an acid washing in order to reactivate

the acid sites of the catalysts. On the contrary, the activity of the other solids described in this work remained almost constant (Fig. 5).

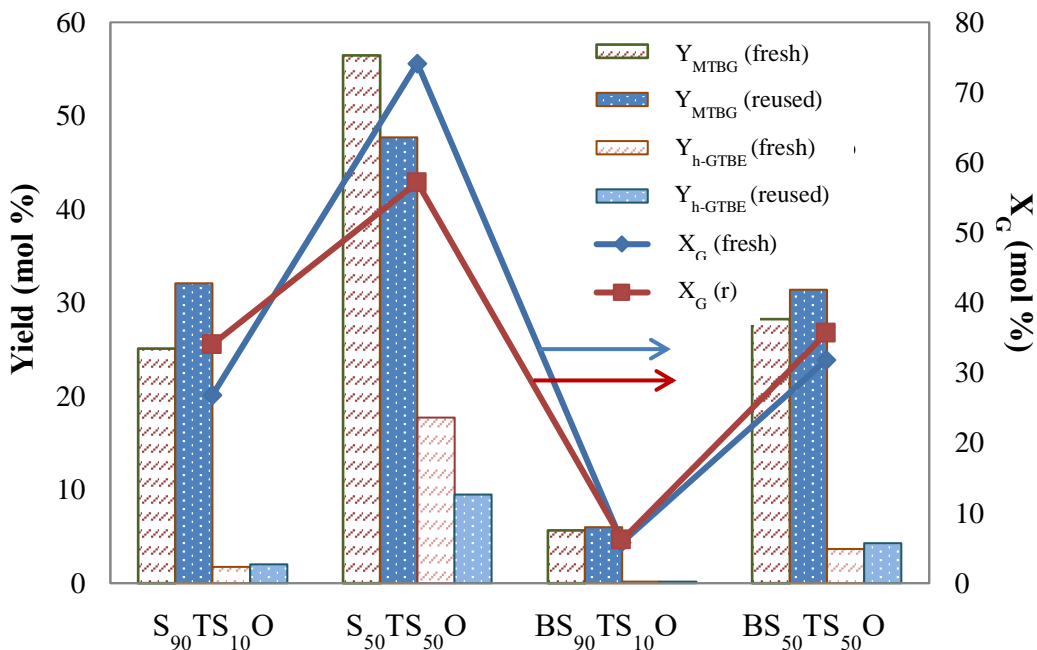


Figure 5. Comparison of the conversion of glycerol and polyether yields on the fresh and reused solids studied at the same experimental conditions as in Figure 2 after 17 h of reaction time.

With the hybrid silicas, a decrease on the surface areas was observed on all used solids after the reaction (Table 1), being specially pronounced for BS₅₀TS₅₀O and BS₉₀TS₁₀O. This significant loss of surface area in BS_xTS_{100-x}O samples could be explained by their higher hydrophobicity, which facilitates the adsorption of the more hydrophobic reaction products, thus resulting in pore blockage. At the same time, a decrease on the acidity was also observed for all the reused solids. However, elemental analyses indicated that the reused solids had the same measured S content as the fresh ones (Table 1). Additionally, XPS experiments revealed that the oxidized S (peak at approximately 169 eV)

remained almost constant after the reaction (Table 1 and Fig. S2). Also, TGA analyses of the reused solids showed a very similar profile to those of the fresh ones except for BS₉₀TS₁₀O catalyst (Fig. 2 and Fig. S6). Indeed, the reused materials lost the same weight between 370-520 °C than the fresh ones, which would indicate a similar amount of sulfonic acid groups, in agreement with S analyses (Table 1). However, a higher weight loss was observed in the range of 220-300 °C for all catalysts (around 1%), particularly for BS₉₀TS₁₀O (4%). It could be assigned to the loss of glycerol or some reaction products that remained strongly adsorbed on the solid after the reaction. This adsorption would result in blockage of the pores and so it would explain the loss of surface area experienced by these materials, particularly BS₉₀TS₁₀O.

Therefore, all these results would support the fact that there was no leaching of the sulfonic groups during the reaction. Thus, it could be considered that some active sites may be blocked by adsorbed products and/or unreacted glycerol. In order to confirm that several products and/or unreacted glycerol remained in the pores of the catalyst after reaction, the used S₅₀TS₅₀O and BS₉₀TS₁₀O materials were subjected after filtration to extraction with ethanol for 1 h under reflux. Then, ethanol was distilled and the final residue was analysed by GC. The chromatographic analysis of the extract from S₅₀TS₅₀O clearly showed a peak attributed to glycerol. The analysis of this sample by GC-MS showed another peak that corresponded to MTBG, whose presence in the surface of the solid would decrease the accessibility of the reactants to the acid sites. However, there is no evidence of the other products in the chromatogram of the extract. The high hydrophilic character of the S₅₀TS₅₀O would be the reason for the higher adsorption of the most hydrophilic compounds (glycerol, TBA and MTBGs). The presence of these compounds would not affect the conversion because they can furtherly react to form the h-GTBE. Furthermore, taking into account the high catalytic performance of this solid, it is expected a higher amount of MTBGs. Thus, a simple washing with ethanol could be

insufficient to remove the product and/or the reactants which remain on the surface of the catalyst. On the contrary, a higher amount of adsorbed compounds was detected in the extract from BS₉₀TS₁₀O (Fig. S7), whose chromatogram exhibited the peak of glycerol, two different peaks of the MTBG isomers and also the peak associated to 1,3-DTBG, thus confirming the pore blockage not only by the unreacted glycerol but also by several reaction products. This fact was also confirmed by comparison of its Raman spectrum with that of the commercial 1-MTBG (Fig. S8). As expected, the surface, the pore volume and the acidity of the catalyst slightly increased after extraction with ethanol (Table 1). In addition, a further reaction was carried out with the regenerated S₅₀TS₅₀O, attaining a glycerol conversion of 70% and a selectivity value to h-GTBE of 23%, which were very similar to the values obtained on the fresh catalyst. All these observations suggest that the main reason for the loss of activity is the pore blockage and/or the deactivation of the acid sites rather than leaching of the active sites. As discussed previously, this effect is indeed more evident for the more hydrophobic materials.

IV.4. Conclusions

Different silica-based and organosilica-based hybrid materials have been successfully employed in the catalytic etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol. In fact, the catalytic performance over the S₅₀TS₅₀O catalyst exceeded that obtained on a highly active commercial sulfonic resin A-15 after 24 h at 75 °C with a higher overall conversion and a higher yield to h-GTBE (ca. 28%). The high density of acid sites of S₅₀TS₅₀O, together with its textural and chemical properties would explain the high catalytic performance obtained on this catalyst. The competitive adsorption of the water generated during the reaction on the acid sites of A-15 would explain that conversion did not increase after 3 h of reaction time. However, the presence of silanol groups on the hybrid silicas precludes the inhibition effect of water and consequently the conversion increased with time on these catalysts. Furthermore, the sulfonated hybrid silicas exhibited a higher thermal stability than A-15, making these materials very attractive for acid-catalyzed reactions that require higher reaction temperatures.

Additionally, on the basis of the results obtained from the characterization of the reused catalysts, it could be concluded that there was no leaching of the active sites. A decrease in the surface area and the pore volume was associated with the blockage of the pores by unreacted glycerol and reaction products. Moreover, this effect was more evident for the most hydrophobic hybrid materials.

Acknowledgements

Subsidies granted by the Spanish Ministry of Education, Culture and Sport (Project ENE2011-27017), Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MAT2013-44463-R), Junta de Andalucía (Projects P11-TEP-7723 and P10-FQM-6181 and Research Groups FQM-162 and FQM-346) and FEDER funds are gratefully acknowledged. The technical support and facilities from Córdoba University's SCAI are greatly appreciated. R. Estévez is indebted to the Junta de Andalucía for the contract associated to PIF Project (P11-TEP-7723).

References

- [1] C.A. Quispe, C.J. Coronado, J.A. Carvalho Jr, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 27 (2013) 475-493.
- [2] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
- [3] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* 10 (2008) 13-30.
- [4] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4434-4440.
- [5] C.-H.C. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, G.M. Lu, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 527-549.
- [6] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14 (2010) 987-1000.
- [7] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F. Bautista, *Chem. Eng. J.* 282 (2015) 179-186.
- [8] C. Beatrice, G. Di Blasio, M. Lazzaro, C. Cannilla, G. Bonura, F. Frusteri, F. Asdrubali, G. Baldinelli, A. Presciutti, F. Fantozzi, *Appl. Energ.* 102 (2013) 63-71.
- [9] J. Izquierdo, M. Montiel, I. Palés, P. Outón, M. Galán, L. Jutglar, M. Villarrubia, M. Izquierdo, M. Hermo, X. Ariza, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2012) 6717-6724.
- [10] H. Nouredino, U.S. Patent 6015440 (2000).
- [11] A. Behr, L. Obendorf, *Eng. Life Sci.* 2 (2002) 185-189.
- [12] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, *Appl. Catal. A-Gen.* 294 (2005) 141-147.
- [13] J. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. Moreno, R. Roldán, A. Ezquerro, C. Pérez, *Appl. Catal. A-Gen.* 346 (2008) 44-51.
- [14] M.D. González, P. Salagre, R. Mokaya, Y. Cesteros, *Catal. Today* 227 (2014) 171-178.

- [15] R. Karinen, A. Krause, *Appl. Catal. A-Gen.* 306 (2006) 128-133.
- [16] M.D. González, Y. Cesteros, J. Llorca, P. Salagre, *J. Catalysis* 290 (2012) 202-209.
- [17] M.D. González, P. Salagre, E. Taboada, J. Llorca, E. Molins, Y. Cesteros, *Appl. Catal. B-Environ.* 136 (2013) 287-293.
- [18] K. Klepáčová, D. Mravec, A. Kaszonyi, M. Bajus, *Appl. Catal. A-Gen.* 328 (2007) 1-13.
- [19] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, *Chem. Papers* 60 (2006) 224-230.
- [20] M.P. Pico, J.M. Rosas, S. Rodríguez, A. Santos, A. Romero, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 2027-2038.
- [21] N. Ozbay, N. Oktar, G. Dogu, T. Dogu, *Int. J. Chem. React. Eng.* 8 (2010) .
- [22] C. Cannilla, G. Bonura, L. Frusteri, F. Frusteri, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 6019-6026.
- [23] N. Ozbay, N. Oktar, G. Dogu, T. Dogu, *Top. Catal.* 56 (2013) 1790-1803.
- [24] N. Ozbay, N. Oktar, G. Dogu, T. Dogu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2011) 8788-8795.
- [25] M. Gonçalves, M. Mantovani, W.A. Carvalho, R. Rodrigues, D. Mandelli, J.S. Albero, *Chem. Eng. J.* 256 (2014) 468-474.
- [26] P.A. Celdeira, M. Goncalves, F.C. Figueiredo, S.M. Dal Bosco, D. Mandelli, W.A. Carvalho, *Appl. Catal. A-Gen.* 478 (2014) 98-106.
- [27] M. Gonçalves, F.C. Soler, N. Isoda, W.A. Carvalho, D. Mandelli, J. Sepúlveda, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 60 (2016) 294-301.
- [28] T.S. Galhardo, N. Simone, M. Gonçalves, F.C. Figueiredo, D. Mandelli, W.A. Carvalho, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1 (2013) 1381-1389.
- [29] F. Frusteri, F. Arena, G. Bonura, C. Cannilla, L. Spadaro, O. Di Blasi, *Appl. Catal. A-Gen.* 367 (2009) 77-83.

- [30] X. Liao, S.-G. Wang, X. Xiang, Y. Zhu, X. She, Y. Li, *Fuel Process. Technol.* 96 (2012) 74-79.
- [31] M. Srinivas, G. Raveendra, G. Parameswaram, P.S. Prasad, N. Lingaiah, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 413 (2016) 7-14.
- [32] N. Simone, W.A. Carvalho, D. Mandelli, R. Ryoo, *J. Molec. Catal. A-Chem.* 422 (2016) 115-121.
- [33] M.D. González, Y. Cesteros, P. Salagre, *Appl. Catal. A-Gen.* 450 (2013) 178-188.
- [34] S. Hamoudi, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.* 59 (2003) 195-204.
- [35] Q. Yang, J. Liu, J. Yang, M.P. Kapoor, S. Inagaki, C. Li, *J. Catal.* 228 (2004) 265-272.
- [36] D. Esquivel, E. De Canck, C. Jimenez-Sanchidrian, P. Van Der Voort, F. J Romero-Salguero, *Curr. Org. Chemi.* 18 (2014) 1280-1295.
- [37] V. Dufaud, M.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9403-9413.
- [38] M.I. López, D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, *ChemCatChem* 5 (2013) 1002-1010.
- [39] M.E. Jamróz, M. Jarosz, J. Witowska-Jarosz, E. Bednarek, W. Tęcza, M.H. Jamróz, J.C. Dobrowolski, J. Kijeński, *Spectrochim. Acta Part A* 67 (2007) 980-988.
- [40] D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 724-733.
- [41] I.K. Mbaraka, B.H. Shanks, *J. Catal.* 244 (2006) 78-85.
- [42] D. Margolese, J. Melero, S. Christiansen, B. Chmelka, G. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2448-2459.
- [43] F. Frusteri, L. Frusteri, C. Cannilla, G. Bonura, *Bioresour. Technol.* 118 (2012) 350-358.
- [44] C. Cannilla, G. Bonura, L. Frusteri, F. Frusteri, *Open Chem.* 12 (2014) 1248-1254.

[45] K.Y. Nandiwale, S.E. Patil, V.V. Bokade, *Energy Technol.* 2 (2014) 446-452.

Supplementary Information

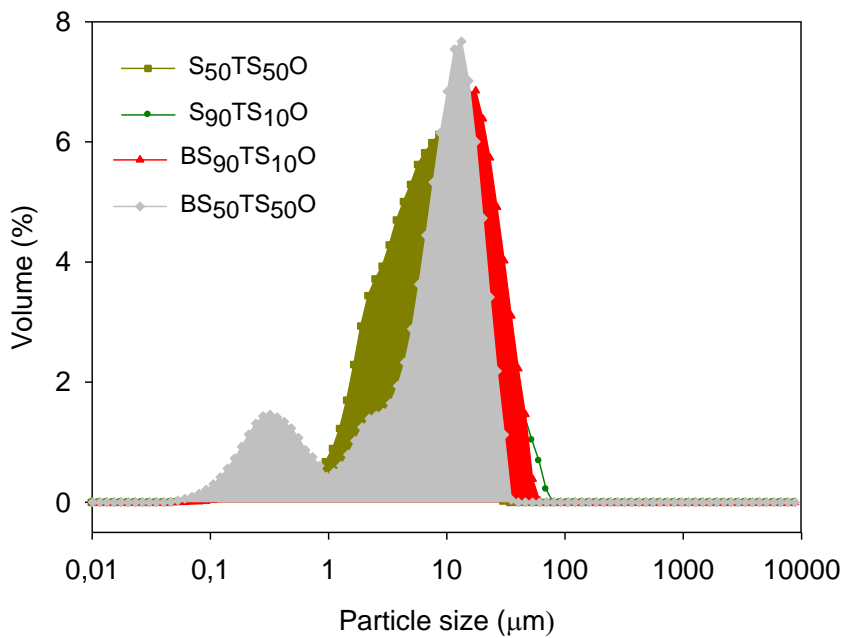


Figure S1. Particle size exhibited by the different hybrid organosilicas.

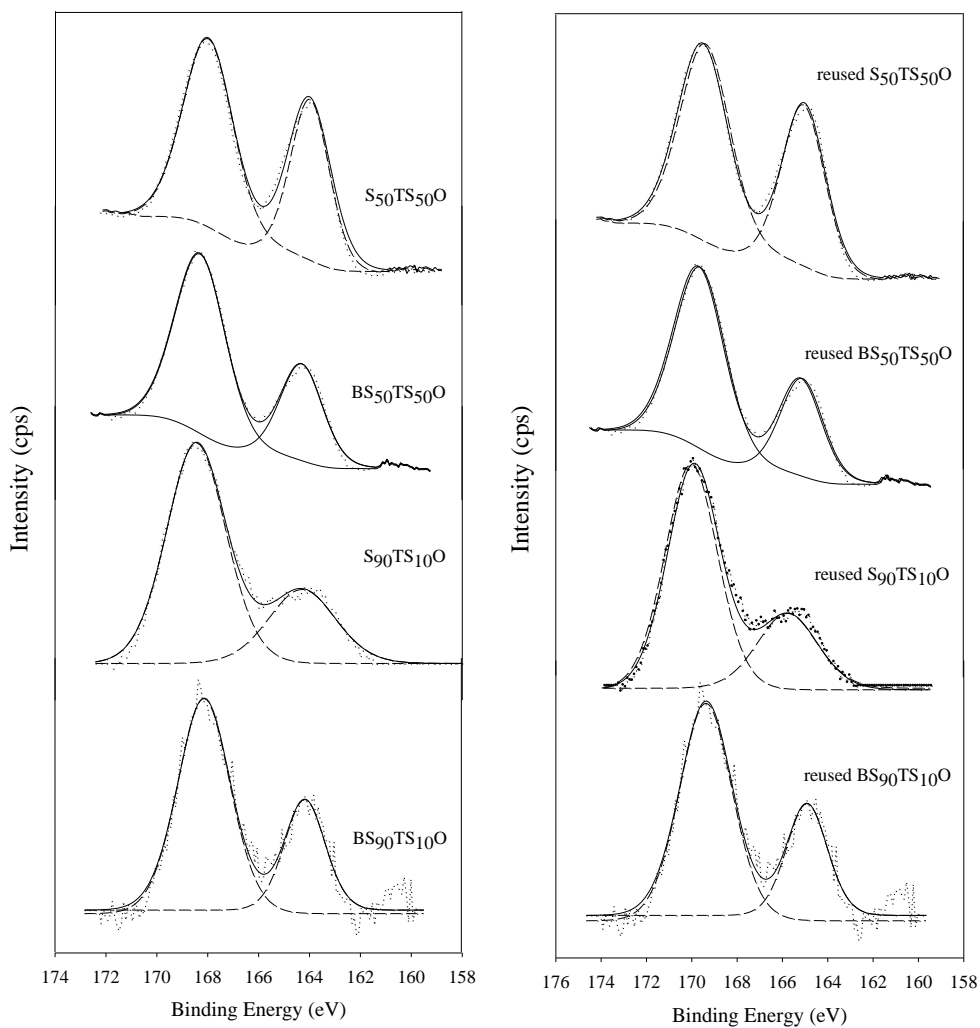


Figure S2. X-ray photoelectron spectra of S 2p for representative fresh and reused samples. Experimental XPS curve (dotted line), deconvoluted peaks (dashed line) and fitted curve (solid line).

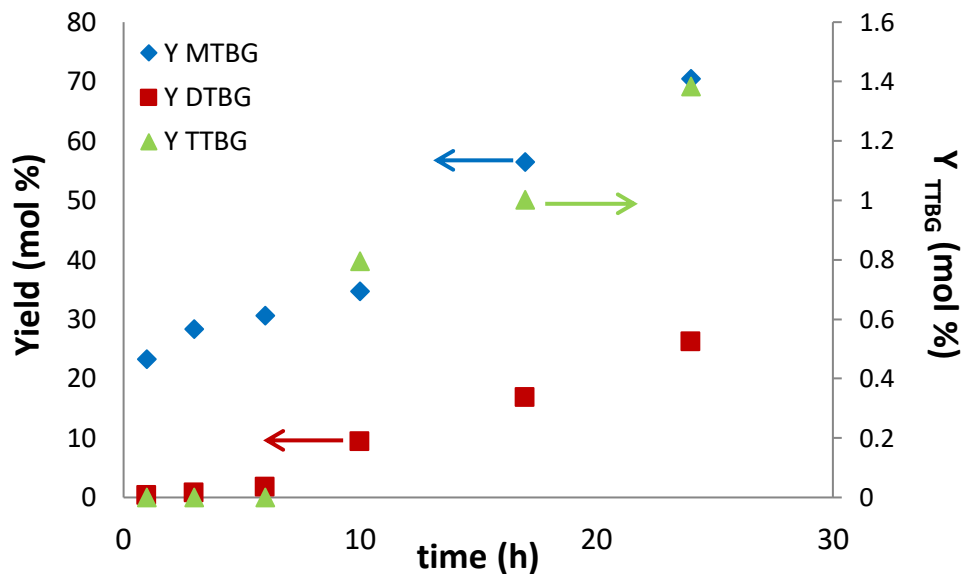


Figure S3. Yield to different products vs time on the $S_{50}TS_{50}O$.

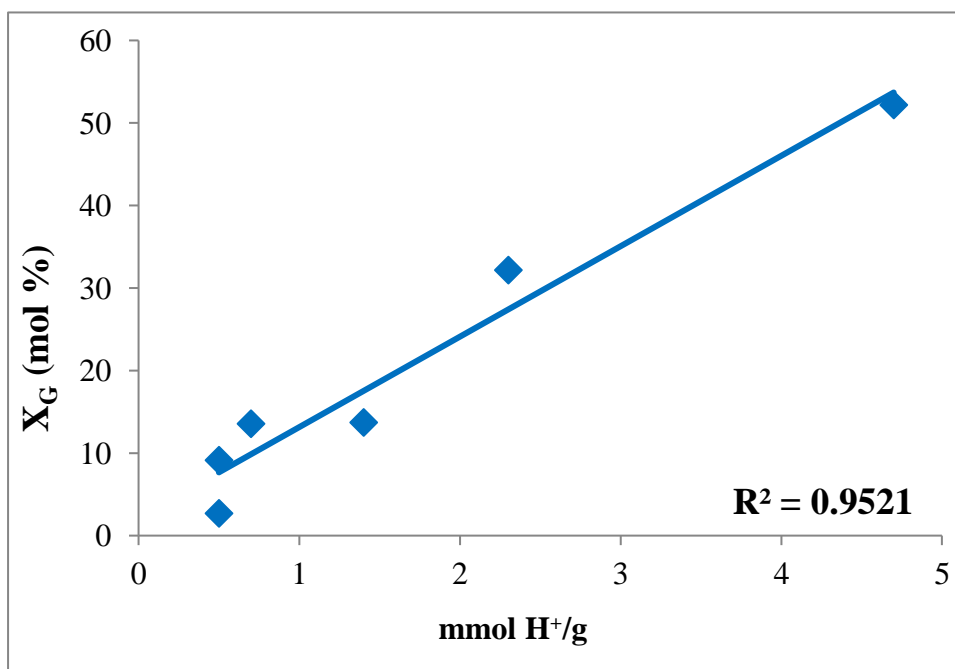


Figure S4. Conversion vs acidity amount (mmol H⁺/g) on the catalysts studied at the same experimental conditions as in Figure 2 at 3 h of reaction time.

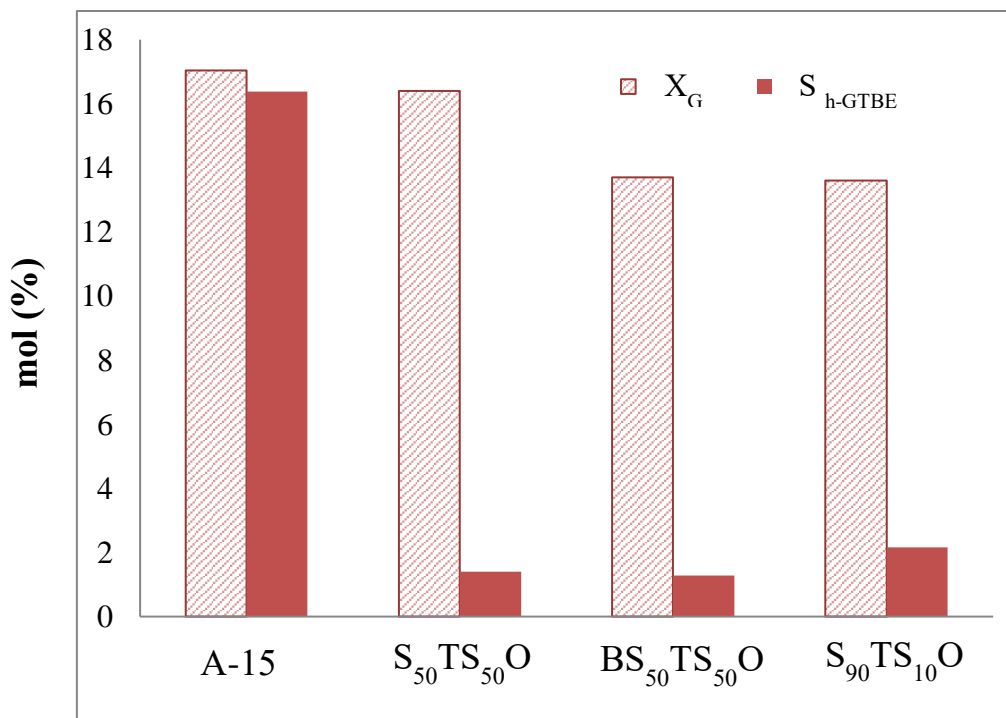


Figure S5. Selectivity to h-GTBE for the different catalysts at similar conversion.

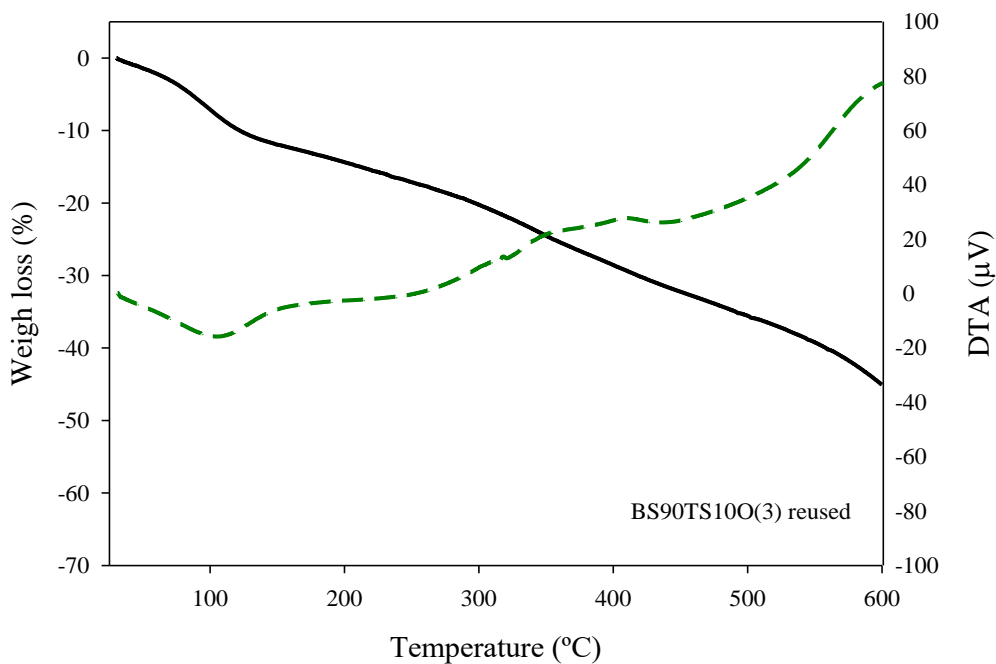


Figure S6. TG analysis of $BS_{90}TS_{10}O$ reused. TGA (solid line); DTA (dashed line).

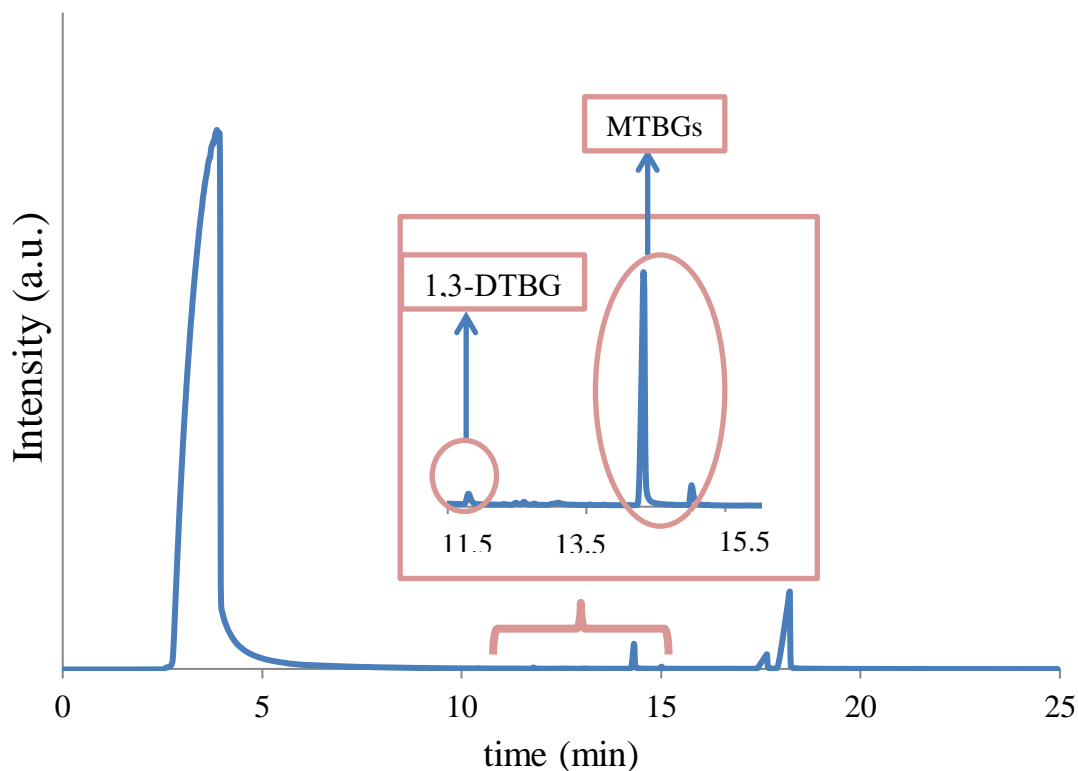


Figure S7. Chromatogram of the extract obtained from BS₉₀TS₁₀O after distillation of ethanol.

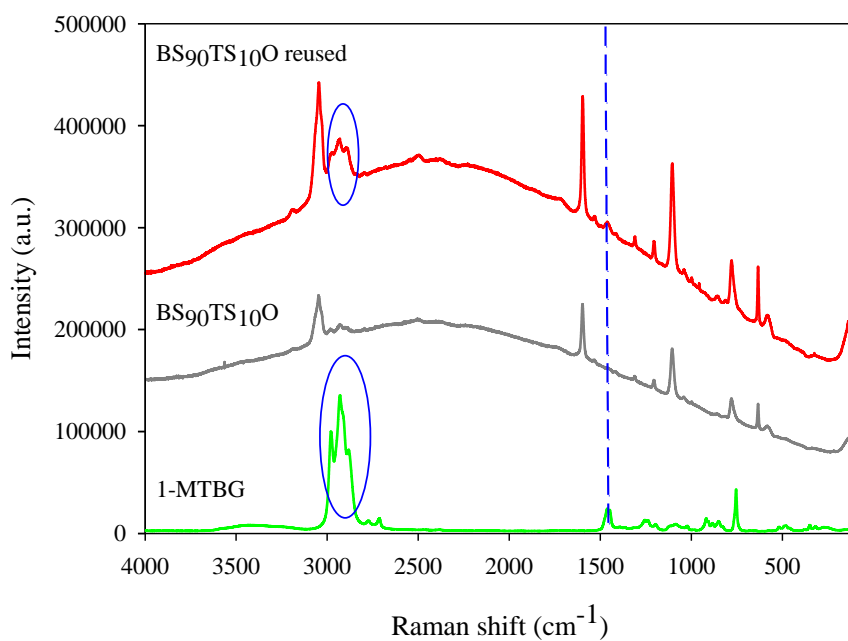


Figure S8. Raman spectra of S₉₀TS₁₀O (fresh and reused) and commercial 1-MTBG.

Capítulo 5

Resultados y Discusión (Paper III)

CHAPTER V. RESULTS AND DISCUSSION: MICROWAVE-ASSISTED ETHERIFICATION OF GLYCEROL WITH TERT-BUTYL ALCOHOL OVER AMORPHOUS ORGANOSILICA-ALUMINUM PHOSPHATES

Abstract	166
<i>Keywords</i>	
V.1. Introduction	167
V.2. Experimental	171
<i>V.2.1. Preparation of catalysts</i>	171
<i>V.2.2. Characterization of the catalysts</i>	172
<i>V.2.3. Catalytic reaction</i>	173
V.3. Results and discussion	176
<i>V.3.1. Characterization of catalysts</i>	176
<i>V.3.2. Determination of the solids acidity</i>	186
<i>V.3.3. Catalytic reaction</i>	187
<i>V.3.3.1. Microwave-assisted etherification of glycerol</i>	187
<i>V.3.3.2. Etherification of glycerol by conventional heating</i>	192
<i>V.3.3.3. Comparison of the best catalyst here studied with other reported catalysts</i>	195
<i>V.3.3.4. Reusability and catalyst stability</i>	197
V.4. Conclusions	199

Acknowledgements 200

References 201

Supplementary Information..... 204

PAPER 3

Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates

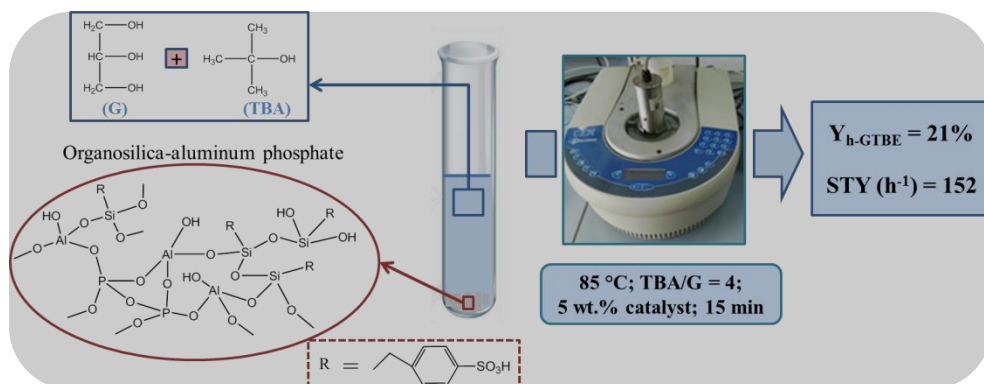
R. Estevez*, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista*

Departamento Química Orgánica, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeIA3. Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España.

* Corresponding authors.

E-mail address: rafa_20_15@hotmail.com (R. Estévez).

Tel.: +34 957212065; fax: +34 957212066. E-mail address: qo1baruf@uco.es (F. M. Bautista).



Published in *Applied Catalysis B: Environmental* 213 (2017) 42-52

Abstract

The synthesis of organosilica-aluminum phosphates by a simple and cheap sol-gel method was carried out with varying amounts of two different silica precursors, 2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane (C) and (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS); and several Al/P molar ratios. The solids were calcined in air, at different temperatures. The etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol was carried out in the liquid-phase under microwave irradiation and also by conventional heating. The incorporation of organosilica in the final solids took place in a 50-60%, as verified by TGA, ICP-MS, XPS and ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR. The highest yield to h-GTBE (21%) was obtained at autogenous pressure, 85 °C and 15 min of reaction time under microwave, on the solid prepared with 10 mmol of C; Al/P=1.5 and calcined at 250 °C. This material, with a balanced percentage of mesopores and macropores, also exhibited the highest number of acid sites determined by acid-base titration, as well as by results from TGA and by elemental analysis. The acidity and the hydrophilic character of the solids have been found to be key parameters for the catalytic activity, whereas porosity seems to be advantageous for the reusability of the solids, avoiding deactivation.

Keywords: amorphous organosilica-aluminum phosphate; microwave; etherification; glycerol; *tert*-butyl alcohol

V.1. Introduction

Over the last two decades, biodiesel has emerged as a competitive alternative to the fossil fuel due to intrinsic advantages such as low toxicity, biodegradability, renewability and biocompatibility. However, the formation of biodiesel generates glycerol as by-product (10 wt.% of the total biodiesel product). The growing trend in the biodiesel production has led to a large surplus of this glycerol and as a consequence a drop in its market value [1]. As the conventional application of glycerol could not cope with the excess production, several processes which employ glycerol to obtain added-value products are being investigated, including hydrogenolysis, dehydration, acetalisation, esterification, etherification and so on [2-5]. Among these different processes, etherification of glycerol to obtain glycerol tert-butyl ethers is an interesting alternative. In fact, di-tert-butyl glycerol ethers (DTBGs) and tri-tert-butyl glycerol ether (TTBG), the so-called high ethers (h-GTBE), can be employed as excellent diesel and biodiesel additives due to their compatible physicochemical properties such as viscosity, flash point, cetane number, etc., providing a decrease in the emission of particulate matter, carbon oxide and carbonyl compounds in exhaust gases [6]. Furthermore, the low solubility of the mono-*tert*-butyl glycerol ethers (MTBGs) makes their use as fuel additives impossible. Therefore, the reaction must be shifted towards the formation of poly-substituted glycerol ethers.

Generally, the etherification of glycerol (G) is accomplished using isobutylene (IB) or *tert*-butyl alcohol (TBA) as reactants in the presence of acid catalysts. In particular, etherification of G with IB leads to higher yield values to h-GTBE than those obtained with TBA [7, 8]. In fact, several papers have been published describing the production of poly-substituted ethers from G over different solid acid catalysts in the presence of IB [9-13]. However, the use of *tert*-butyl alcohol, a byproduct of polypropylene production, benefits mass

transfer, suppresses isobutylene oligomerization and avoids using organic solvents in reaction mixtures.

Usually, the best catalytic results in the etherification of G with TBA have been obtained over acid resin catalysts, mainly over Amberlyst 15 (A-15) [7, 14, 15]. However, this A-15 usually presents a lack of thermal stability and suffers from swelling and shrinking in organic media. Furthermore, the sulfonic groups are the only part of the structure with hydrophilic character. For this reason, the water generated during the reaction would be adsorbed on these sulfonic groups, leading to a faster deactivation [16]. Thus, the synthesis of new catalytic systems remains challenging.

Frusteri *et al.* separately supported tungstophosphoric heteropolyacid (HPW-17) and a Nafion ionomer (N-17) on amorphous silica [16] attaining the best value of glycerol conversion (54%) on a phosphotungstic acid exchanged with cesium and supported on silica. Recently, cesium exchanged tungstophosphoric acid supported on tin oxide and different nanostructured MFI-type zeolites, have also been reported as good catalysts for this reaction [17, 18]. González *et al.* [19] modified the surface and acid characteristics of three commercial Na-zeolites (mordenite, beta and ZSM-5) by different techniques. The best results were obtained on fluorinated beta zeolite ($Y_{h-GBTE} = 27\%$). They explained the differences in activity by the number of Bronsted acid sites and their strength, together with the accessibility of the reactants to these acid sites. In addition, sulfonated black carbons have exhibited a good catalytic performance in this reaction [20-22]. In fact, Gonçalves *et al.* [23] performed the reaction over different non-porous sulfonated black carbon catalysts obtained from biodiesel wastes, attaining a yield of 20% to h-GTBE with 80% of glycerol conversion at 120 °C and 8h of reaction time. The “apparent” surface areas of those materials were lower than 10 m²/g. Thus, the

population of sulfonic groups on the carbon surface seems to be essential for the etherification reaction.

Furthermore, we have recently reported this reaction on different sulfonic acid functionalized hybrid silicas obtained by oxidative cleavage of tetrasulfide bridges [24], concluding that a high density of acid sites, together with the non-porous structure, would explain the highest catalytic performance obtained (Y_{h-GTBE} around 28%) at 75 °C and 24 h of reaction time over the $S_{50}TS_{50}O$ solid, synthesized by co-condensation of bis{3-(triethoxysilyl)propyl}tetrasulfide (BTEPTS) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) with a molar ratio of 50-50 and subsequent oxidation of the tetrasulfide bridges with hydrogen peroxide. In addition, the hydrophilic character of the solids also played an important role in the deactivation of the catalysts.

On the other hand, we have also reported the excellent catalytic behavior of both pure and amorphous mesoporous aluminum phosphate ($AlPO_4$) and those modified by transition metals producing acrolein from pure glycerol in liquid phase [25] or aqueous solution of glycerol in gas phase [26]. The high water tolerance and the pore size exhibited by $AlPO_4$ are some advantageous properties for the etherification reaction, although the strength of its acid sites is not sufficient. In order to overcome this, we have synthesized aluminum phosphates in the presence of two different organosilicas, either containing a sulfonic group 2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane or a sulfonic group precursor (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane, by a sol-gel method similar to that employed in the synthesis of pure $AlPO_4$ [25]. The composition and the textural and physicochemical properties of the synthesized solids were also evaluated. Thus, the acidity of the solids was measured by acid-base titration and compared with the results obtained from thermogravimetric analysis (TGA) and from elemental analysis (sulfur content). The catalysts were tested in the etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol in the liquid phase by microwave irradiation and in some cases, with conventional heating for

comparative purposes. The stability of the best catalysts was also tested by reusing them in subsequent reactions. Furthermore, a commercial Amberlyst-15 was also studied as a reference catalyst.

V.2. Experimental

V.2.1. Preparation of catalysts

The organosilica-aluminum phosphates were synthesized by a sol-gel method as follows: an aqueous solution of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was kept under magnetic stirring (900 rpm) and mixed with H_3PO_4 (85 wt. %) in an ice-water bath. After 1 h, 2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane (C) or (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) was added dropwise. Then, aqueous ammonia was slowly added until a pH of 5 was reached. The final synthesis gel was then kept at room temperature for 24 h. The solid obtained was filtered off and washed with isopropyl alcohol and dried at 120 °C for 24h. Finally, the solids were calcined. The catalysts obtained using C as organosilica will be denoted as $\text{C}(x)\text{AlPO}(y)\text{-T}$ where x is the mmol of organosilica added to the initial mixture, ranging from 2.5 to 10; y is the Al/P molar ratio (1.5, 1 or 0.5) and T is the calcination temperature (250 or 310 °C). In the material prepared with the other organosilica precursor, 10 mmol of MPTMS was added to the initial mixture, the Al/P molar ratio was 1 and the calcination temperature was 210 °C. This solid will be denoted as $\text{MPTMS}(10)\text{AlPO}(1)$. After calcination, this solid was treated with H_2O_2 in order to oxidized the thiol group ($-\text{SH}$) to sulfonic group ($-\text{SO}_3\text{H}$) in accordance with a previously reported procedure [27]. In this case, the oxidation post-treatment was carried out during 3h at room temperature and also at 50 °C using conventional heating and microwave (*Milestone Flexiwave Microwave*) for comparison purposes. These materials will be denoted as $\text{MPTMS}(10)\text{AlPO}(1)\text{-(T)}$ where T is the oxidation temperature. The solid oxidized at room temperature will be denoted as $\text{MPTMS}(10)\text{AlPO}(1)\text{-RT}$ and those oxidized using microwave heating will be denoted with Mw at the end of the name. Finally, all the solids were powder screened to <0.149 mm, to avoid internal diffusion limitations in the reactions.

V.2.2. Characterization of the catalysts

XRD powder diffraction patterns were obtained using a Discover (Bruker) diffractometer equipped with Cu K α radiation. Finely ground samples were scanned at a speed of 2°/min ($2\theta = 2-70^\circ$). Textural properties were determined from the N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C, using a Micromeritics ASAP 2010 apparatus. Prior to measurements, all the samples were degassed at 120 °C for 12h. The specific surface area of each solid, S_{BET}, was determined by using the BET method at relative pressures in the range $p/p_0=0.05-0.3$ assuming a cross-sectional area of 0.162 nm² for the nitrogen molecule. The values of pore volume and the pore size distributions were calculated by the Barret-Joyner-Halenda (BJH) method. The C, H, N and S content was determined by elemental analysis, according to the Dumas method, based on the complete combustion of the sample in an oxygen-enriched atmosphere and the subsequent analysis of the gases by gas chromatography with a TCD detector. A Eurovector Elemental Analyser EA3000 equipped with Callidus software (EuroVector SpA, Milan, Italy) was used. Regarding the aluminum, phosphorus and silicon content in the materials, an Inductive Coupled Plasma (ICP) in a Philips PU 70000 sequential spectrometer equipped with an Echelle monochromators (0.0075 nm resolution) and coupled to Mass Spectrometry was used. XPS spectra were recorded with a SPECS Phoibos HAS 3500 150 MCD, being the residual pressure in the analysis chamber 5×10^{-9} Pa. Accurate binding energies were determined with respect to the position of the Si 2p peak at 103.4 eV. The peaks were decomposed using a least-squares fitting routine (Casa XPS software) with a Gaussian-Lorentzian (70:30) using Shirley baselines. Thermogravimetric analyses (TGA) were recorded on a Setaram Setsys 12 thermal analysis station by heating in air from 30-600 °C at a rate of 10 °C min⁻¹. ²⁷Al, ³¹P MAS NMR spectra and ¹H-²⁹Si cross-polarization (CP) MAS NMR spectra were recorded on a BRUKER

AVANCE 400WB spectrometer using a 4 mm BRUKER double resonance MAS probe.

The acidity was determined using the following procedure. Aliquots of 50 mg of the material were stirred with 20g of a 2 M NaCl solution at room temperature for 24 h. Then, the solid was filtered off and the resulting solution titrated with a 0.025M NaOH solution using phenolphthalein as indicator.

V.2.3. Catalytic reaction

Microwave experiments were carried out in a CEM-DISCOVER apparatus with PC control. Experiments were performed on a closed vessel (pressure controlled) under continuous stirring. The microwave method was generally power-controlled, where the reaction mixture was irradiated until the temperature selected, measured by an infra-red probe, was reached (Figure S1).

In a typical run, the composition of the reaction mixture was: 0.4 g of glycerol, TBA/G molar ratio of 4 and constant catalyst loading of 5 wt.% (referred to initial glycerol mass). The total volume of the reactant mixture was 2 mL. The reaction temperature was 85 °C and after 15 min of reaction, the sample was cooled down in an ice bath, filtered off and subsequently analyzed. Other experiments at different reaction times were performed under the same conditions.

For comparative purposes, the liquid-phase etherification reaction between G and TBA using conventional heating was carried out in a round-bottom flask (100 mL) with magnetic stirring at autogenous pressure. The reaction conditions were similar to those using Mw, except for the reaction time and temperature. At the end of the experiments, the reactor was cooled down in an ice bath before the sample was taken.

Furthermore, blank experiments using either microwave or conventional heating, showed that the mixture of TBA/G did not react in the absence of catalyst under the experimental conditions employed.

The identification of the products was carried out by GC-MS (VARIAN CP 3800, QUADRUPOLE MS 1200) equipped with a Supelcowax 10 capillary column, 100% ethylene glycol (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m), according to the characterization data reported by Jamróz *et al.* [28]. The quantitative analysis was carried out by GC in a Hewlett Packard 5890 series II, also equipped with a Supelcowax 10 capillary column, and a FID detector, using 4-chlorotoluene as an internal standard [24]. The analysis program was: 60 °C for 6 min heating at 20 °C/min until 240 °C with an analysis time of 25 min. The conversion of glycerol (X_G) and product selectivity (S_i) were determined by the following equation:

$$X_G (\%) = \frac{\text{mmol of produced TBGs}}{\text{starting mmol of G}} \times 100$$

$$S_i (\%) = \frac{\text{mmol of compound i}}{\text{mmol of produced TBGs}} \times 100$$

Site Time Yield (STY) was calculated as mmol of produced h-GTBE per mmol of active specie SO_3H (calculated from TGA) per hour. It should be noted that secondary reactions coming from glycerol were never obtained under the experimental conditions employed. Furthermore, in order to check the reliability of the quantification procedure, at the end of some experiments, the DTBGs and TTBG products, which were not commercially available, were isolated from the final product by column chromatography (1:9 ethyl acetate/hexane). The results obtained (X_G and S_i) were slightly lower (< 10%) than those obtained by chromatography analysis.

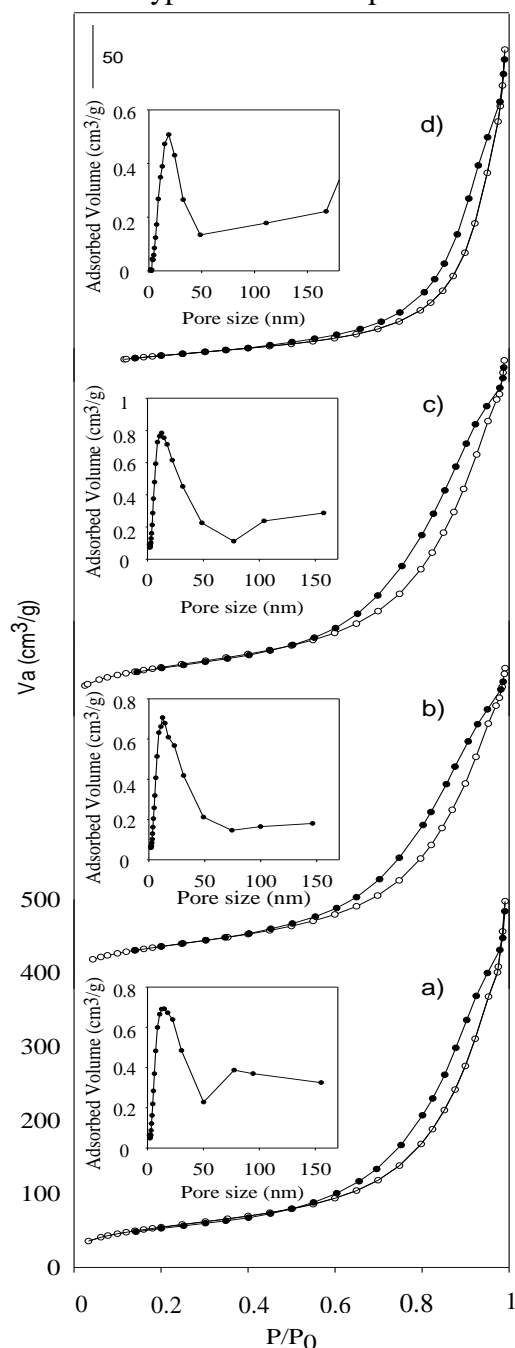
At the end of the reaction, the catalyst was recovered, washed with ethanol and dried at 80 °C. Afterwards, it was tested again following the same

procedure as described above. To study the reusability of the solids, several reactions under the same conditions with the same amount of catalyst were carried out, in order to have enough catalyst to test it again in subsequent runs.

V.3. Results and discussion

V.3.1. Characterization of catalysts

Regarding to textural properties, all the C(x)AlPO(1.5)-T exhibited isotherms type IV with a step at a relative pressure around 0.6-0.9 (Figure 1).



This is typical of pores in the high mesopore range. In fact, the solids showed a wide pore size distribution with a maximum ranging from 13 nm for C(2.5)AlPO(1.5)-250, C(4)AlPO(1.5)-250 and C(4)AlPO(1.5)-310 materials to 19 nm for C(10)AlPO(1.5)-250. Furthermore, as can be seen in Table 1, the S_{BET} did not change as the amount of organosilica (C) increased from 2.5 to 4 mmol in the initial mixture, whereas the S_{BET} decreased when the amount of C was 10 mmol, favoring the formation of macropores in the final material.

Figure 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of a) C(2.5)AlPO(1.5)-250, b) C(4)AlPO(1.5)-250, c) C(4)AlPO(1.5)-310 and d) C(10)AlPO(1.5)-250. Adsorption (○) and desorption (●) branches.

Table 1. Textural properties, sulfur content determined by different techniques, silicon content, Al/P molar ratio and acidity-related

Catalyst	Textural Properties				Composition and acidity					
	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	Mesopores (%)	Macropores (%)	S _{measured} ^a (mmol S/g)	S _{oxidized} ^b (%)	Si ^c (mmol Si/g)	Al/P ^c molar ratio	Acidity ^d (mmol H ⁺ /g)	Acidity ^e (mmol SO ₃ H/g)
A-15 ^f	39	0.34	-	-	-	-	-	-	4.7	-
C(2.5)AIPO(1.5)-250	200	0.77	80	20	0.3	-	0.3	1.2	0.7	0.3
C(2.5)AIPO(1.5)-310	251	0.84	79	21	0.3	-	0.4	1.2	0.7	0.3
C(4)AIPO(1.5)-250	210	0.68	88	12	0.3	-	0.4	1.2	0.7	0.4
C(4)AIPO(1.5)-310	242	0.75	88	12	0.3	-	0.4	1.2	0.9	0.4
C(10)AIPO(1.5)-250	79	0.42	60	40	1.1	-	1	0.9	1.3	1.2
C(10)AIPO(1)-250	41	0.42	47	53	0.9	-	0.9	0.7	1.3	0.7
C(10)AIPO(1)-310	45	0.31	48	52	0.9	-	0.9	0.7	1.3	0.7
C(10)AIPO(0.5)-250	9	0.18	22	78	1.0	-	0.8	0.3	1.6	0.9
MPTMS(10)AIPO(1)	59	0.51	53	47	1.0	-	1.2	0.6	0.2	-
MPTMS(10)AIPO(1)-RT	60	0.60	52	48	1.0	29	1.2	0.6	0.7	-
MPTMS(10)AIPO(1)-50	51	0.44	50	50	1.0	83	1.2	0.6	1.1	-
MPTMS(10)AIPO(1)-50Mw	53	0.54	50	50	1.0	79	1.2	0.6	1.1	-

properties of all the solids studied.

a) Determined by Elemental Analysis (Dumas method)

b) Determined by deconvolution of the XPS spectra (as percentage of the total S content)

c) Determined by ICP-MS

d) H⁺ content determined by titration

e) (mmol organic sulfonic group/g sample) calculated from TGA

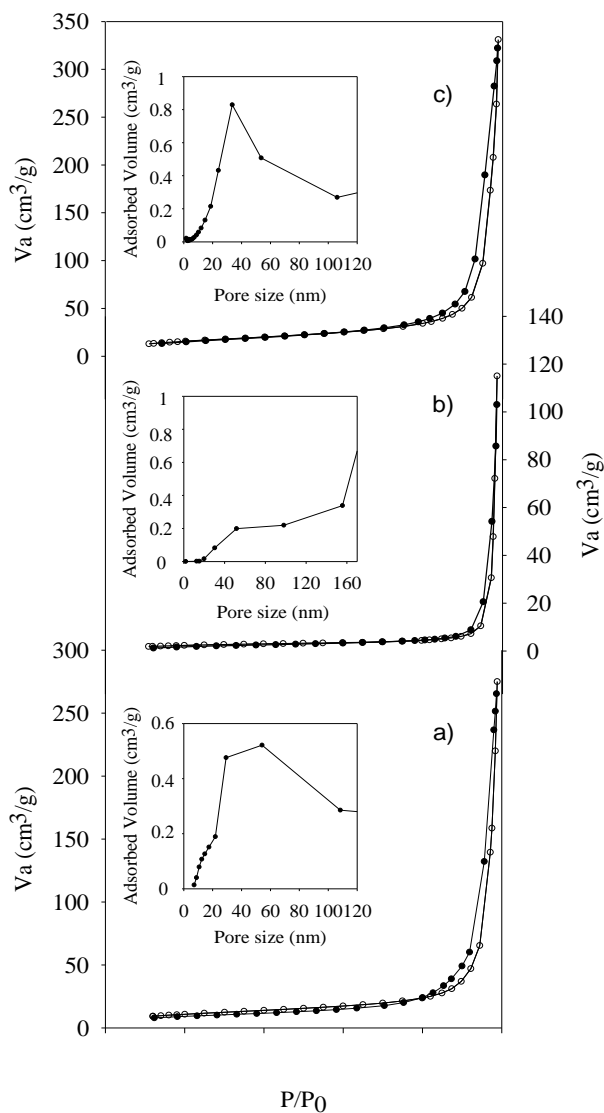


Figure 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of a) C(10)AlPO(1)-250, b) C(10)AlPO(0.5)-250 and c) MPTMS(10)AlPO(1). Adsorption (○) and desorption (●) branches.

On the other hand, the solids with an Al/P molar ratio ≤ 1 , e.g., C(10)AIPO(1)-250, MPTMS(10)AIPO(1) and C(10)AIPO(0.5)-250 exhibited mainly type II isotherms, characteristic of macroporous materials, as confirmed by the pore size distribution (Figure 2), although some mesoporosity was also observed. The decrease in the surface area, as well as the change in the mesoporosity, could be related to a lower amount of Al in the initial mixture. In fact, the material with the lowest Al/P ratio (0.5) exhibited the lowest surface area value ($9 \text{ m}^2/\text{g}$) and the highest percentage of macropores (78%), Table 1. Furthermore, the oxidation treatment did not induce significant changes in the textural properties of the MPTMS(10)AIPO(1), independently of both the oxidation temperature and the way of heating.

All the solids exhibited similar XRD patterns (Figure S2), typical of metal phosphates and silica with amorphous character, suggesting that the sulfonation, calcination temperature or Al/P ratio did not induce any changes in the morphology of the solids studied.

The structure of the solids was characterized by ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR, ^{27}Al and ^{31}P NMR spectroscopy for samples with different compositions. The ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR spectra of the solids are shown in Figure 3. Distinct resonances can be clearly observed for the organosiloxane ($T^m = \text{RSi(OSi)}_m(\text{OH})_{3-m}$, $m = 1-3$ between -50 and -70 ppm) indicating the good incorporation of C in the final material. The deconvolution of the T^m signal showed that T^3 species were the most representative in the materials, Figure 3 and Table 2. This could be ascribed to the fact that H_3PO_4 favors the condensation of the silica over the hydrolysis, as has been previously observed by Cihář *et al.* [29] in the hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. Furthermore, some unexpected signals associated to siloxane groups ($Q^n = \text{Si(OSi)}_n(\text{OH})_{4-n}$, $n = 2-4$ between -90 and -120 ppm), were also observed. These Q^n signals were generally lower than the T^m signals, and can be ascribed

to the rupture of some C-Si bonds of C due to the acid media and/or the calcination temperature. In fact, the intensity of the Q^n signals increased either as the amount of H_3PO_4 increased, or as the calcination temperature increased from 250 to 310 °C, Figure 3. However, the existence of a possible interaction between Si and Al from Si CP spectra is not reliable enough, since the chemical shift for Si-O-Al is in the same range as that for Si-OH [30].

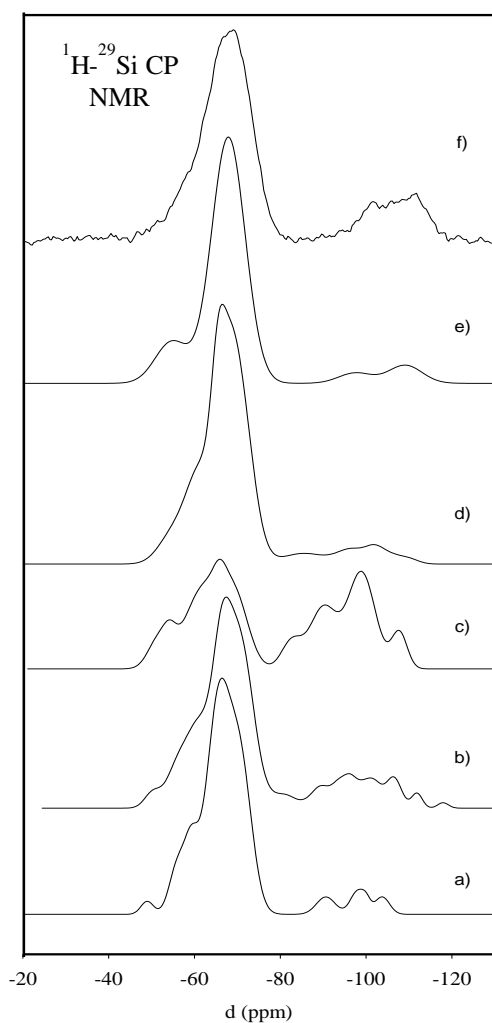


Figure 3. ^{29}Si NMR spectra for: a) C(4)AlPO(1.5), b) C(4)AlPO(1.5)-250, c) C(4)AlPO(1.5)-310, d) C(10)AlPO(1.5)-250, e) C(10)AlPO(1)-250 and f) C(10)AlPO(0.5)-250.

Table 2. MAS NMR isotropic chemical shifts.

Catalyst	δ_i (ppm)		
	$^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ CP T^m	^{27}Al	^{31}P
C(4)AIPO(1.5)	-49.1(1) ^a ; -60.0(22); -66.4	-45.0(6); 12.2(58); 13.6(6); 42.6	-21.2(50); -13.8
C(4)AIPO(1.5)-250	-50.6(1); -60.5(28); -67.1	-11.5(22); 11.0(21); 36.5	-25.8(98); -11.5
C(4)AIPO(1.5)-310	-54.3(13); -61.5(60); -68.8	-11.1(40); 13.2(6); 40.3	-25.8(73); -14.9
C(10)AIPO(1.5)-250	-54.8(7); -61.4(23); -66.4	-13.7(15); 11.1(9); 38.4	-26.1(96); -13.8
C(10)AIPO(1)-250	-54.8(14); -67.9	-14.9(49); 7.2(10); 37.3	-27.5(53); -18.9(42); -9.8
C(10)AIPO(0.5)-250	-51.6(4); -62.0(35); -69.5	-16.4(63); 4.5(23); 34.6	-26.9(40); -20.0(45); -9.8(12); -1

^a) Percentage

The ^{27}Al MAS NMR spectra of the solids are shown in Figure 4. All the solids exhibited three components, one of them around +34-42 ppm, which is a typical resonance of tetrahedral Al [31, 32], and two additional resonances at around +10 ppm and -13 ppm, which can be assigned to Al species partially coordinated with hydroxyl groups in a penta- and octahedral coordination respectively [31]. As can be seen in Figure 4, the calcination of the C(4)AIPO(1.5) at 250 °C caused a decrease in the peaks associated with coordinated penta- and octahedral Al species, due to the water removal as was expected. However, as the calcination temperature increased from 250 to 310 °C, an increase in the octahedral component was observed. This fact has been previously reported by Prabakar et al. [33] in some aluminosilicate gels. Thus, when silicon is present in the gel, the tetrahedral-octahedral conversion of Al

sites may be preceded by the migration of protons onto the oxygen atoms surrounding Al atoms. This migration of protons onto the Al sites is probably due to the fact that the partial charge on the oxygen in $\text{AlO}_{4/2}^-$ is greater than in $\text{SiO}_{3/2}(\text{OH})$. This would explain the growth of the octahedral ^{27}Al resonance at the expense of the tetrahedral resonance, indicating an interaction between Si and Al in our materials. This interaction seems to be more evident as the Al content in the materials decreases. In fact, as the Al/P ratio decreases, the peak corresponding to tetrahedral Al diminishes, whereas the octahedral resonance rises significantly. Consequently, the interaction between phosphorous and aluminum was much lower as the Al/P ratio decreased.

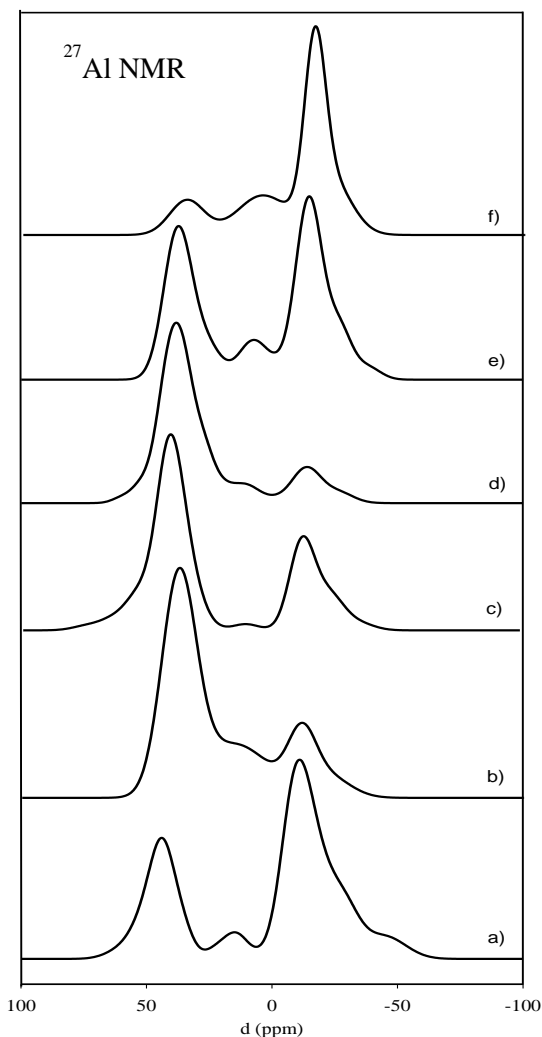


Figure 4. ^{27}Al NMR spectra for:

- a) $\text{C}(4)\text{AlPO}(1.5)$,
- b) $\text{C}(4)\text{AlPO}(1.5)\text{-}250$,
- c) $\text{C}(4)\text{AlPO}(1.5)\text{-}310$,
- d) $\text{C}(10)\text{AlPO}(1.5)\text{-}250$,
- e) $\text{C}(10)\text{AlPO}(1)\text{-}250$ and
- f) $\text{C}(10)\text{AlPO}(0.5)\text{-}250$.

For its part, the ^{31}P MAS NMR spectra of the $\text{C}(x)\text{AlPO}(1.5)\text{-}250$ showed a broad signal at -26 ppm (Figure 5 and Table 2), which suggests that the environments of phosphorous nuclei are mainly $\text{P}(\text{OAl})_4$, regardless of the amount of C. However, as the Al/P ratio decreased, the peak became broader and more asymmetric.

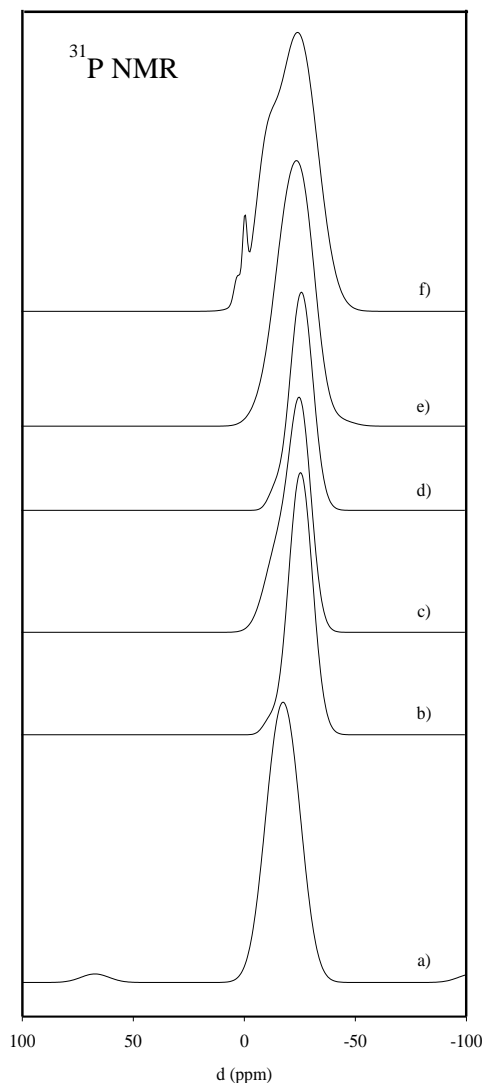


Figure 5. ^{31}P NMR spectra for: a) $\text{C}(4)\text{AlPO}(1.5)$, b) $\text{C}(4)\text{AlPO}(1.5)\text{-}250$, c) $\text{C}(4)\text{AlPO}(1.5)\text{-}310$, d) $\text{C}(10)\text{AlPO}(1.5)\text{-}250$, e) $\text{C}(10)\text{AlPO}(1)\text{-}250$ and f) $\text{C}(10)\text{AlPO}(0.5)\text{-}250$.

In fact, the broadest signal was obtained for C(10)AlPO(0.5)-250. The asymmetric shape in the low-field values of this signal, as well as the emergence of a new signal at -1 ppm, suggests the existence of P-O-P bonds. This fact agreed with the results obtained from ^{27}Al NMR for the C(10)AlPO(x)-250 solids, indicating that as the Al content decreases, the interaction between Al and Si increases, causing a less interaction between Al and P.

The amount of Si measured by ICP-MS, Table 1, did not change in the materials in which C increased from 2.5 to 4, although when C rose from 4 to 10, the Si in the material also increased. However, the incorporation of the organosilica in the materials was around 50-60% of the initial amount of the organosilica employed.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed to ascertain the thermal stability of the catalysts as well as to confirm and quantify the introduction of both, the thiol groups and the sulfonic acid groups. First of all, the TGA of the non-calcined samples were very similar with three weight losses up to 600 °C, as can be seen in Figure S3A. The first weight loss, under 200 °C, can be attributed to the removal of physisorbed water and isopropyl alcohol (11.3%), while the second one, up to 310 °C, that is greater, can be ascribed to the removal of ammonium chloride (14%), as was previously reported for an aluminum-vanadium-phosphate system (AlVPO) synthesized at similar conditions [34]. The third weight loss, observed between 350 and 600 °C, has been related in the literature [9, 13, 35] to the loss of organosulfonic acid groups (C). The TGA profile (Figure S3B) obtained for AlPO(1.5)-250, synthesized under the same conditions but without the addition of the organosilica precursor, allows us to confirm this assignation, given that no weight loss in this range was observed in the profile. As can be seen in Figure 6, the greatest weight loss in this range (~20%) was obtained for

C(10)AIPO(1.5)-250 material. Based on the TGA results, the solids were calcined at 250 °C for four hours. Furthermore, some of them were calcined at 310 °C. Thus, the TG profiles of the solids calcined at 250 °C (Figure 6) showed that the weight loss due to the removal of physisorbed water and isopropyl alcohol was less than 6% in any case, whereas the non-calcined samples lost around 10-15%.

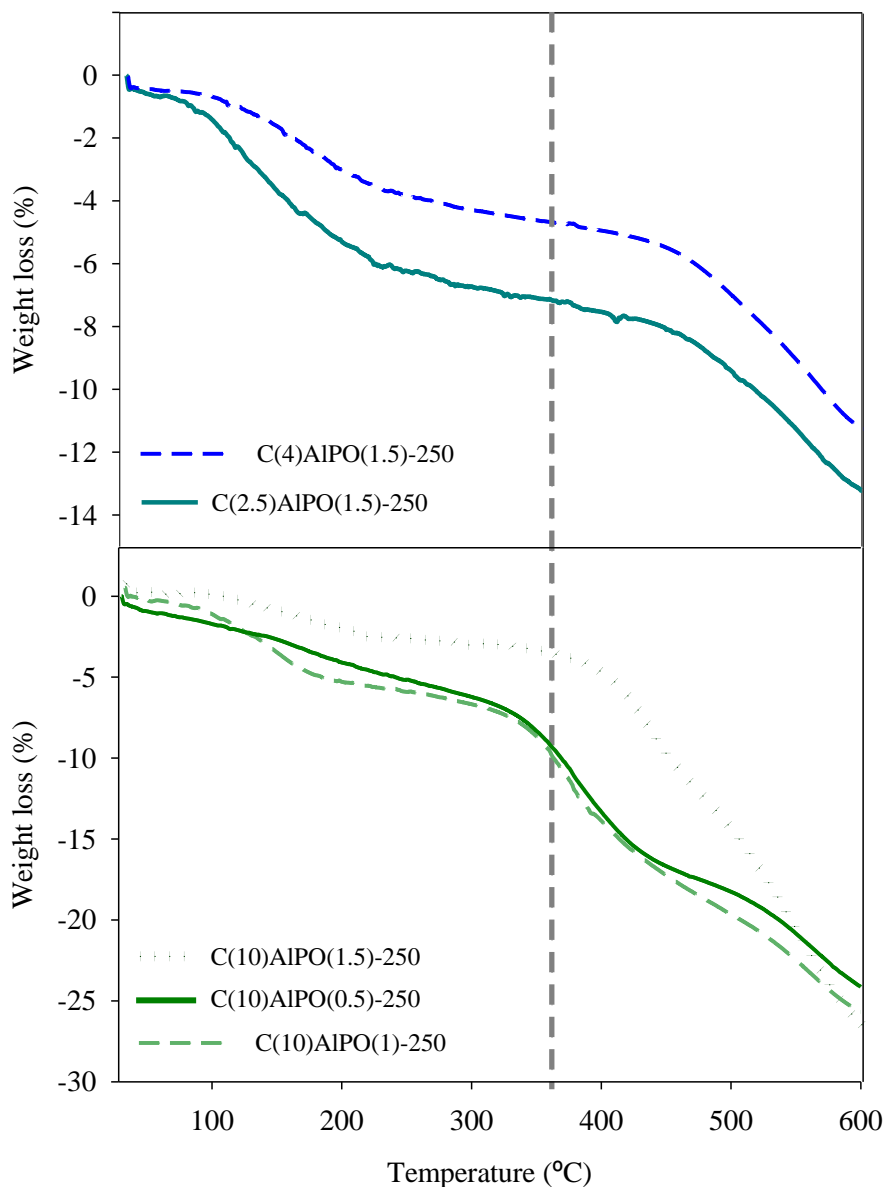


Figure 6. TG analysis for the organosilica-aluminum phosphates.

Moreover, the weight loss related to the ammonium chloride was less for the calcined solids than that observed for the non-calcined solids, as expected. In fact, for all the solids studied, the weight loss was less than 1.5% except for C(10)AlPO(0.5)-250, which lost 2.4%. Very similar weight losses were observed for the solids calcined at 310 °C in these ranges, Figure S3B.

V.3.2. Determination of the solids acidity

The weight loss between 350 and 600 °C in the TG profiles allow us to obtain the amount of sulfonic group in accordance with Gonzalez et al. [13]. In Table 1 such values (mmol SO₃H/g), which were different to those values of acidity obtained by titration, are shown. This difference was greater for the C(10)AlPO(1)-250 and C(10)AlPO(0.5)-250 solids, which interestingly also presented the highest percentage of nitrogen (from NH₄⁺) among the calcined solids, Table S1. One possible explanation for this difference in the acidity values could be due to additional titration of such NH₄⁺ groups in the solids, resulting in an excess error in the acidity measured by titration. Thus, it could be concluded that titration is not an accurate way to determine the acidity of these materials. Contrary to these results, a very good relation between the S content obtained by elemental analysis and the amount of S by TGA was found. Furthermore, given that all the sulfur in the samples C(x)AlPO(y) is in sulfonic form, both ways to determine the acidity could be adopted.

In the case of the oxidized MPTMS(10)AlPO(1) catalysts, the mmol of sulfonic acid groups were calculated from the amount of S obtained by elemental analysis and those obtained from XPS (S_{oxidized}). In fact, the peak around 169 eV is assigned to the sulfur in sulfonic form (-SO₃H) [13, 35], whereas the peak around 164 is related to the sulfur in the thiol form (-SH). As can be seen in Table 1 and Figure S4, when the oxidation was performed at 50 °C, regardless of the way of heating, the percentage of S_{oxidized} was higher than

that obtained at room temperature. However, with conventional heating the percentage was slightly higher (83%) than when using microwave (79%). Hence, the temperature promoted the oxidation of thiol to sulfonic groups.

V.3.3. Catalytic reaction

Independently of the heating method used, the reaction products obtained were MTBGs, DTBGs and TTBG. Generally, a small amount of isobutylene (< 7%) was obtained but it was not considered for quantification because it came from TBA, which was in excess. It should also be noted that secondary reactions coming from glycerol were never obtained under these conditions.

V.3.3.1. Microwave-assisted etherification of glycerol

Figure 7 shows the evolution of the glycerol conversion and the selectivity to MTBGs and h-GTBE in function of reaction time for C(10)AlPO(1)-250 catalyst at two different reaction temperatures, 75 and 85 °C. As can be seen, an increase in the reaction temperature from 75 to 85 °C led to an increase, not only in the glycerol conversion, but also in the selectivity to h-GTBE, whereas the selectivity to MTBGs decreased. Furthermore, regardless of the reaction temperature, the glycerol conversion increased from 3 to 15 min of reaction, although the increase after 10 min was less pronounced than that obtained at shorter reaction times. After 15 minutes, the glycerol conversion remained practically constant. According to selectivity, the formation of MTBG decreased slightly in function of reaction time, whereas the formation of h-GTBE increased. Analogously to the glycerol conversion, the increase in the selectivity to h-GTBE was less pronounced after 10 min of reaction time and almost negligible after 15 min. Thus, it could be assumed that after 15 min, the equilibrium was almost reached. In this respect, based on the values of the

equilibrium constants reported by Vlad *et al.* [36] and Kiatkittipong *et al.* [37], the theoretical conversion value in the equilibrium at 85°C under our reaction conditions, should be 91% taking into account only the first step of the reaction, the formation of MTBGs.

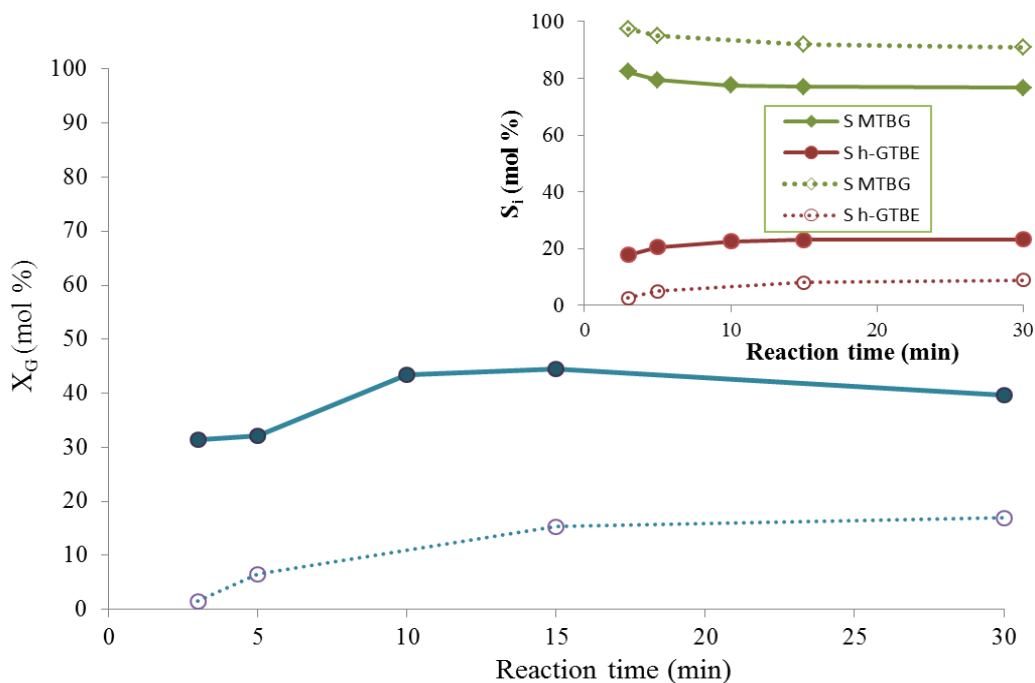


Figure 7. Study of the variation of glycerol conversion and selectivity to the different products at two different temperatures, 75 °C (dashed lines) and 85 °C (solid lines), with time of reaction on C(10)AlPO(1)-250 under microwave irradiation. Reaction conditions: 5.0 wt.% of catalyst referred to the starting amount of glycerol, TBA/G molar ratio = 4.

Table 3 shows the catalytic behavior of all the solids studied in the etherification reaction of glycerol with tert-butyl alcohol after 15 min of reaction. The C(10)AlPO(1.5)-250 catalyst was the most active, exhibiting the highest values of conversion and yield to h-GTBE not only at 15 min of reaction, 83% and 21% respectively, but also at 5 min, 56% and 13%, respectively.

Table 3. Catalytic behavior of the different catalysts after 15 min. Reaction conditions: 5.0 wt.% of catalyst referred to initial glycerol, TBA/G ratio = 4, reaction temperature 85 °C under microwave irradiation. Site Time Yield (STY) was calculated as mmol of produced h-GTBE per mmol of active specie SO₃H (calculated from TGA) per hour.

Catalyst	Conversion (mol %)	S _{MTBG} (mol %)	S _{h-GTBE} (mol %)	Y _{h-GTBE} (mol %)	STY (h ⁻¹)
A-15 ^a	45	87	13	6 (1) ^b	33
A-15	43	83	17	7 (1)	13
A-15 ^c	10	90	10	1	2
C(2.5)AlPO(1.5)-250	11	93	7	1	29
C(2.5)AlPO(1.5)-310	17	87	13	2	58
C(4)AlPO(1.5)-250	8	92	8	1	22
C(4)AlPO(1.5)-310	18	86	14	3	65
C(10)AlPO(1.5)-250 ^a	56	76	24	13 (1)	282
C(10)AlPO(1.5)-250	83	75	25	21 (1)	152
C(10)AlPO(1.5)-250 ^c	45	82	18	8 (1)	58
C(10)AlPO(1)-250	42	80	20	8 (1)	99
C(10)AlPO(1)-310 ^a	30	79	21	6 (1)	223
C(10)AlPO(1)-310	45	77	23	10 (1)	124
C(10)AlPO(0.5)-250	59	77	23	14 (1)	135
MPTMS(10)AlPO(1)-RT	6	93	7	<1	20
MPTMS(10)AlPO(1)-50	21	87	13	3	31
MPTMS(10)AlPO(1)-50Mw	14	90	10	1	11

^{a)} Reaction time = 5 min.

^{b)} In parenthesis, yield to glycerol triether (%).

^{c)} Addition of 0.1 mL of water after 5 min of reaction. Total reaction time = 15 min.

This catalyst also showed the highest acidity value (1.2 mmol SO₃H/g). In fact, as can be seen in Figure S5, the acidity of the catalysts strongly influences conversion and yield to h-GTBE values, a linear relationship existing from data obtained at 15 min. Moreover, a similar ratio exists between the acidity values (0.58) and those of conversion (0.54 at 15 min and 0.53 at 5 min) for C(10)AlPO(1) and C(10)AlPO(1.5). It should be noted that there were no differences in the catalytic behavior of the C(2.5)AlPO(1.5)-250 and C(4)AlPO(1.5)-250, which exhibited similar acidity values and similar textural properties. An increase in the calcination temperature for these two

solids led to a small increase in the values of conversion. This fact could be explained by the increase in the surface area that the solids calcined at 310 °C suffered, and hence, a better distribution of the acid sites. Moreover, the similar conversion values obtained over C(10)AlPO(1)-250 and C(10)AlPO(1)-310 (42 and 45%) would support the previous explanation given that their textural properties remained unchanged.

The present results confirm, as has been previously reported [16, 24], that the reaction mechanism occur via a fast protonation of TBA on acid sites, giving rise to a tertiary carbocation that reacts with glycerol, generating the first MTBGs. Another TBA molecule reacts with MTBGs to form the DTBGs, which finally form the TTBG in a subsequent reaction with another TBA molecule. Logically, the TTBG formation would be less favored with respect to that of DTBGs and especially of MTBGs, due to steric hindrance of the t-butyl groups bonded to glycerol. Moreover, some amount of IB coming from the dehydration of the alcohol, and water were formed as by-products. These by-products could compete with TBA and glycerol for the acid sites causing the equilibrium to be reached after 15 min of reaction. To ensure that water would promote the deactivation of the solids, an experiment consisting in the addition of 0.1 mL of water after five minutes of reaction time, was carried out on C(10)AlPO(1.5) and then, the reaction continued for 10 more minutes. The results showed in Table 3 indicate a decrease of both conversion and selectivity to h-GTBE, whereas the selectivity to MTBGs increased slightly. Hence, the water formed in every step of the reaction promotes the deactivation of the catalysts, clearly coinciding with the results previously obtained with other catalytic systems [19, 38, 39]. This fact was even more evident when A-15 was employed as a catalyst. The conversion values changed from 45% to 10% and the yield to h-GTBE decreased from 6% to 1%, Table 3. Likewise, at isoconversion (42-45%) both C(10)AlPO(1) catalysts were more selective to h-GTBE than A-15, in spite of its higher number of acid sites. These results could

be ascribed to the higher hydrophobic character of the Amberlyst, as aforementioned, since the sulfonic groups are the only hydrophilic part of its structure, so the water generated during the reaction would be adsorbed on these sulfonic groups, leading to a faster deactivation. The organosilica-aluminum phosphates present a higher hydrophilic character due to the presence of Al-OH, P-OH and Si-OH groups and thus, the water generated in each step could be adsorbed on this hydrophilic part, mitigating the deactivation of the sulfonic acid sites and making this a very interesting material to be considered in using row glycerol as a reactant.

Regarding the oxidized MPTMS(10)AlPO(1) catalysts, the glycerol conversion was higher for those in which the percentage of the oxidized thiol groups was superior, Table 1. This means that, as with C(x)AlPO(y)-250, the catalysts with higher amount of sulfonic groups, gave the highest conversion value. Comparing the conversion values attained on MPTMS(10)AlPO(1)-50 and C(10)AlPO(1)-250 (21 and 42%, respectively), it can be observed that the conversion was higher on C(10)AlPO(1)-250, although both solids exhibited very similar textural properties, as well as similar acidity values. Likewise, a comparison at isoconversion (values between 17 and 21%) indicates that the selectivity value to h-GTBE (13%) attained on MPTMS(10)AlPO(1)-50 was similar to those obtained on C(2.5)AlPO(1.5)-310 and C(4)AlPO(1.5)-310, although the STY value was practically half. These differences in activity among the catalysts obtained from different organosilica compounds could be ascribed to the lower acid strength of propyl-SO₃H sites in comparison to that of arene-SO₃H moieties, as it is well-known, in clear accordance with results previously reported by Melero *et al.* [11].

Based on present results, the role of the textural properties on catalytic behavior seems to be less relevant than that of the acidity, given that the porosity of all the catalysts (mesopores higher than 10 nm) was adequate to

allow the diffusion of the reactant and product molecules through the pores, so there was no hindrance in the accessibility of the reactants to the catalytic sites. In fact, all the C(10)AlPO(y)-250 catalysts allowed us to detect TTBG, although in low amounts. The water removal could promote the formation of h-GTBE and in particular, of TTBG. Thus, several strategies for eliminating the water in the reaction medium have been reported [16, 19, 38], employing zeolites which increased the yield to DTBGs [16, 19], or a water permselective membrane that increased the conversion and the yield to h-GTBE from 29% to 53% [38].

V.3.3.2. Etherification of glycerol by conventional heating

The effect of temperature on the catalytic activity under conventional heating is shown in Figure 8 for C(10)AlPO(1.5)-250. It can be seen that up to 100 °C, the activity increase with temperature. However, a further increase of temperature to 120 °C led to a high decrease of the activity. This fact can be explain due to the high temperature together with the acidity of the solid, promoted a fast dehydration of TBA at the beginning of the reaction, increasing the formation of isobutylene from 3 wt.% (100 °C) to 6 wt.% (120 °C) and producing diisobutylene (3 wt.%). Thus, the formation of the desired products became difficult, according to [8, 40] and to what we previously observed on a sulfonated hybrid silica [24].

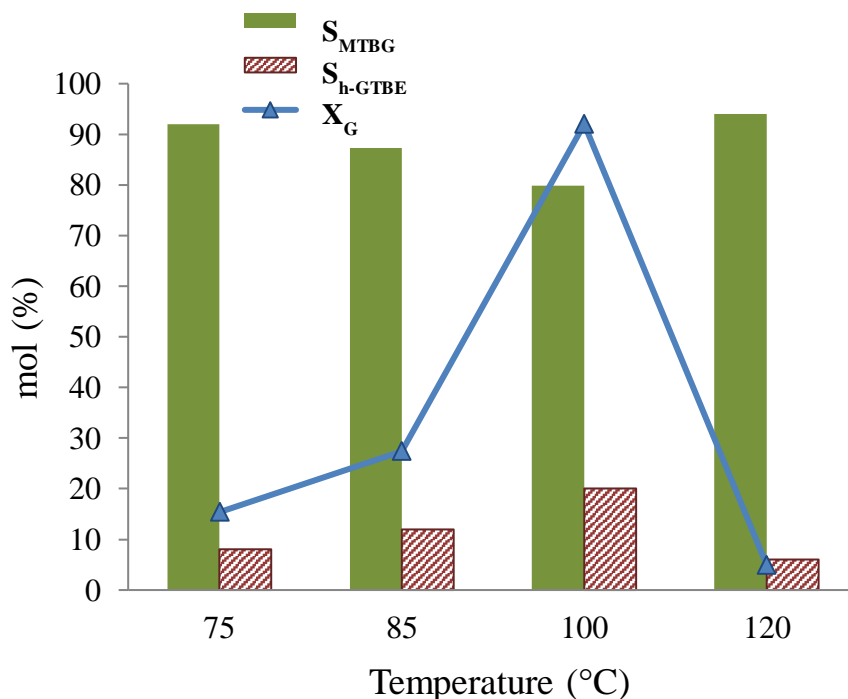


Figure 8. Effect of reaction temperature on etherification of glycerol over C(10)AIPO(1.5)-250 using conventional heating. Reaction conditions: 5.0 wt.% of catalyst referred to the starting amount of glycerol, TBA/G molar ratio = 4 and 24h of reaction time.

Figure 9 shows the variation of conversion and selectivity to different products with time of reaction on C(10)AIPO(1.5)-250. As can be seen, conversion increases with reaction time but the equilibrium is not reached even at 17 h. After this time, the conversion hardly increases, indicating that equilibrium is almost reached. Based on these results, some of the synthesized catalysts were tested at 100 °C and 24 h.

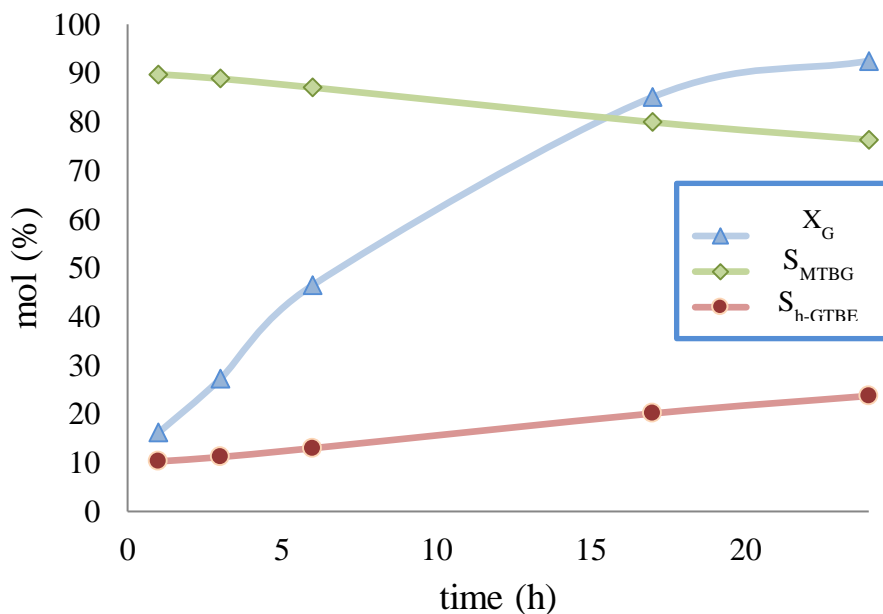


Figure 9. Study of the variation of conversion and selectivity to the different products with time of reaction on C(10)AlPO(1.5)-250 under conventional heating under the same experimental conditions as in Fig. 8 and 100 °C.

As was expected, the catalytic activity (Table 4) follows an analogous order than using Mw, being the C(10)AlPO(1.5)-250 again the most active catalyst ($Y_{h-GTBE} = 22\%$), indicating that acidity is the most important factor regardless of the way of heating. However, with the exception of this catalyst, the rest of them showed lower conversion and selectivity values than using microwaves. A possible explanation to these results is that the higher energy generated by the microwave, in comparison to the conventional heating, would give rise the breaking of the hydrogen bonds formed between the free hydroxyl groups (Al-OH; P-OH and Si-OH) and the sulfonic acid sites, even at lower temperatures. Similar results were found with a series of propylsulfonic and octyl co-functionalized propylsulfonic MCM-41 attaining better results with the co-functionalized solids due to the octyl groups partially palliate the interaction of the sulfonic groups with the silanol groups of the silica [41].

Table 4. Catalytic behavior of the different catalysts after 24h of reaction time. Reaction conditions: 5.0 wt.% of catalyst referred to initial glycerol, TBA/G ratio = 4, reaction temperature 100 °C using conventional heating. STY was calculated as indicated in Table 3.

Catalyst	Conversion (%)	S_{MTBG} (mol %)	Y_{h-GTBE} (mol %)	STY (h⁻¹)
C(2.5)AIPO(1.5)-310	9	89	1	0.3
C(4)AIPO(1.5)-310	12	89	1	0.2
C(10)AIPO(1.5)-250	92	76	22 (1)	1.7
C(10)AIPO(1)-250	21	84	3 (1)	0.4
MPTMS(10)AIPO(1)-50	10	89	1	0.1

^{a)} In parenthesis, yield to glycerol triether (%).

V.3.3.3. Comparison of the best catalyst here studied with other reported catalysts

The catalytic performance of the catalyst, with which the best results were obtained, was compared with the activity of some of the reported catalysts for the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol, Table 5. First of all, the comparison was done for conventional heating, which is the way of heating employed by all the authors in literature. It can be seen that, at similar experimental conditions, i.e. similar weight of catalyst and similar TBA/G molar ratio, the yield to h-GTBE (22%) attained on C(10)AIPO(1.5)-250 at 24 h of reaction time is similar or slightly superior to some of the catalysts reported in literature, which employed lower reaction times but generally higher reaction temperatures [20-23]. However, the yield to h-GTBE (22%) was inferior to that obtained on a fluorinated beta zeolite (27%) at the same reaction time [19]. In addition, very recently, Srinivas *et al.* [17] reported the highest value of Y_{h-GTBE} (40%) to date, over a cesium exchange tungstophosphoric acid supported on tin oxide, although the amount of catalyst employed was 27 wt.% in relation to the initial amount of glycerol, which was practically six times higher than the weight employed in the present study. Considering the STY value, where the

active sites exhibited by the catalysts and the time employed are taken into account, it must be said that the value obtained on C(10)AlPO(1.5)-250 (1.7 h^{-1}) was also comparable to those obtained in literature, Table 5, with the exception of the value attained on the cesium exchange tungstophosphoric acid supported on tin oxide.

Table 5. Values of yield to h-GTBE ($Y_{\text{h-GTBE}}$) and STY (mmol of produced h-GTBE per mmol of active specie SO_3H (calculated from TGA) per hour) values obtained on the solids investigated here and on several catalysts reported in the literature.

Catalyst	time (h)	Weight of catalyst (wt.%)	T ($^{\circ}\text{C}$)	$Y_{\text{h-GTBE}}$ (%)	STY (h^{-1})	Ref.
20C ₁ TS	1	27	100	40	81.7	17
MFI-UL-100	12	5	120	20	8.7	18
FHB	24	5	75	27	5.4	19
AS-100	5	5	90	19	2.3	20
BCC-S5h	5	5	120	20	2.8	21
TC-L	10	5	120	20	0.6	22
BC 10:1-S2 h	8	5	120	20	1.7	23
C(10)AlPO(1)-250	24	5	100	22	1.7	This work
Starbon® acid ^a	15 min	54	100-120	Traces	Traces	42
C(10)AlPO(1)-250 ^a	15 min	5	85	21	152.0	This work
C(10)AlPO(1)-250 ^a	1	5	85	23	41.4	This work

a) Experiments carried out using Microwaves

Despite the fact that the results under conventional heating obtained here are not the best to date, the good results obtained on Mw at short reaction times (15 min) are very remarkable, making this option very interesting for future researches. In fact, the STY value obtained on C(10)AlPO(1.5)-250 under Mw is, to the best of our knowledge, the highest report to date, partly due to the lack of data reported under this method of heating. In this sense, in the only experiment carried out under Mw [42], h-GTBE were not obtained.

V.3.3.4. Reusability and catalyst stability

The reusability of the solids was studied by consecutive etherification reactions. The C(4)AlPO(1.5)-250 and C(10)AlPO(1)-310 catalysts were evaluated after one run whereas the most active catalyst, C(10)AlPO(1.5)-250, was evaluated in four consecutive runs. As can be seen in Table 6, the yield to different products drastically dropped for the reused C(4)AlPO(1.5)-250 whereas the reused C(10)AlPO(1)-310 and C(10)AlPO(1.5)-250 exhibited a lower decrease of its activity. This different behavior could be related with the textural properties of the solids. The highest surface area and lowest pore size exhibited by C(4)AlPO(1.5)-250, would promote a high pore blockage and, as a consequence, a decrease in the activity of the reused solid, in clear agreement with data previously reported [19, 24]. In fact, as can be seen in Table 6, the C(4)AlPO(1.5)-250 catalyst suffered the greatest decrease in its surface area.

Table 6. Yields to ethers and BET surface area values of several solids before and after 15 min of reaction, under MW irradiation.

Catalyst	Y _{MTBGs}		Y _{DTBGs}		Y _{TTBG}		S _{BET}	
	(%)		(%)		(%)		(m ² /g)	
C(4)AlPO(1.5)-250	15 ^a	2 ^b	2 ^a	0 ^b	0 ^a	0 ^b	210 ^a	132 ^b
C(10)AlPO(1)-310	34	20	7	2	1	0	42 ^a	33 ^b
C(10)AlPO(1.5)-250	62	50 ^c	21	11 ^c	1	1 ^c	79	74 ^c

^a) Before reaction

^b) After reaction

^c) After 4 runs

For its part, the C(10)AlPO(1.5)-250 catalyst exhibited a similar catalytic activity, i.e., similar yield to the different products after the four cycles evaluated, although a slight decrease in the products yield was obtained, mainly after the first and second cycle, Figure 10.

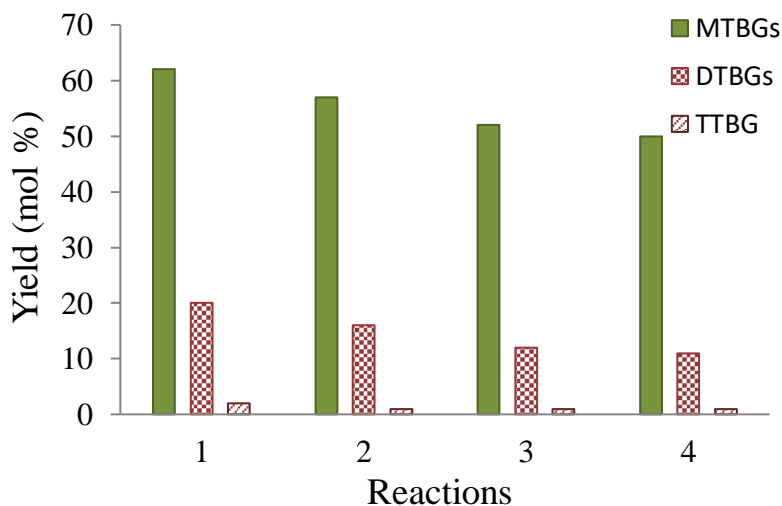


Figure 10. Influence of the catalyst recycling on the catalytic activity in glycerol etherification reactions on C(10)AlPO(1.5)-250 under the same experimental conditions as in Fig. 7.

As the acidity of the catalyst after the four runs, obtained from the amount of sulfur obtained by elemental analysis, was the same (1.1 mmol S/g) than that of the fresh one, Table 1, the leaching of the sulfonic groups should be ruled out. However, the adsorption of some substrates on the acid sites, mainly unreacted glycerol and some reaction products, would explain the small decrease in the activity observed after the two first runs, in clear accordance with different authors [23, 24]. However, it is important to mention that no activation treatment was performed on the catalysts after the reaction. To check this fact, a TGA of the reused solids shown in Table 6 was carried out. The profile obtained for the reused C(10)AlPO(1.5)-250 showed a weight loss of ~4% superior in respect to the fresh one in the range of 220-300 °C (Figure S6). This weight loss could be assigned to glycerol molecules or some reaction products that remained strongly adsorbed on the solid after reaction, according to our previously results [24].

V.4. Conclusions

Organosilica-aluminum phosphates, (X)-AlPO(y)-T, were synthesized by a sol-gel method, using two different silica precursors 2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane (C) or 3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS), with varying Al/P molar ratios ($y = 0.5 - 1.5$) and calcination temperatures ($T = 250$ and 310 °C). All the solids exhibited amorphous character and porosity, mainly mesoporosity, although the macroporosity increased as the aluminum content decreased. As the aluminum content decreased, materials with less surface area and higher macroporous character were obtained. In addition, an interaction between Al and Si, as well as Al and P, was evidenced by MAS NMR. Furthermore, a decrease in the Al-P interaction was observed, as the Al/P ratio diminished. The materials exhibited acidities ranging from 0.3 to 1.2 mmol SO₃H/g. The highest value of acidity was attained in the synthesized materials with the greatest amounts of organosilica and aluminum.

These solids were tested on the microwave-assisted etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol at 85 °C and at autogenous pressure. The catalytic activity of the solids was directly related to its acidity. In addition, oxidized MPTMS(10)AlPO(1) materials, with similar acidity and textural properties to C(10)-AlPO materials, exhibited less activity due to the lower acid strength of the propyl-SO₃H groups, in comparison with the arene-sulfonic ones. The C(10)AlPO(y)-250 catalysts exhibited a higher capability to produce h-GTBE than the Amberlyst-15. Furthermore, the highest yield to h-GTBE (21%), equivalent to a STY value of 152 mmol h-GTBE/mmol SO₃H·h⁻¹, was attained on the most active catalyst, C(10)AlPO(1.5)-250 under Mw. This STY value is, to the best of our knowledge, the highest reported to date. In general, the activity attained under conventional heating was inferior to that obtained under microwave, even at higher temperatures and reaction times.

A decrease in the surface area and the pore volume values of the solids after reaction took place, associated with the blockage of the pores. Thus, a high percentage of macropores, as well as the large size of the mesopores, as exhibited by C(10)AlPO(1.5)-250, seem to be key factors in avoiding the loss of activity in subsequent runs.

Acknowledgements

Subsidies granted by the Ministerio de Economía, Industria y Competitividad and FEDER funds (Project ENE2016-81013-R), Junta de Andalucía and FEDER funds (Projects P11-TEP-7723) are gratefully acknowledged. The technical support and facilities from Córdoba University's SCAI are greatly appreciated. R. Estévez is indebted to the Junta de Andalucía for the contract associated to PIF Project (P11-TEP-7723).

References

- [43] C.A. Quispe, C.J. Coronado, J.A. Carvalho Jr, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 27 (2013) 475-493.
- [43] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
- [43] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* 10 (2008) 13-30.
- [4] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4434-4440.
- [5] M. Sutter, E.D. Silva, N. Duguet, Y. Raoul, E. Métay, M. Lemaire, *Chem. Rev.* 115 (2015) 8609-8651.
- [6] H.S. Kesling Jr, L.J. Karas, F.J. Liotta Jr, *Diesel fuel*, Google Patents, 1994.
- [7] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, *Appl. Catal. A-Gen.* 294 (2005) 141-147.
- [8] C. Cannilla, G. Bonura, L. Frusteri, F. Frusteri, *Open Chem.* 12 (2014) 1248-1254.
- [9] M.D. González, Y. Cesteros, J. Llorca, P. Salagre, *J. Catal.* 290 (2012) 202-209.
- [10] F. Frusteri, L. Frusteri, C. Cannilla, G. Bonura, *Bioresour. Technol.* 118 (2012) 350-358.
- [11] J. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. Moreno, R. Roldán, A. Ezquerro, C. Pérez, *Appl. Catal. A-Gen.* 346 (2008) 44-51.
- [12] R. Karinen, A. Krause, *Appl. Catal. A-Gen.* 306 (2006) 128-133.
- [13] M.D. González, P. Salagre, E. Taboada, J. Llorca, E. Molins, Y. Cesteros, *Appl. Catal. B-Environ.* 136 (2013) 287-293.
- [14] K. Klepáčová, D. Mravec, A. Kaszonyi, M. Bajus, *Appl. Catal. A-Gen.* 328 (2007) 1-13.

- [15] M.P. Pico, J.M. Rosas, S. Rodríguez, A. Santos, A. Romero, J. Chem. Technol. Biotechnol. 88 (2013) 2027-2038.
- [16] F. Frusteri, F. Arena, G. Bonura, C. Cannilla, L. Spadaro, O. Di Blasi, Appl. Catal. A-Gen. 367 (2009) 77-83.
- [17] M. Srinivas, G. Raveendra, G. Parameswaram, P.S. Prasad, N. Lingaiah, J. Mol. Catal. A-Chem. 413 (2016) 7-14.
- [18] N. Simone, W.A. Carvalho, D. Mandelli, R. Ryoo, J. Mol. Catal. A-Chem. (2016).
- [19] M.D. González, Y. Cesteros, P. Salagre, Appl. Catal. A-Gen. 450 (2013) 178-188.
- [20] P.A. Celdeira, M. Goncalves, F.C. Figueiredo, S.M. Dal Bosco, D. Mandelli, W.A. Carvalho, Appl. Catal. A-Gen. 478 (2014) 98-106.
- [21] M. Gonçalves, F.C. Soler, N. Isoda, W.A. Carvalho, D. Mandelli, J. Sepúlveda, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 60 (2016) 294-301.
- [22] T.S. Galhardo, N. Simone, M. Gonçalves, F.C. Figueiredo, D. Mandelli, W.A. Carvalho, ACS Sust. Chem. Eng. 1 (2013) 1381-1389.
- [23] M. Gonçalves, M. Mantovani, W.A. Carvalho, R. Rodrigues, D. Mandelli, J.S. Albero, Chem. Eng. J. 256 (2014) 468-474.
- [24] R. Estevez, M. López, C. Jiménez-Sanchidrián, D. Luna, F. Romero-Salguero, F. Bautista, Appl. Catal. A-Gen. 526 (2016) 155-163.
- [25] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F. Bautista, Chem. Eng. J. 282 (2015) 179-186.
- [26] S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, R. Navarro, D. Luna, F.M. Bautista, J. Mol. Catal. A-Chem. 421 (2016) 92-101.
- [27] D. Margolese, J. Melero, S. Christiansen, B. Chmelka, G. Stucky, Chem. Mater. 12 (2000) 2448-2459.
- [28] M.E. Jamróz, M. Jarosz, J. Witowska-Jarosz, E. Bednarek, W. Tęcza, M.H. Jamróz, J.C. Dobrowolski, J. Kijeński, Spectrochim. Acta Part A 67 (2007) 980-988.

- [29] J. Cihlář, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 70 (1993) 239-251.
- [30] F. Wijzen, B. Koch, J. Rocha, A. Esculcas, M. Liegeois-Duyckaerts, A. Rulmont, *J. Catal.* 177 (1998) 96-104.
- [31] F. Bautista, J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, A. Romero, *Appl. Catal. A-Gen.* 96 (1993) 175-199.
- [32] T. Blasco, A. Corma, L. Fernández, V. Forne, R. Guil-López, *Phy. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4493-4499.
- [33] S. Prabakar, K. Rao, C. Rao, *J. Mater. Res.* 6 (1991) 592-601.
- [34] F. Bautista, J. Campelo, A. García, D. Luna, J. Marinas, A. Romero, M. Siles, *Catal. Today* 78 (2003) 269-280.
- [35] J.A. Melero, G.D. Stucky, R. van Grieken, G. Morales, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1664-1670.
- [36] E. Vlad, C.S. Bildea, G. Bozga, *Sci. World J.* 2012 (2012).
- [37] W. Kiatkittipong, P. Intarachoen, N. Laosiripojana, C. Chaisuk, P. Praserttham, S. Assabumrungrat, *Comput. Chem. Eng.* 35 (2011) 2034-2043.
- [38] C. Cannilla, G. Bonura, L. Frusteri, F. Frusteri, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 6019-6026.
- [39] N. Ozbay, N. Oktar, G. Dogu, T. Dogu, *Top. Catal* 56 (2013) 1790-1803.
- [40] C. Beatrice, G. Di Blasio, M. Lazzaro, C. Cannilla, G. Bonura, F. Frusteri, F. Asdrubali, G. Baldinelli, A. Presciutti, F. Fantozzi, *Appl. Energy* 102 (2013) 63-71.
- [41] J.-P. Dacquin, H.E. Cross, D.R. Brown, T. Düren, J.J. Williams, A.F. Lee, K. Wilson, *Green Chem.* 12 (2010) 1383-1391.
- [42] R. Luque, V. Budarin, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *Appl. Catal. B-Environ.* 82 (2008) 157-162.

Supplementary Information

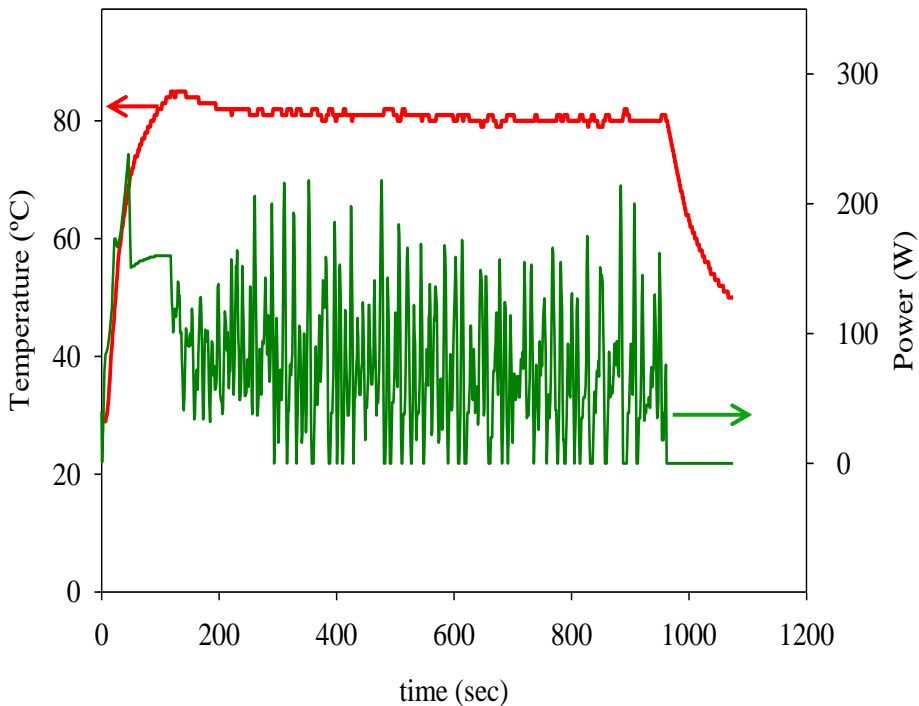


Figure S1. Temperature and Power profiles in function of time obtained on CEM Discover microwave in a typical experiment.

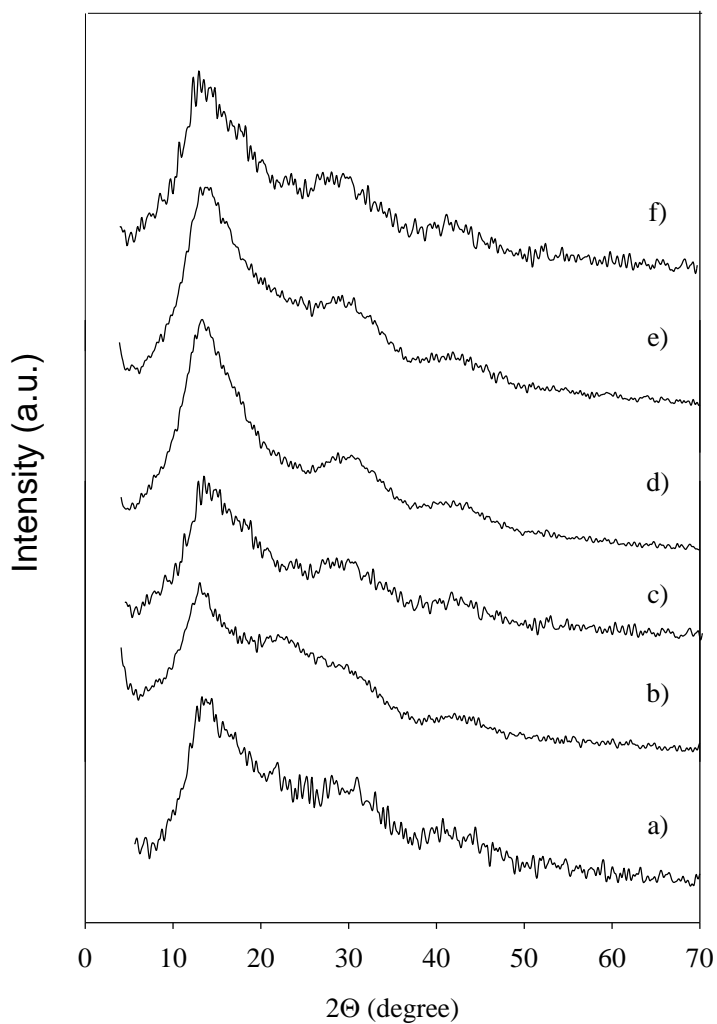


Figure S2. XRD pattern of a) AlPO(1.5)-250, b) C(2.5)AlPO(1.5)-250, c) C(4)AlPO(1.5)-250, d) C(10)AlPO(1.5)-250, e) C(10)AlPO(1)-250 and f) C(10)AlPO(0.5)-250.

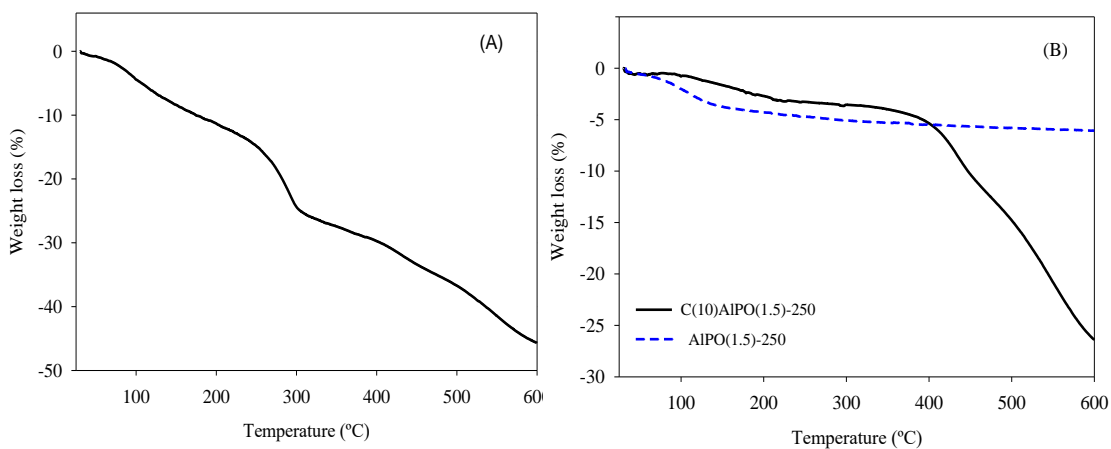


Figure S3. TG analysis for (A) C(10)AlPO(1.5) and (B) C(10)AlPO(1.5)-310 (solid line) and AlPO(1.5)-250 (dashed line)

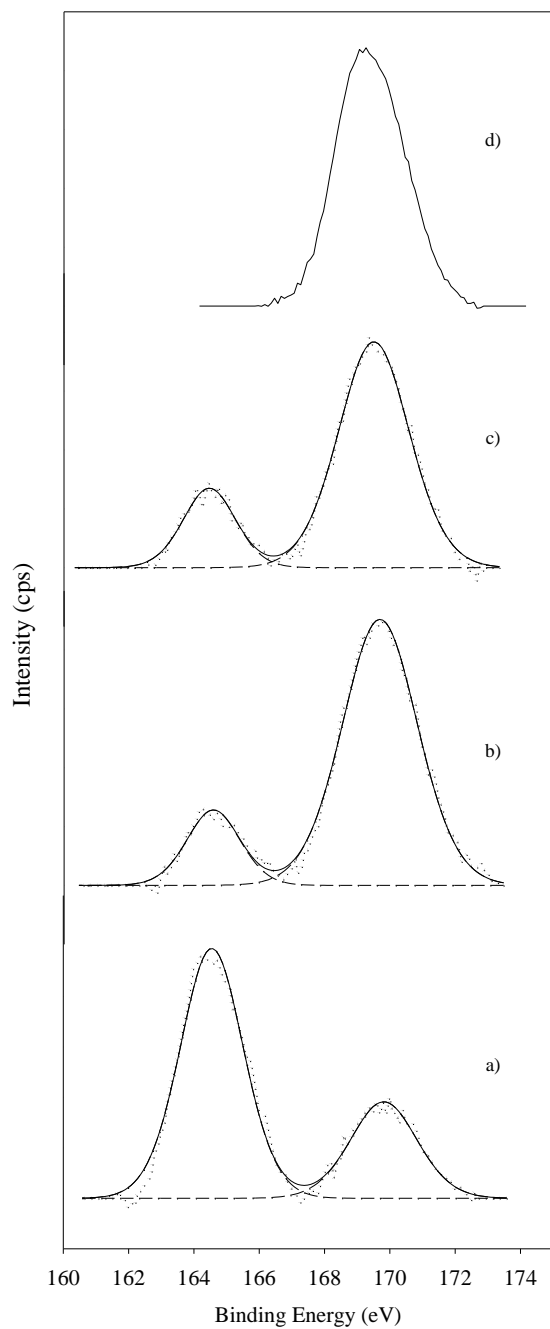


Figure S4. X-ray photoelectron spectra of S 2p for a) MPTMS(10)AlPO(1)-RT, b) MPTMS(10)AlPO(1)-50, c) MPTMS(10)AlPO(1)-50Mw and d) C(10)AlPO(1,5)-250.

Experimental XPS curve (dotted line), deconvoluted peaks (dashed line) and fitted curve (solid line).

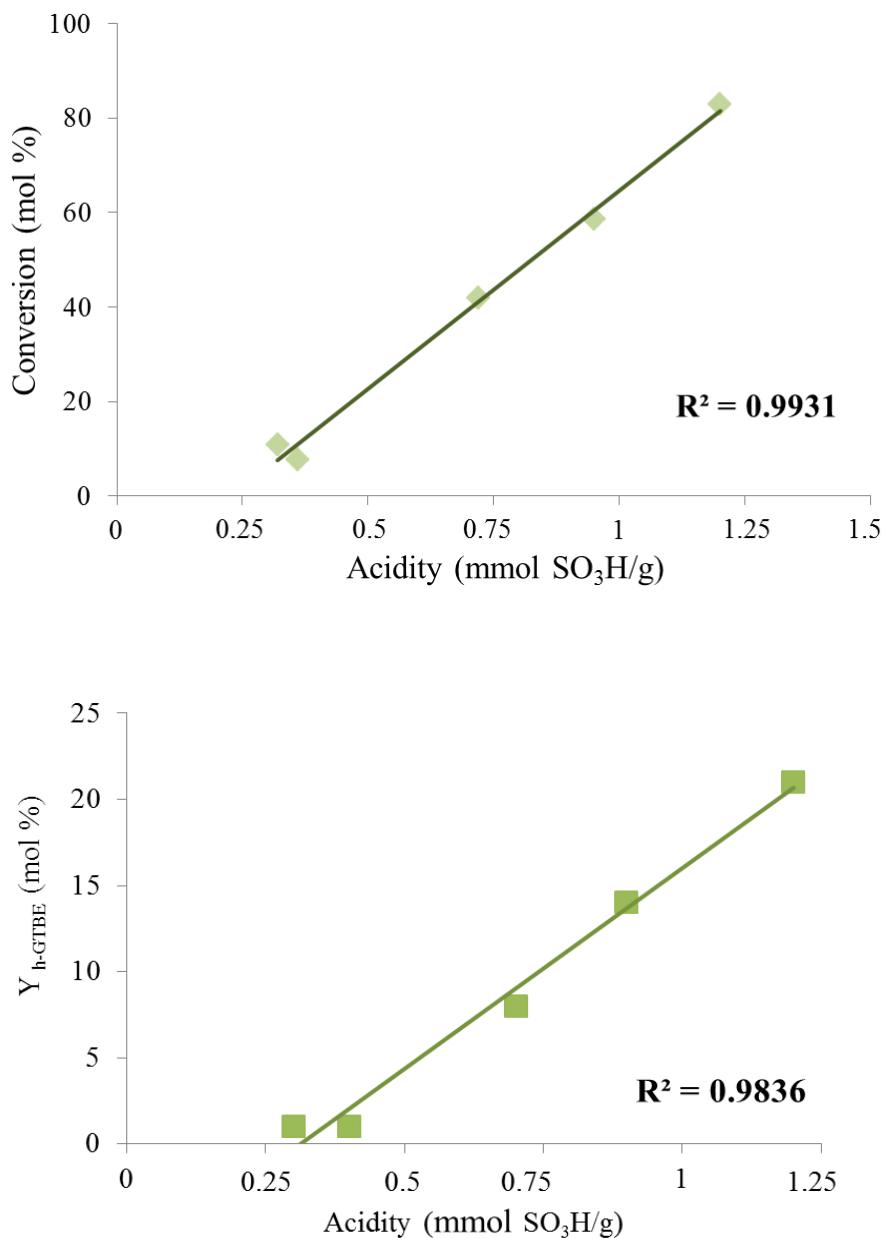


Figure S5. Conversion (A) and Yield to h-GTBE (B) values obtained at 15 min (Table 3) vs acidity from TGA (mmol SO₃H/g) for the C(x)AlPO(y)-250 catalysts.

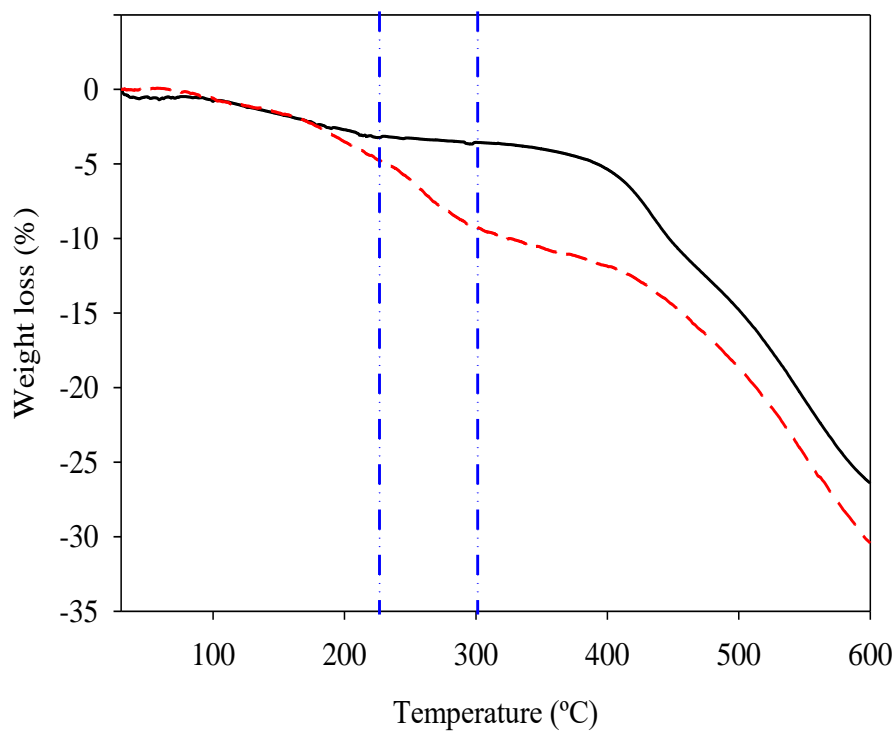


Figure S6. TG analysis for A) C(10)AlPO(1.5)-250. Fresh solid (solid line) and after four runs (dashed line).

Table S1. Nitrogen, carbon and sulfur measured by elemental analysis (Dumas method).

Catalyst	N (%)	C (%)	S (%)
C(2.5)AIPO(1.5)	6.1	3.0	0.7
C(2.5)AIPO(1.5)-250	1	5.2	1.2
C(4)AIPO(1.5)	6.4	3.3	1.0
C(4)AIPO(1.5)-250	1	5.3	1.6
C(10)AIPO(1.5)-250	0.6	14.4	3.5
C(10)AIPO(1)	7.1	6.5	2.3
C(10)AIPO(1)-250	1.3	8.3	3.1
C(10)AIPO(0.5)-250	1.9	10.6	3.4
MPTMS(10)AIPO(1.5)	0.8	5.1	2.7

Capítulo VI

Conclusiones/Conclusions



CONCLUSIONES

La síntesis y caracterización físico-química y textural de una serie de catalizadores; fosfatos de aluminio, sílices híbridas orgánico-inorgánicas sulfonadas y silicoaluminofosfatos funcionalizados con grupos sulfónico han sido llevadas a cabo. Resultados destacables de actividad/selectividad han sido obtenidos, en comparación con los existentes en bibliografía, tanto en la reacción de deshidratación de la glicerina para obtener acroleína, como en la de eterificación de la glicerina con tert-butanol, ambas en fase líquida.

A continuación, se detallan las conclusiones específicas obtenidas en cada uno de los artículos publicados que constituyen básicamente la presente Memoria de Tesis Doctoral.

Artículo 1: “Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts”

1. En este trabajo se ha llevado a cabo la reacción de doble deshidratación de la glicerina para obtener acroleína, en fase líquida, empleando un catalizador sintético y amorfo, el fosfato de aluminio (AlPO_4), calcinado a dos temperaturas diferentes 450 y 650 °C. A modo comparativo, se han empleado una serie de zeolitas comerciales, una de ellas del tipo HY con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5.2 y también una zeolita tipo H-ZSM-5, con dos relaciones diferentes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 30 y 50.

2. El fosfato de aluminio presentó un carácter mesoporoso, independientemente de la temperatura de calcinación, aunque el tamaño de los mesoporos fue mayor para el AlPO_4 -650. Además, los centros ácidos presentes en dicho fosfato de aluminio fueron de fortaleza débil-media, siendo predominantes los centros ácidos de Lewis.

3. Por su parte, las zeolitas presentaron carácter micro y mesoporos, con mesoporos mucho más pequeños que los exhibidos por el AlPO_4 . Además, dichas zeolitas presentaron centros ácidos de mayor fortaleza que el fosfato de aluminio y una mayor proporción de centros de naturaleza Bronsted.

4. En cuanto a la actividad catalítica, el AlPO_4 , independientemente de la temperatura de calcinación, exhibió un mayor valor de rendimiento a acroleína que las zeolitas. El mayor valor de rendimiento a acroleína (23 %) se obtuvo con el sólido AlPO_4 -650, lo que equivale a una productividad a acroleína de $3.1 \text{ mmol}_{\text{ACR}}/\text{g}\cdot\text{h}$, a 270°C y presión atmosférica.

5. Los centros ácidos de Lewis de fortaleza débil-media presentes en el AlPO_4 -650 favorecen la producción de acroleína. Además, el tamaño grande de los mesoporos que dicho sólido exhibe, evita la desactivación por la acción del coque que se genera durante la reacción.

6. Los centros ácidos de Bronsted de mayor fortaleza presentes en las zeolitas, promueven la formación de acroleína al inicio de la reacción, pero también una más rápida formación de coque en etapas sucesivas. Este hecho, junto con la microporosidad de dichas zeolitas, favorecería el taponamiento de los poros y por tanto, la desactivación de las mismas.

Artículo 2: “Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas”

1. Se han empleado una serie de sílices mesoporosas híbridas sulfonadas como catalizadores en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol, en fase líquida. Los resultados obtenidos se han comparado con los obtenidos empleando una resina comercial altamente ácida, la Amberlita 15 (A-15).

2. El catalizador obtenido a partir de una proporción 50:50 de bis(3-(trietoxisilil)propil)-tetrasulfuro (BTEPTS) y TEOS, tras oxidación de los puentes tetrasulfuro a grupos sulfónico con H_2O_2 durante 3h, mostró los mejores resultados de actividad (Rendimiento a los h-GTBE = 28%) tras 24 h de reacción y 75 °C de temperatura, incluso superiores a los mostrados por la resina comercial Amberlita-15 (Rendimiento a los h-GTBE = 18%).

3. Los mejores resultados alcanzados con los materiales sintetizados pueden explicarse en base a la elevada densidad de centros ácidos que exhiben, así como a sus propiedades texturales específicas y a sus características hidrófilas/hidrófobas.

4. La estabilización de la conversión observada a partir de las 3 h de reacción empleando la Amberlita-15 puede deberse a la adsorción del agua, generada durante la reacción, en sus centros ácidos. Por su parte, los grupos silanoles presentes en las sílices híbridas parecen disminuir el efecto negativo del agua generada y, por tanto, la conversión aumentó con el tiempo, incluso después de 17 h de reacción.

5. Además, las sílices híbridas exhibieron una mayor estabilidad térmica que la Amberlita, lo que las convierte en materiales muy interesantes para reacciones que requieran de catálisis ácida así como de temperaturas elevadas.

6. En cuanto al estudio de los catalizadores tras su empleo en la reacción, cabe destacar que no se observó lixiviación de los grupos sulfónico. Además, la disminución del área superficial y del volumen de poro de los catalizadores usados se asoció con el bloqueo de los poros por la glicerina no

reaccionada y los productos de reacción, siendo este hecho más evidente en los sólidos más hidrofóbicos.

Artículo 3: “Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates”

1. Se ha llevado a cabo, de manera novedosa, la síntesis mediante un método sol-gel de una serie de silicoaluminofosfatos amorfos con grupos sulfónico en su estructura. Dichos sólidos se emplearon en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol empleando calefacción por microondas y, a modo comparativo, calefacción convencional.

2. Todos los sólidos exhibieron carácter amorfo y porosidad, principalmente mesoporosidad, aunque el carácter macroporoso incrementó al disminuir la cantidad de aluminio. Además, el área superficial disminuyó al disminuir la cantidad de aluminio.

3. La acidez de los materiales, obtenida por ATG, varió desde los 0.3 a los 1.2 mmol SO₃H/g. El mayor valor de acidez coincidió con el material en el que se empleó una mayor cantidad de organosílice y de aluminio.

4. El mayor valor de rendimiento a los h-GTBE (21%) tras 15 minutos de reacción, empleando calefacción por microondas, a 85 °C y presión autógena, se obtuvo con el sólido que presentó mayor acidez. De hecho, la actividad de los sólidos estuvo directamente relacionada con la acidez de los mismos, así como con la fortaleza de los centros ácidos.

5. El orden de actividad obtenido con los sólidos empleados fue idéntico empleando microondas y calefacción convencional, aunque, en general, la actividad fue superior cuando se empleó microondas.

6. Un descenso en el área superficial y en el volumen de poro de los catalizadores tras su empleo en la reacción fue asociado al bloqueo de los poros por los productos de reacción y la glicerina no reaccionada. De hecho, el alto porcentaje de macroporos, así como el gran tamaño de los mesoporos parecen ser factores determinantes para evitar la pérdida de actividad de los sólidos en reacciones sucesivas.

CONCLUSIONS

The synthesis and characterization of different catalysts; aluminum phosphates, sulfonated hybrid silicas and organosilica-aluminum phosphates has been carried out. Outstanding catalytic results, in comparison to those reported in literature, in the reactions of dehydration of glycerol to acrolein and also in the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol, both in the liquid phase, have been obtained.

Coming up next, the specific conclusions of each of the paper published that have resulted in this Doctoral Thesis are detailed.

Paper 1: “Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts”

1. In this work, the reaction of dehydration of glycerol to obtain acrolein, in the liquid phase, over a synthetic and amorphous aluminum phosphate (AlPO_4) calcined at two temperatures, 450 and 650 °C, was carried out. With comparative purposes, two different zeolites, HY with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 5.2 and an H-ZSM-5 with two different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios, 30 and 50 were also employed as catalysts.

2. The aluminum phosphate exhibited a mesoporous character, independently of the calcination temperature, although the pore size was higher on AlPO_4 -650. Furthermore, these solids exhibited mainly Lewis acid sites of weak-medium strength.

3. The zeolites shown both, micro and mesoporous character, with mesoporous much smaller than those exhibited by the aluminum phosphate. In

addition, these zeolites exhibited stronger acid sites and a higher amount of Bronsted acid sites than the aluminum phosphates.

4. Regarding the catalytic activity, the AlPO_4 exhibited higher yield to acrolein, independently of the calcination temperature, than the zeolites. The highest yield value (23%) was obtained on AlPO_4 -650, which is equivalent to a productivity value of 3.1 mmolACR/g·h, at 270 °C of reaction temperature under atmospheric pressure.

5. The weak-medium Lewis acid sites, that AlPO_4 -650 exhibited, promote the acrolein formation. Furthermore, the high size of the mesopores allows avoiding the deactivation by the coke generated during the reaction.

6. The strong Bronsted acid sites in zeolites, promote not only the formation of acrolein at the beginning of the reaction, but also the faster formation of coke in subsequent steps. This fact, together with the microporous character of zeolites, would favor the pore blockage and, thus, their deactivation.

Paper 2: “Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas”

1. Several sulfonated hybrid zeolites were employed in the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol, in the liquid phase. The results obtained were compared with those obtained over a commercial resin highly active in reactions which require strong acidity, the Amberlyst-15 (A-15).

2. The catalyst obtained from a molar ratio of bis(3-(triethoxysilil)propil)-tetrasulfuro (BTEPTS) and TEOS, 50:50, followed by oxidative cleavage of tetrasulfide bridges by H_2O_2 during 3 h, showed the best

catalytic performance (Yield to h-GTBE = 28%) after 24 h of reaction time and at 75 °C of reaction temperature. These results were even better than those exhibited by the commercial Amberlyst-15 (Yield to h-GTBE = 18%).

3. The best catalytic results can be explained by the high density of acid sites that the solids exhibited, together with their textural properties and their hydrophilic/hydrophobic properties.

4. The stabilization of the glycerol conversion after 3 h of reaction time can be due to the adsorption of the water generated during the reaction on the active sites of the Amberlyst. For its part, the silanol groups that the hybrid silicas shown could palliate the negative effect produced by water and, thus, the conversion still increased with time even after 17 h of reaction time.

5. Furthermore, the hybrid silicas exhibited a higher thermal stability than A-15, making them a very interesting material for employing in reaction which requires acid catalysis and also high temperatures.

6. Regarding the study of the solids after their use in the reaction, it should be highlighted that there was no leaching of the sulfonic groups after reaction. Furthermore, the decrease in the surface area and the pore volume was associated with the pore blockage by unreacted glycerol and reaction products. Moreover, this effect was more evident for the most hydrophobic hybrid materials.

Paper 3: “Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates”

1. A serie of organosilica-aluminum phosphates with sulfonic groups on their structure were synthesized, by the first time, employing a sol-gel method. These solids were employed in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. Likewise, conventional heating was also employed with comparative purposes.

2. All the solids exhibited amorphous character and porosity, mainly mesoporosity, although the macroporosity increased as the aluminum content decreased. As this aluminum content decreased, materials with less surface area and higher macroporous character were obtained.

3. The materials exhibited acidities ranging from 0.3 to 1.2 mmol $\text{SO}_3\text{H/g}$, obtained by TGA. The highest value of acidity was attained in the synthesized materials with the greatest amounts of organosilica and aluminum.

4. The highest yield to h-GTBE (21%) was obtained after 15 minutes of reaction time, 85 °C and autogenous pressure on the most acid solid. In fact, the activity of the solids was directly related with their acidity, as well as with the strength of their acid sites.

5. The order of activity followed by the solids was the same, independently on the way of heating employed, microwave or conventional, although in general, the activity obtained for the same catalyst using microwave as a way of heating was higher than that obtained using conventional heating.

6. A decrease in the surface area and the pore volume values of the solids after reaction took place, associated with the blockage of the pores. Thus,

a high percentage of macropores, as well as the large size of the mesopores seem to be the key factors in avoiding the loss of activity in subsequent runs.

Indicios de Calidad

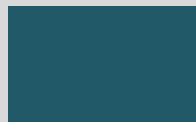


Clave	Artículo
Título	Microwave-assisted etherification of glycerol with <i>tert</i> -butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates
Autores	R. Estevez* , S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista**
Nombre de la revista	Applied Catalysis B: Environmental
Año, volumen, página	2017, 213, 42-52
Editorial	Elsevier
Revista incluida en el Journal Citation Reports (JCR)	Si
Índice de impacto (2016)	9.446
Categorías	Chemistry, Physical; Engineering, Environmental; Engineering, Chemical
Lugar que ocupa la revista en las categorías (2016)	13/145; 1/49; 3/135, respectivamente
Cuartil	Q1 en todas las categorías

Clave	Artículo
Título	Etherification of glycerol with <i>tert</i> -butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas
Autores	R. Estevez*, M. I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, D. Luna, F.J. Romero-Salguero, F.M. Bautista
Nombre de la revista	Applied Catalysis A: General
Año, volumen, página	2016, 526, 155-163
Editorial	Elsevier
Revista incluida en el Journal Citation Reports (JCR)	Si
Índice de impacto (2016)	4.339
Categoría	Chemistry, Physical; Environmental Sciences
Lugar que ocupa la revista en la categoría (2016)	34/145; 30/229, respectivamente
Cuartil	Q1 en ambas categorías

Clave	Artículo
Título	Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts
Autores	R. Estevez* , S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista**
Nombre de la revista	Chemical Engineering Journal
Año, volumen, página	2015, 282, 179-186
Editorial	Elsevier
Revista incluida en el Journal Citation Reports (JCR)	Si
Índice de impacto (2016)	6.216
Categoría	Engineering, Environmental; Engineering, Chemical
Lugar que ocupa la revista en la categoría (2016)	3/49; 6/145, respectivamente
Cuartil	Q1 en ambas categorías

Otras aportaciones científicas



PUBLICACIONES QUE NO FORMAN PARTE DE LA MEMORIA DE TESIS DOCTORAL

1.- Catalytic behaviour of mesoporous metal phosphates in the gas-phase glycerol transformation

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, R. Navarro, D. Luna, F.M. Bautista. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 421 (2016) 92-101

2.- Insight into the gas-phase glycerol dehydration on transition metal modified aluminium phosphates and zeolites

Susana Lopez-Pedrajas, Rafael Estevez, Fatima Blanco-Bonilla, Diego Luna, Felipa M. Bautista. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 92 (2017) 1661-1672.

COMUNICACIONES A CONGRESOS

1.- Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol on amorphous silicoaluminophosphates (Short oral presentation).

R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. *European Congress on Catalysis, EUROPACAT 2017: A bridge to the future. Florencia, 2017.*

2.- Acetalisation of glycerol with acetone over heterogeneous catalysts (póster).

R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. *European Congress on Catalysis, EUROPACAT 2017: A bridge to the future. Florencia, 2017.*

3.- Methanol transformation into formaldehyde and dymethoxymethane over catalysts based on vanadia (póster).

F. Blanco-Bonilla, S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. *8th World Congress on Oxidation Catalysis, Cracovia, 2017.*

4.- Catalytic performance in the toluene selective oxidation on systems based on vanadium oxide and aluminum phosphate (póster).

F. Blanco-Bonilla, S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. 8th World Congress on Oxidation Catalysis, Cracovia, 2017.

5.- Influence of the reaction parameters in the simultaneous dehydration and oxidation of glycerol (póster).

S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. 8th World Congress on Oxidation Catalysis, Cracovia, 2017.

6.- Production of acrylic acid through oxidehydration of glycerol on bifunctional catalysts (póster).

S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. 8th World Congress on Oxidation Catalysis, Cracovia, 2017.

7.- Reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol catalizada por distintos silicoaluminofosfatos sintéticos amorfos con grupos sulfónico en su estructura (comunicación oral).

R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.

8.- Modificación de zeolitas para su empleo en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol (póster).

R. Estévez, I. Iglesias, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.

9.- Transformación de glicerina en ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada por fosfatos metálicos (póster).

S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.

10.- Puesta a punto de la oxi(deshidratación) de glicerina sobre un fosfato de Al y V (póster).

S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.

11.- Transformación de metanol a dimetoximetano empleando catalizadores de vanadio-fosfato de aluminio (póster).

F. Blanco-Bonilla, S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.

12.- Fosfatos de aluminio modificados con pequeñas cantidades de hierro como catalizadores en la hidroxilación de benceno, en presencia de N_2O (póster).

R. Navarro, R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.

13.- Reacción catalítica de eterificación de la glicerina con tert-butanol catalizada por sólidos ácidos, empleando radiación microondas (comunicación oral).

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: VI Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO VI). Córdoba, 2017.

14.- Estudios preliminares de la reacción de eterificación de la glicerina con n-butanol en fase líquida (póster).

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, H.C. Genuino, D. Luna, B.M. Weckhuysen, F.M. Bautista. Congreso: VI Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO VI). Córdoba, 2017.

15.- Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous silicoaluminophosphates (póster).

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: 6th EuCheMS Chemistry Congress. Sevilla, 2016.

16.- Empleo de microondas en la reacción catalítica de eterificación de glicerina con tert-butanol (póster).

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: II Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis. Ciudad Real, 2016.

17.- Obtención catalítica de solketal en fase líquida por reacción de acetalización de glicerina con propanona (comunicación oral).

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.

18.- Estudio de la reacción catalítica de eterificación de glicerina con tert-butanol en fase líquida (póster).

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.

19.- Parámetros de activación en la obtención de acroleína a partir de glicerina sobre fosfatos metálicos (comunicación oral).

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.

20.- Comportamiento catalítico de fosfatos metálicos en la oxidación selectiva de propeno (póster).

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, E. Gaigneaux, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.

21.- Producción catalítica de solketal a partir de glicerina por reacción de acetalización con propanona en fase líquida (póster).

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: V Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO V). Córdoba, 2015.

22.- Transformación catalítica de glicerina a acroleína en fase líquida (póster).

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: V Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO V). Córdoba, 2015.

23.- Transformación de propeno sobre fosfatos metálicos (póster).

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, E. Gaigneaux, F.M. Bautista. Congreso: V Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO V). Córdoba, 2015.

24.- Transformación catalítica de glicerina, subproducto en la obtención de biodiesel, en productos de interés en química fina e industrial.

R. Estevez, F.M. Bautista. III Congreso de Investigadores en Formación en Agroalimentación ceiA3. 2014

25.- Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts (póster).

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: XXI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-21). Delf (Holanda), 2014.

26.- Modified $AlPO_4$ for dehydration of glycerol in gas phase (póster).

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: XXI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-21). Delf (Holanda), 2014.

27.- Producción de acroleína a partir de glicerina, en fase líquida, empleando catalizadores heterogéneos (flash oral).

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Investigación en catálisis para el futuro. Málaga, 2014.

28.- Transformación catalítica de la glicerina por reacción de acetalización con propanona (póster).

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, A. Romero-Merino. D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Investigación en catálisis para el futuro. Málaga, 2014.

29.- Obtención de acroleína en fase gaseosa sobre fosfato de aluminio modificado (flash oral).

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Investigación en catálisis para el futuro. Málaga, 2014.

30.- Sistemas a base de fosfato de aluminio modificado con metales de transición: síntesis y caracterización (póster).

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista. Congreso: XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. Santander, 2013.

Anexo 1

Materiales y métodos

ANEXO I. MATERIALES Y MÉTODOS

A.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES	245
A.1.1. SÍNTESIS DE FOSFATO DE ALUMINIO	245
A.1.2. ZEOLITAS	247
A.1.3. MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS BASADOS EN SÍLICE	247
A.1.4. MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS AMORFOS BASADOS EN SÍLICE Y FOSFATO DE ALUMINIO CON GRUPOS SULFÓNICO EN LA ESTRUCTURA.	249
A.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	251
A.2.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	252
A.2.1.1. Espectroscopía de Masas con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo “ICP-MS”	252
A.2.1.2. Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X “XPS”	253
A.2.2. PROPIEDADES TEXTURALES	255
A.2.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	264
A.2.3.1. Difracción de Rayos X	264
A.2.3.2. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial	266
A.2.3.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Ángulo Mágico	267
A.2.4. PROPIEDADES ÁCIDO-BASE.....	269
A.2.4.1. Termodesorción Programada de Piridina “TPD-Pi”	269

A.2.4.2. Espectroscopía Infrarroja de Reflexión Difusa por Transformadas de Fourier de Piridina	273
A.2.4.3. Reacción Modelo de 2-Propanol.....	275
A.2.4.4. Determinación de la acidez por valoración ácido-base	278
A.3. MONTAJE EXPERIMENTAL DE LOS SISTEMAS DE REACCIÓN EMPLEADOS Y PROTOCOLOS DE ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN OBTENIDOS	279
A.3.1. MONTAJE EMPLEADO EN LA REACCIÓN DE DESHIDRATACIÓN DE LA GLICERINA PARA OBTENER ACROLEÍNA, EN FASE LÍQUIDA.....	279
A.3.2. MONTAJE EMPLEADO EN LA REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN DE LA GLICERINA CON <i>TERT</i> -BUTANOL EN FASE LÍQUIDA.	281
A.3.2.1. Reacción de eterificación de la glicerina con <i>tert</i> -butanol empleando calefacción convencional.	281
A.3.2.2. Reacción de eterificación de la glicerina con <i>tert</i> -butanol empleando calefacción por microondas.....	282
A.4 REFERENCIAS.....	284

A.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

En este apartado se explicarán brevemente las diferentes estrategias de síntesis de los sólidos empleados en la Tesis Doctoral.

A.1.1. SÍNTESIS DE FOSFATO DE ALUMINIO

El fosfato de aluminio se obtuvo mediante un método sol-gel, siguiendo el procedimiento que se indica en la Figura A.1.

Dicho método de gelificación consiste en la precipitación del fosfato de aluminio a partir de ácido ortofosfórico (85% en peso) y una disolución acuosa 1 M de tricloruro de aluminio en cantidad estequiométrica a fin de obtener una relación molar Al/P = 1, usando hidróxido amónico, que se añade lentamente, hasta alcanzar un pH final entre 6 y 7.

El gel así obtenido se deja en reposo 24 horas, y se filtra a vacío, lavándolo varias veces con 2-propanol. Una vez filtrado, el sólido es secado a

temperatura ambiente, durante varios días, y se mantiene adicionalmente, en estufa a 120 °C, entre 7 y 24 horas.

Posteriormente, el sólido es calcinado, en aire, durante 3-4 horas, y, finalmente, tamizado para obtener un tamaño de partícula inferior a 0.149 milímetros.



Figura A.1. Esquema de los pasos seguidos para la síntesis del fosfato de aluminio.

A.1.2. ZEOLITAS

Las zeolitas empleadas en la presente Tesis Doctoral, son comerciales de la casa Zeolyst. El único tratamiento previo a su empleo, fue una calcinación en aire a 600 °C para su activación. Dos de las zeolitas empleadas son del tipo HZSM-5, con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, y la otra zeolita es del tipo HY.

A.1.3. MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS BASADOS EN SÍLICE

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos basados en sílice empleados en el trabajo “*Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas*” fueron sintetizados por el Grupo de Investigación FQM-346, del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba. A continuación, se describe un resumen de la síntesis de estos materiales [1].

Los materiales se sintetizaron por co-condensación entre el agente disilánico bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro (BTEPTS), el cual presenta un puente tetrasulfuro en su estructura, bien con tetraetiltrióxosilano (TEOS) o bien con 1,4-bis(trietoxisilil)benceno (BTEB). Para ello, se emplean diferentes relaciones molares de los mismos (10:90 y 50:50 de BTEPTS y TEOS o BTEB, respectivamente), usando Brij-76 como agente director de la estructura. Brevemente, 6 gramos de Brij-76 se añaden a una disolución de HCl 37% en peso (19.6 mL) en H_2O (279 mL). La mezcla resultante se agita a 50 °C durante 24 h y, a continuación, se añade BTEPTS y TEOS o BTEB, siendo la relación molar Si/Brij-76/HCl/ H_2O de 1:0.10:2.85:186.1. Tras agitar la mezcla durante 24 horas, a la misma temperatura, se aumenta la temperatura de la mezcla a 90 °C y se deja, de nuevo, 24 h. Después, el sólido se filtra y se seca. El surfactante o agente director es eliminado por calefacción a reflujo con una disolución de

HCl con EtOH (1 mL de HCl en 50 mL de etanol por cada gramo de material) durante 12 h. Finalmente, el sólido se filtra y se lava con EtOH, y el proceso se repite tres veces, tras lo cual, el sólido es secado a 100 °C y a vacío.

Para la oxidación de los puentes tetrasulfuro a grupos ácido sulfónico, se siguió el siguiente procedimiento. 0.3 gramos de material se agitan con 10 mL de agua oxigenada 30% a 50 °C durante 3 h. Tras este proceso, el sólido se filtra y se lava con 25 mL de H₂SO₄ 1.2 M. A continuación, el sólido se lava repetidamente con agua destilada hasta que el pH del agua, tras el lavado, es neutro, indicativo de que el H₂SO₄ que pudiera haber quedado en el material ha sido definitivamente eliminado. Finalmente, los materiales se secan a 100 °C y a vacío.

A.1.4. MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS AMORFOS BASADOS EN SÍLICE Y FOSFATO DE ALUMINIO CON GRUPOS SULFÓNICO EN LA ESTRUCTURA.

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos amorfos basados en sílice y fosfato de aluminio con grupos sulfónico en su estructura, fueron sintetizados mediante un método sol-gel, cuyo procedimiento se muestra en la Figura A.2.

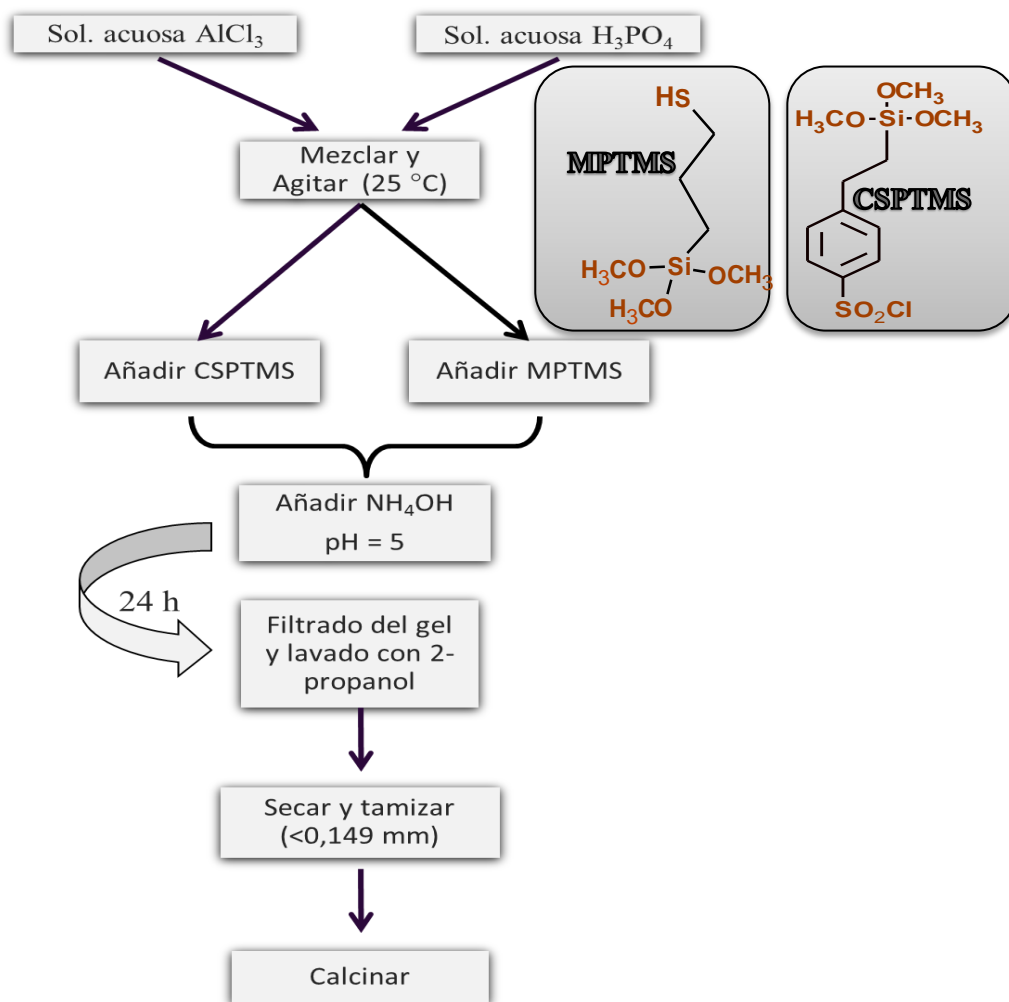


Figura A.2. Esquema de los pasos seguidos para la síntesis de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos basados en sílice y fosfato de aluminio.

Para la síntesis de dichos materiales, se parte de una solución acuosa de tricloruro de aluminio y de una disolución de ácido ortofosfórico al 85% en peso, ajustando las cantidades iniciales para conseguir una relación molar Al/P = 1. La disolución se mantiene durante un tiempo determinado con agitación continua a temperatura ambiente y a continuación se añade el MPTMS o el CSPTMS. Después de 20 minutos, se adiciona poco a poco hidróxido amónico (NH₄OH) al 25% hasta alcanzar un pH ≈ 5. El gel obtenido se deja reposar 24 horas y posteriormente se filtra y lava varias veces con 2-propanol. Una vez filtrado el sólido, se deja secar a temperatura ambiente y a continuación se introduce en una estufa a 120 °C para, posteriormente, calcinarlo en atmósfera de aire.

En el caso del sólido obtenido a partir de 2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilano “CSPTMS”, la temperatura de calcinación es de 250 °C, durante cuatro horas, mientras que cuando se emplea mercaptopropiltrimetoxisilano “MPTMS”, la temperatura de calcinación es de 210 °C. Para la transformación de los grupos tiol a sulfónico (SH → SO₃H), se lleva a cabo la oxidación del material con H₂O₂. Para ello, 0.6 g del material se trata con 20 mL de H₂O₂ bajo agitación continua. Se evaluó la influencia que sobre este proceso de oxidación tiene la temperatura (temperatura ambiente y 50 °C) el tipo de calefacción (convencional y por microondas) así como el tiempo de reacción (3 y 24h).

Finalmente, todos los sólidos utilizados se tamizan para obtener un tamaño de partícula inferior a 0.149 mm y evitar así problemas de difusión externa.

A.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

El objetivo de este Capítulo es describir las técnicas empleadas en la caracterización, textural y estructural de los diferentes sistemas catalíticos.

Las técnicas empleadas han sido:

- Composición química
 - Espectroscopía de Masas con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo “ICP-MS”
 - Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X “XPS”

- Propiedades texturales, mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno

- Caracterización Estructural
 - Difracción de Rayos X “DRX”
 - Análisis Termogravimétrico “ATG”

- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X “XPS”
 - Espectroscopía Raman
 - Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ángulo mágico “MAS-NMR”
-
- Propiedades Ácido-Base
 - Termodesorción Programada de Piridina
 - Espectroscopía infrarroja de Reflexión Difusa por Transformada de Fourier de Piridina “DRIFT-Pi”
 - Reacción Modelo de 2-Propanol
 - Valoración ácida

A.2.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA

A.2.1.1. Espectroscopía de Masas con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo “ICP-MS”

La Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo o acoplado inductivamente es conocida como Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry “ICP-MS”. Esta técnica de análisis inorgánico elemental e isotópico se ha desarrollado hasta convertirse en una de las técnicas más importantes en las últimas dos décadas para distintas aplicaciones en áreas como: química, biología, física de materiales, medioambiente y geoquímica [2-4]. Esto se debe principalmente a su capacidad de discriminar isótopos y a sus bajos límites de detección, que pueden llegar a ser inferiores a los 10^{-6} mg/L. Por esta técnica pueden determinarse y cuantificarse la mayoría de los elementos de la tabla periódica (a excepción de H, C, N, O, F y los gases nobles) en un rango dinámico lineal de 8 órdenes de magnitud (ppt: ng/L –

ppm: mg/L), lo que la hace ideal para el análisis de elementos traza. Además, dicha técnica presenta un alto grado de selectividad y una buena precisión y exactitud.

Metodología experimental

El análisis elemental de los sólidos sintetizados (Al, P y Si) se ha llevado a cabo por el personal del Servicio Central para el Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba, utilizando un plasma de acoplamiento inductivo acoplado a un espectrómetro de masas (ICP-MS), concretamente, con un equipo Perkin-Elmer SCIEX Elan DRC-e.

Para el análisis de los sólidos, se pesan 25 mg de cada uno de ellos y, a continuación, se someten a una digestión ácida empleando 1 mL de cada uno de los siguientes ácidos: fluorhídrico, sulfúrico y clorhídrico. Tras 24 h, se diluyen hasta un volumen de 100 mL en matraces aforados. Para la calibración se utilizan estándares de espectroscopia atómica PE PurePlus (Perkin-Elmer). El análisis cuantitativo se ha realizado mediante las correspondientes rectas de calibrado. El porcentaje final calculado para cada elemento analizado, corresponde a la media aritmética de tres mediciones, siendo el error estimado en la medida de cada elemento inferior al 8%.

A.2.1.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X “XPS”

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica de caracterización superficial que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, sobre la composición elemental de la materia, en particular de superficies de sólidos y de las especies químicas en superficie de todos los elementos presentes, excepto H y He, con una capacidad de penetración de unos

10-12 nm (100-120 Å), lo que la hace una técnica superficial extremadamente sensible. También proporciona, a menudo, información estructural y el grado de oxidación de los elementos que están siendo examinados.

El espectro XPS, así pues, puede también proporcionar información sobre el entorno químico de los elementos analizados así como su estado de oxidación. El entorno químico de los átomos afecta a la fortaleza con la que los electrones están enlazados. Los átomos asociados con diferentes entornos químicos producen señales con pequeñas diferencias en las energías de enlace, las cuales se deben al grado de fortaleza del enlace químico. Los distintos estados químicos con energías similares pueden ser deconvolucionados usando programas de ajuste de picos para dar el porcentaje de composición de cada estado.

La utilización de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para análisis químico fue introducida por Siegbahn [5], a la que denominó espectroscopia de electrones para análisis químico “ESCA” para diferenciarla de los otros dos tipos de espectroscopias de electrones.

La técnica consiste en hacer incidir una radiación de rayos X sobre la muestra. Parte de la energía inicial se invierte en liberar electrones y darles la suficiente energía cinética para expulsarlos de los átomos, que quedan parcialmente ionizados. Este proceso se denomina efecto fotoelectrónico. El átomo excitado vuelve a su estado fundamental cuando los electrones de las capas superiores pasan a ocupar los huecos de las capas más internas.

Para analizar el efecto fotoelectrónico cuantitativamente es necesario plantear la siguiente ecuación:

$$EB = h\nu - KE \qquad \text{(Ecuación A. 1)}$$

dónde: EB es la energía de enlace del electrón en el átomo; h energía de la fuente de rayos X; KE es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del “XPS”.

Metodología experimental

Para el análisis de las muestras, es necesario la realización de pastillas con los sólidos a analizar. Una vez realizada la pastilla, ésta se deposita en un portamuestras empleando una cinta adhesiva de doble cara, manteniéndose en cámara de vacío. La presión residual en la cámara de análisis es de 5×10^{-9} Pa. Posteriormente, los sólidos son analizados a temperatura ambiente en un equipo SPECS Phoibos HAS 3500 150 MCD, equipado con un analizador de electrones semiesférico y una fuente de radiación de rayos X (XR-50, SPECS) empleando como fuente la línea $K\alpha$ del Mg ($h\nu = 1253.6\text{eV}$, $1\text{eV} = 1.603 \cdot 10^{-19}\text{J}$) que funciona en modo “stop and go” para reducir posibles daños debidos a la irradiación de la muestra. Dichas medidas se han llevado a cabo con el objeto de conocer el estado de oxidación del azufre presente en las muestras. Para ello, las energías de enlace son normalizadas con respecto a la posición del Si 2p a 103.4 eV, el cuál es empleado como referencia. Las deconvoluciones de los diferentes núcleos se han llevado a cabo mediante el empleo de un programa informático Casa XPS y se ajustan a perfiles simétricos de tipo Gausiano-Lorentziano 70:30 y línea de base tipo Shirley.

A.2.2. PROPIEDADES TEXTURALES

Las propiedades texturales han sido determinadas mediante la adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. La adsorción es un fenómeno superficial por el que un líquido o un gas (adsorbato) se acumula en la

superficie de un sólido (adsorbente). Dependiendo de la interacción adsorbato-adsorbente, ésta puede ser clasificada como fisisorción o quimisorción. En la fisisorción la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química, mientras que en la quimisorción, la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta.

La fisisorción de gases es una técnica muy utilizada en la caracterización de sólidos, ya que, informa acerca de las características texturales de la superficie externa e interna de los materiales. Es usual caracterizar la estructura porosa de los sólidos, con independencia de su composición química, por los siguientes parámetros:

- a) Superficie específica o área superficial, S_{BET} (m^2/g) ➔ Extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.
- b) Volumen acumulado de poros, V_p (cm^3/g) ➔ Volumen total de poros por gramo de adsorbente.
- c) Diámetro medio de poro, d_p (Å).
- d) Distribución del tamaño de los poros, definida como la derivada del volumen acumulado de poro respecto al diámetro de poro ➔ Función de distribución $dV_p/dD_p = f(D_p)$.

Los valores para estos parámetros se obtienen, principalmente, de las medidas de adsorción y desorción de gases. Los adsorbatos empleados son, principalmente, nitrógeno, así como argón y otros gases inertes e hidrocarburos. El resultado es una isoterma de adsorción-desorción, la cual muestra la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la presión relativa P/P_0 en el intervalo $0 < P/P_0 < 1$ (P = presión de vapor de

equilibrio del adsorbato, P_0 = presión de vapor del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada.

El estudio experimental de la adsorción de numerosos gases sobre los más variados tipos de sólidos revela que las isothermas de adsorción pueden responder, en general, a cinco tipos diferentes de acuerdo a la clasificación de Brunauer, Deming y Teller (BDDT) [6], a esta clasificación fue añadida la isoterma Tipo VI, Figura A.3.

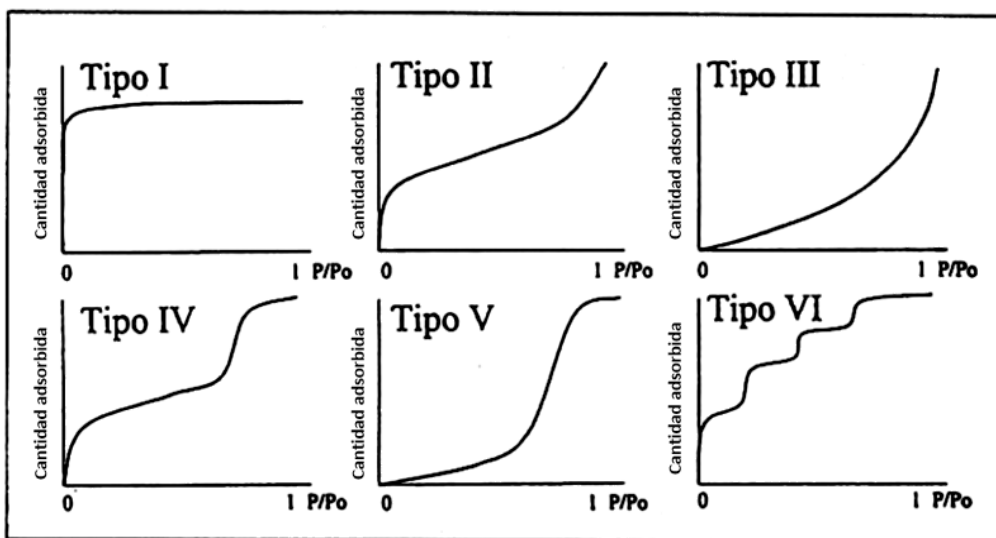


Figura A.3. Tipos de isothermas según la clasificación BDDT [6].

A continuación se resumen las características de cada una de las isothermas:

- Tipo I: o Langmuir tiene valor asintótico asociado a la monocapa, es característica de sólidos microporosos con un área superficial pequeña.
- Tipo II: o isoterma en forma de “S”, es muy común en sólidos no porosos o materiales macroporosos y representa una adsorción en monocapa-multicapa sin

restricción. El punto de inflexión corresponde con el recubrimiento total de la monocapa y el comienzo de la adsorción en multicapa.

- Tipo III: es típica de sistemas en los que las fuerzas de adsorción son relativamente débiles, son poco frecuentes.

- Tipo IV: aparece en sólidos mesoporosos, a bajos valores de P/P_0 es similar al *tipo II*, pero para valores más altos la adsorción se incrementa teniendo lugar la condensación capilar de los poros del sólido. Generalmente, presentan ciclo de histéresis asociado a esta condensación.

- Tipo V: es semejante al tipo III, diferenciándose en que la condensación capilar en los poros tiene lugar a mayores valores de P/P_0 .

- Tipo VI: representa la adsorción en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. En el caso más sencillo la altura de cada etapa permanece constante para dos o tres capa adsorbidas.

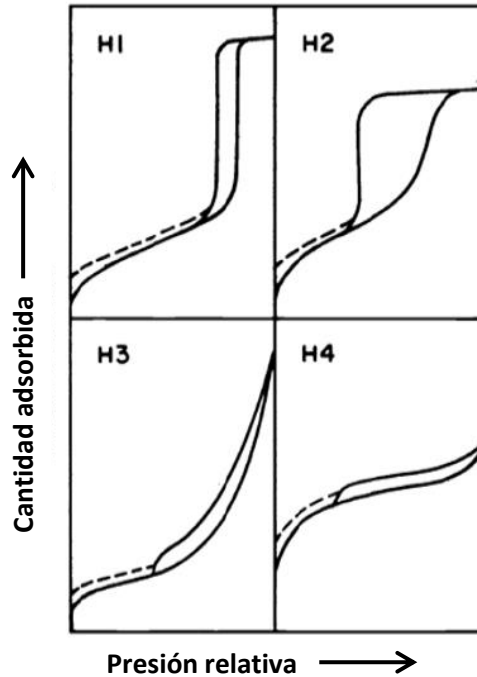


Figura A.4. Tipos de ciclos de histéresis

La mayoría de las isothermas de materiales porosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas en cuatro tipos, según la clasificación de la IUPAC (Figura A.4). Las isothermas tipo H1, H2 y H3 fueron propuestas por primera vez por de Boer [7] como isothermas tipo A, E y B respectivamente. Cada una de estas isothermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas:

- Histéresis H1: muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales. Este tipo de histéresis se encuentra en materiales formados de aglomerados (reunión de partículas unidas con rigidez) o agregados de partículas esféricas ordenadas de una manera uniforme. Más recientemente, se ha comprobado que este tipo de histéresis es también característico de materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad del tamaño de poro. De

ahí, que la forma de la histéresis H1 generalmente indique su relativamente alta uniformidad de tamaño de poro y su conectividad superficial.

- Histéresis H2: tiene una forma triangular y una rama de desorción completamente vertical. Tal comportamiento se observó para óxidos inorgánicos porosos y fue atribuido a los efectos de conectividad porosa, los cuales se consideran el resultado de la presencia de poros con bocas estrechas (“ink-bottle pores”). Además, este tipo H2 se observó en materiales con poros dispuestos como canales.

- Histéresis H3: no se estabiliza a presiones relativas próximas a la presión de saturación y se asocia a materiales que forman agregados de partículas planas (“platelike”), con sus poros en forma de platos.

- Histéresis H4: se caracteriza por mostrar las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales. Se asocia a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.

La forma de las isothermas nos puede dar alguna indicación sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como la superficie específica, el volumen de poro, la distribución de tamaños de poro, etc [8]. Entre ellos, se puede destacar el método propuesto por Brunauer, Emmet y Teller “BET” para la obtención de la superficie específica y los métodos *t-plot*, el desarrollado por Barrer, Joyner y Halenda “BJH” y la Teoría de Densidad Funcional “DFT” para la obtención del volumen y distribución de los tamaños de poro. El método BJH se ha empleado para los sólidos mesoporosos aquí estudiados, mientras que los métodos *t-plot* y DFT se han empleado para los sólidos microporosos. Dichos métodos se resumen brevemente a continuación:

- Método BET, sigue siendo el más utilizado para la determinación de áreas superficiales y volúmenes de monocapa. La idea central consiste en que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa (y, por lo tanto, el número de moléculas que forman la monocapa) y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. Para calcular la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa, n_a , se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_a C} + \frac{C - 1}{n_a C} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ecuación A. 2})$$

dónde el término C es una constante que está relacionada con el calor de adsorción de la primera monocapa. De la representación de $P/n(P_0 - P)$ frente a la presión relativa obtenemos $1/n_a C$ como ordenada en el origen y $(C - 1)/n_a C$ como pendiente. A partir de estos valores se puede calcular C y n_a .

- Método BJH, es el más utilizado para el cálculo del volumen y distribución de tamaño de mesoporos. Dicho método se desarrolla basándose en la ecuación de Kelvin (Ecuación I.2.1) y teniendo en cuenta los fenómenos de condensación capilar. La condensación capilar en mesoporos comienza a presiones relativas superiores a 0.4. Un aumento de la presión relativa provoca un aumento en el grosor de la capa de gas adsorbida.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma\omega_m \cos\theta}{RT r_c}\right) \quad (\text{Ecuación A. 3})$$

dónde r_c es el radio para poros cilíndricos o la distancia entre láminas para los de tipo rendija, γ es la tensión superficial, ω_m es el volumen molar y θ

el ángulo de contacto. El método da valores de volumen de poro frente a tamaño de poro.

- Método *t-plot*, desarrollado por DeBoer y col. [9], está basado en la observación de que, para una serie de sólidos macroporosos, el volumen adsorbido por unidad de superficie (es decir, el espesor estadístico, t , de la capa adsorbida) frente a la presión sigue una curva independiente del sólido. Por lo tanto, representando el volumen adsorbido, V_{ads} , en un material con meso y/o macroporos frente a t , se obtiene una línea recta que pasa por el origen [10]. La pendiente m es directamente proporcional al área superficial A_s . Si hay microporos en la muestra [10-12], mientras se llenan progresivamente, la adsorción en la superficie disminuye, y por tanto, decrece la pendiente de la curva- t hasta que cuando ya están todos los microporos llenos, aparece una línea recta con la pendiente correspondiente a la superficie externa. Si el sólido contiene mesoporos, se observa una desviación de la linealidad hacia arriba debido a la condensación capilar. Tras el llenado completo de los mesoporos, aparece una línea recta con una pendiente que corresponde al área superficial. La intercepción de esta línea con el eje de ordenadas da los mesoporos presentes en la muestra. Esta técnica permite también el cálculo del volumen de micro o macroporos de los sólidos. Para dicho cálculo es necesario conocer la densidad del gas que se está empleando como adsorbato dentro de los poros. Hoy en día, el método *t-plot* es el mejor para el cálculo del volumen de microporos, si bien no da una información totalmente precisa del área de microporos.

- Método de la teoría de densidad funcional (DFT), fue empleado por primera vez por Seaton y colaboradores [13], y es el modelo que más se acerca al cálculo del volumen y distribución de tamaños de microporo. El modelo teórico no está limitado por el tamaño de poro, por lo que en la práctica puede

ser utilizado desde los ultramicroporos hasta los macroporos, siendo la limitación inferior el tamaño de la molécula que actúa como adsorbato, y la limitación superior viene dada por la dificultad que presenta el llevar a cabo las medidas cerca del nivel de saturación. Este método ha adquirido una relevancia importante en los últimos años, sobre todo en el análisis de materiales microporosos, carbones, zeolitas, etc [14].

Metodología experimental

Las propiedades texturales de los sólidos se han determinado a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C), en un analizador de superficies Micromeritics ASAP 2000 y ASAP 2010. Para ello, se introduce una cantidad conocida de N₂ en un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio en cada punto. Previo al ensayo de adsorción, todos los sólidos se someten a un proceso de desgasificación a 120 °C durante al menos 12 h, para asegurar que la superficie de los materiales esté exenta de gases adsorbidos. El peso de muestra utilizado para las medidas ha oscilado entre 0.1 y 0.2 g.

La superficie específica se ha obtenido mediante el método BET, en el intervalo de presiones $0.05 < P/P_0 < 0.3$, suponiendo que la molécula de nitrógeno ocupa un área de 0.162 nm². Para la distribución del tamaño de poro, se han empleado los métodos DFT en el caso de los sólidos microporosos y el método BJH para los sólidos mesoporosos, asumiendo un modelo de poro

cilíndrico [15], utilizando la rama de adsorción de la isoterma. Además, se ha empleado el método t-plot para el cálculo del volumen de micro y mesoporos de los sólidos empleados.

A.2.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

A.2.3.1. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X “DRX” se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. Al incidir en el material, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en su trayectoria. Sin embargo, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X (Figura A.5), que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la ecuación de Bragg (Ecuación A.4). Ésta indica la relación entre el espaciado entre dos planos (d), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractados (θ), siendo n un número entero que indica el orden de la reflexión.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Ecuación A.4})$$

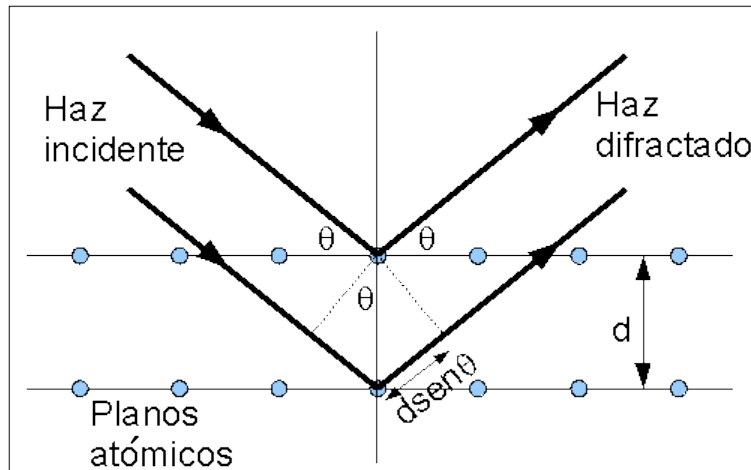


Figura A.5. Esquema de difracción de rayos X en planos cristalográficos

Esta técnica de caracterización se usa para conocer la cristalinidad de los materiales de partida, determinar las fases presentes en los sólidos preparados así como los cambios que pueden experimentar con los tratamientos.

Metodología experimental

Los difractogramas de rayos X han sido obtenidos en un difractómetro Siemens D-5000 provisto de un goniómetro y de un registro de datos automatizado DACO-MP. La radiación utilizada es la línea K_{α} del Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). El difractómetro emplea un filtro de Ni y un monocromador de grafito. El voltaje usado es de 40 kV y la intensidad de 30 mA. La velocidad del goniómetro es de $2^{\circ}/\text{min}$ y el barrido desde 5° a 75° (expresado en valores de 2θ). El sólido pulverizado se coloca sobre un portamuestras de forma que la superficie expuesta a la radiación sea lo más plana y uniforme posible.

A.2.3.2. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial

El análisis termogravimétrico “TGA” consiste en el control de la masa de una muestra en función del tiempo, o de la temperatura, mientras es sometida a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. El programa de temperatura puede consistir en mantener la temperatura constante (isotermo), calentar a velocidad constante, enfriar o cualquier combinación de ellos. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más utilizados son N₂, aire, Ar y CO₂. Una característica fundamental del TGA es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de masa, tales como descomposición, sublimación, reducción o absorción, mientras que no permite estudiar procesos como fusión, transiciones de fase, etc.

Por otro lado, el análisis térmico diferencial “DTA” es la técnica de análisis térmico más empleada. La diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia se registra mientras ambos son sometidos al mismo programa de calefacción. Algunos de los procesos antes referidos son exotérmicos, ocurren con desprendimiento de calor, y otros son endotérmicos, ocurren con absorción de calor. En la gráfica de “DTA” se considera exotérmico un pico orientado en el sentido positivo del eje de flujo de calor y endotérmico al contrario, lo que permite identificar su naturaleza de forma muy sencilla, aunque no así la asignación a un determinado proceso.

Utilizando un programa de temperatura adecuado es posible obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición y estructura de las fases de un determinado sistema catalítico. Los materiales se ven afectados por el aumento de la temperatura de distinta manera, produciéndose cambios en

muchas de sus propiedades. Estas técnicas pueden aplicarse prácticamente a cualquier sustancia.

Los instrumentos comerciales actuales empleados en termogravimetría constan de cuatro partes: una balanza analítica de alta precisión, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. El sistema de purga permite, además, cambiar el gas de purga. El horno debe de constar de un buen sistema de aislamiento y el sistema debe permitir la purga del horno para prevenir la oxidación de la muestra.

Metodología experimental

Los análisis termogravimétrico y termodiferencial se han realizado en una electrobalanza Setaram Setsys 12, previamente calibrada, con platino como material de referencia, y que consta de un termopar de Pt / Pt-Rh (10%).

Las muestras se introducen en polvo, con pesos entre 15 y 20 mg, en un portamuestras de platino y se calientan en flujo de aire sintético (40 mL/min) desde 30 °C hasta 1000 °C con una rampa de 10°/min. Antes de realizar las medidas se realiza un ensayo en blanco con el portamuestras vacío, que se considera la línea de base, la cual es restada en todos los análisis.

A.2.3.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Ángulo Mágico

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear “NMR” es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se puede emplear con fines cuantitativos y en estudios cinéticos y termodinámicos.

El fundamento de esta técnica se basa en el hecho de que algunos tipos de átomos, aquellos que poseen espín nuclear distinto de cero, al someterlos a un campo magnético externo presentan diferentes estados energéticos. Así pues, si se irradia la muestra con una frecuencia adecuada que proporcione la diferencia de energía existente entre dos estados, se produce la resonancia, que se manifiesta con una absorción. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula dónde se encuentran estos. Se prefieren los núcleos de número cuántico de espín nuclear igual a $1/2$, ya que carecen de un momento cuadrupolar eléctrico que produce un ensanchamiento de las señales de NMR.

Los núcleos más importantes en química orgánica son: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F y ^{15}N . Otros núcleos importantes: ^7Li , ^{11}B , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{77}Se , ^{117}Sn , ^{195}Pt , ^{199}Hg , ^{203}Tl , ^{205}Tl , ^{207}Pb . Sin embargo, los núcleos como el ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S , con número másico y atómico par, no dan señal en “NMR” ya que presentan un momento magnético igual a cero

Metodología experimental

Los espectros NMR de ^{31}P , de ^{27}Al y de polarización cruzada ^1H - ^{29}Si se han realizado a temperatura ambiente, con un espectrómetro multinuclear BRUKER AVANCE 400WB, con transformada de Fourier y campo Magnético externo de 9.4 T. La técnica “MAS” (Magic Angle Spinning) se ha llevado a cabo con rotores de dióxido de circonio que son girados, alrededor del ángulo mágico con una frecuencia de 12 kHz. La cantidad de muestra colocada en el rotor es de unos 200 mg con un volumen aproximado de 0.35 cm^3 . Se han realizado ensayos en blanco con el rotor para comprobar su contribución a los espectros, que en todos los casos fue nula.

Los espectros de ^{31}P se han realizado con un pulso de excitación de 2.6 μs y tiempo de reciclaje de 6 s, mientras que los de ^{27}Al lo fueron con un pulso de 2 μs y un tiempo de reciclaje de 0.3 s. Como referencia externa estándar, para el desplazamiento químico del fósforo y el aluminio se han utilizado disoluciones acuosas de H_3PO_4 y $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, respectivamente.

Los datos fueron procesados mediante transformadas de Fourier, usando correcciones de fase y línea de base usando un procesador de datos Dmfit2015test NMR.

A.2.4. PROPIEDADES ÁCIDO-BASE

A.2.4.1. Termodesorción Programada de Piridina “TPD-Pi”

La termodesorción programada “TPD” consiste en la adsorción de un gas sobre una muestra sólida a una temperatura dada hasta lograr la saturación de la superficie del sólido, seguida de una desorción del gas mediante el aumento controlado de la temperatura. Durante la etapa de desorción, se mide la evolución del gas desorbido en función del tiempo o de la temperatura, empleando un detector adecuado, como por ejemplo un FID (detector de ionización de llama), un espectrómetro de masas, o un TCD (detector de conductividad térmica). La señal obtenida como consecuencia de la respuesta del detector ante los cambios en la concentración del gas que se desorbe de la superficie del sólido por el aumento controlado de la temperatura, representada gráficamente frente a la temperatura o frente al tiempo, se corresponde con una curva de desorción, cuyo perfil es de tipo gaussiano asimétrico, ya que la probabilidad de que una molécula se desorba de la superficie de un sólido, a una determinada temperatura, está gobernada por la estadística de Boltzmann. Estos perfiles de desorción poseen un pico máximo de intensidad, la

temperatura a la cual se obtiene este máximo se corresponde con la temperatura a la que la desorción del gas, adsorbido sobre la superficie del sólido, es máxima. La temperatura de desorción nos permitirá caracterizar la fortaleza de los centros presentes en la superficie de los sólidos.

Mediante esta técnica y dependiendo del tipo de catalizador, se pueden analizar distintas propiedades del sólido variando el adsorbato, lo que permite caracterizar distintos tipos de centros activos superficiales. Así, para medir centros básicos, se utiliza una molécula de carácter ácido como la de dióxido de carbono (CO_2) como adsorbato, mientras que para determinar centros ácidos, se utilizan moléculas con carácter básico como la de amoníaco (NH_3) o la de piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) [16].

En esta Tesis Doctoral, se ha empleado la técnica de desorción de piridina a temperatura programada (TPD-Pi) para determinar la densidad y fortaleza de los centros ácidos presentes en los sólidos catalíticos.

Las interacciones o enlaces que se forman entre los distintos tipos de dichos centros ácidos (Brönsted y Lewis) de la superficie del catalizador, y la piridina, aparecen representadas de forma esquemática en la Figura A.6.

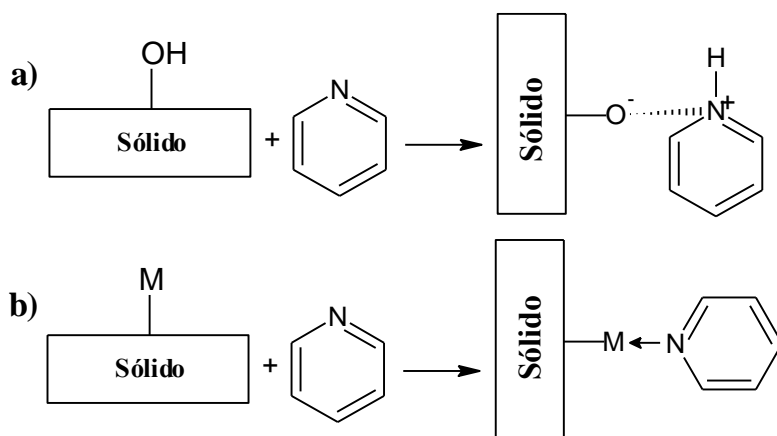


Figura A.6. Representación esquemática de las interacciones de la piridina quimisorbida sobre los centros ácidos de a) Brønsted y b) Lewis de la superficie de los sólidos.

Esta técnica permite medir la acidez total del catalizador, ya que no distingue entre centros ácidos de Brønsted y de Lewis. Además, el proceso de desorción puede enmascarse o alterarse por las siguientes circunstancias:

- Fenómenos de difusión.
- Superficie heterogénea del catalizador con una distribución de energías de adsorción.
- Re-adsorción del gas desorbido.

Metodología experimental

Los perfiles de TPD-Pi de los sólidos se han llevado a cabo en un aparato de la empresa PIK Eng&Tech equipado con un TCD. La Figura A.7 muestra una fotografía del aparato.

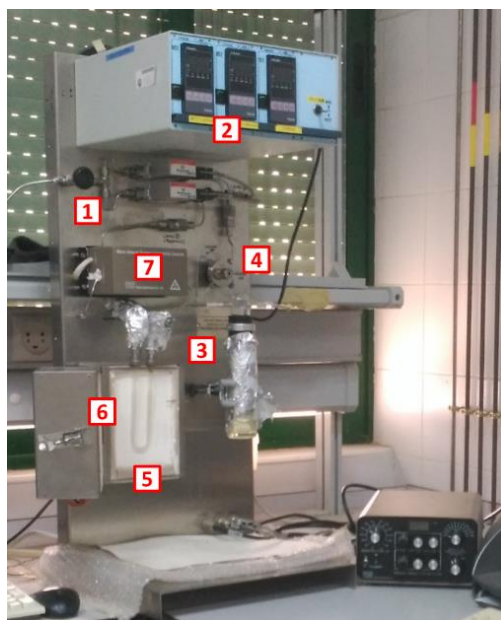


Figura A.7. Fotografía del dispositivo experimental empleado para llevar a cabo los perfiles “TPD”. (1. Gas portador; 2. Control de flujo; 3. Bucle de inyección; 4. Válvula de 6 vías; 5. Portamuestras; 6. Horno; 7. Detector “TCD”).

Para llevar a cabo el análisis se han introducido 30 mg de sólido en un tubo de cuarzo en forma de U. La temperatura de la muestra se controla mediante un termopar tipo K introducido en el lecho del sólido. Previa a la desorción de la piridina se efectúa un pretratamiento, para eliminar el agua fisisorbida, consistente en someter a la muestra, bajo un flujo de helio, a una rampa de temperatura desde la temperatura ambiente hasta 400 o 500 °C, según el tipo de sólido, con una rampa de 20°/min. A continuación, tras estabilizar la temperatura a 50 °C, se satura la muestra con piridina durante 30 min. Tras este tiempo se elimina la piridina fisisorbida manteniendo la temperatura de la muestra a 50 °C durante 60 min. A continuación, se mide la acidez en el

intervalo entre 50 °C y T-50 °C, siendo T la temperatura de calcinación. La rampa de calentamiento es de 10°/min.

El análisis cuantitativo se ha llevado a cabo utilizando una recta de calibrado obtenida por la inyección de muestras con diferente concentración de piridina. La acidez total del catalizador se representa como la cantidad total de piridina desorbida por gramo de sólido y la densidad de centros ácidos se obtiene al dividir este valor entre el área específica de cada catalizador [17].

A.2.4.2. Espectroscopía Infrarroja de Reflexión Difusa por Transformadas de Fourier de Piridina

En el apartado anterior se ha hablado de la utilidad de la medida de la desorción de piridina, previamente adsorbida en un sólido. Sin embargo, los perfiles obtenidos por la técnica de TPD-Pi no permiten diferenciar entre centros ácidos de Lewis y de Brønsted. Por otro lado, la Espectroscopía Infrarroja de Reflexión Difusa por Transformada de Fourier (DRIFT) de piridina, si nos permitirá llevar a cabo esta diferenciación.

La piridina es la base más útil para el estudio por separado de la acidez de Brønsted y Lewis de un sólido, ya que la interacción de la piridina con dichos centros tiene como consecuencia especies químicas que absorben a diferentes frecuencias dando lugar a bandas de absorción en espectroscopia infrarroja que permiten distinguir ambos centros, Figura A.8.

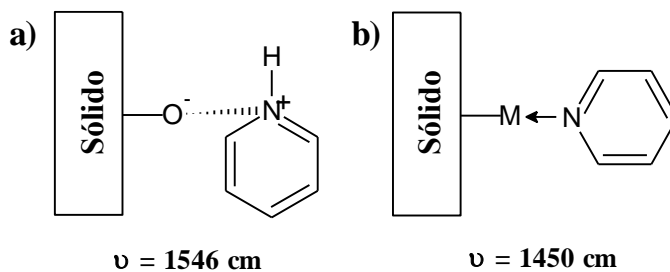


Figura A.8. Interacción de la piridina con diferentes centros ácidos superficiales y frecuencias de absorción infrarroja de centros ácidos de a) Brönsted y b) Lewis.

Metodología experimental

Los espectros infrarrojos de reflexión difusa se han llevado a cabo en un espectrómetro infrarrojo Bomem MB-3000, equipado con una “cámara ambiental” (Spectra Tech), que incluye un dispositivo de reflexión difusa (Spectra Tech Collector). Los espectros se han registrado en un intervalo de número de onda de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ en forma de absorbancia. En todos los casos se han efectuado 256 barridos, que se adicionan por transformadas de Fourier, y con resolución de 8 cm^{-1} . La muestra es purgada con un flujo de nitrógeno durante la medida, asimismo la cámara ambiental permite realizar los espectros controlando la temperatura mediante un termopar. La muestra, cuya superficie debe estar plana, se deposita en un crisol dentro de la cámara ambiental.

Antes del análisis, la muestra es sometida a un tratamiento térmico durante 1.5 h a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, a continuación se mide la referencia a dicha temperatura.

Para la adsorción de piridina sobre los centros ácidos, los sólidos se mantienen en una atmósfera saturada de piridina durante media hora, en una cámara externa al aparato de medida. Posteriormente, los sólidos saturados son

llevados nuevamente a la cámara y se registran los espectros a 50, 150, 200 y 300 °C a dos tiempos diferentes, 30 y 60 min.

A.2.4.3. Reacción Modelo de 2-Propanol

La descomposición del 2-propanol ha sido, y es en la actualidad, ampliamente utilizada como reacción test para la caracterización de centros ácidos, básicos y/o redox de los óxidos metálicos [18-22]. La ventaja principal de emplear 2-propanol sobre otros alcoholes, radica en que los productos obtenidos en su conversión son los correspondientes a la reacción de deshidratación y de deshidrogenación, no teniendo lugar la formación de productos debidos a reacciones secundarias.

Está generalmente aceptado que la deshidratación del 2-propanol produce la formación de propeno, que requiere la presencia de centros ácidos en el sólido, mientras que la formación de propanona requeriría la presencia de centros básicos, o de pares de centros ácido-base o de centros básicos con propiedades redox, Figura A.9. Además, a temperaturas bajas y presión parcial de 2-propanol elevada tendría lugar la formación de diisopropil éter por deshidratación de dos moléculas de 2-propanol, sobre centros ácidos.

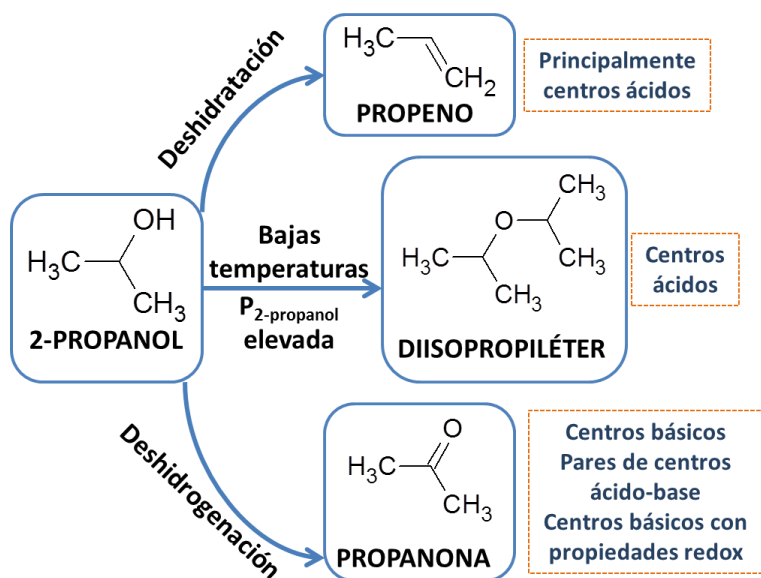


Figura A.9. Productos obtenidos en la descomposición del 2-propanol y centros responsables de la formación de cada uno de ellos.

Tradicionalmente, se ha considerado que la deshidratación que da lugar a una olefina puede proceder a través de los siguientes mecanismos:

a) Mecanismo carbocatiónico, E₁, en el que están implicados los centros ácidos del sólido y que transcurre con la formación del carbocatión más estable.

b) Mecanismo concertado, E₂, que transcurre con la participación de un centro ácido y un centro básico y que conduce al alqueno más sustituido siguiendo la regla de Saytzeff.

c) Mecanismo carbaniónico, E_{1cb}, que requiere la presencia en el catalizador de centros básicos de alta fortaleza.

Nuestro Grupo de Investigación [18, 20, 21, 23] ha puesto de manifiesto en catalizadores tipo AlPO₄ así como en catalizadores soportados de V/Ti-Sep y de V/AlPO₄ que no existe una relación directa entre la formación de propeno y

la densidad de centros ácidos valorados con piridina, por lo que se ha propuesto un mecanismo concertado del tipo E₂ para la formación de propeno, en el que además de los centros ácidos se propone la participación de centros básicos. Por otro lado, sí se encontró relación entre los centros capaces de ser reducidos y la capacidad de deshidrogenar de los sólidos para formar propanona. Por tanto, para formar propanona se admite que sería necesaria la participación de centros básicos con habilidades redox.

Metodología experimental

La conversión del 2-propanol ha sido llevada a cabo en un reactor microcatalítico (4 mm de diámetro interno y 90 mm de longitud) de lecho fijo y flujo continuo, a presión atmosférica. El catalizador (20 mg, <0.149 mm) es sometido a un pretratamiento bajo flujo de N₂ (20 mL/min) durante 30 min a 300 °C. El 2-propanol (99.5%, Panreac) es introducido mediante un perfusor a 0.6 mL/h con un flujo de nitrógeno, gas portador, de 20 mL/min. Las medidas catalíticas son llevadas a cabo a 170, 190, 210 y 230 °C. Los datos finales se obtienen realizando la media de los seis valores obtenidos tras alcanzar el estado estacionario, a los 15 min. Los productos de reacción (propeno, propanona y diisopropil éter), así como el 2-propanol, han sido analizados con un cromatógrafo de gases equipado con un FID, usando una columna capilar (60 m x 0.25 mm x 0.25 μm) DB-WAX (100% polietilenglycol). También, se realizaron pruebas para descartar difusión. Asimismo, el error experimental se ha estimado inferior al 4%.

A.2.4.4. Determinación de la acidez por valoración ácido-base

La valoración ácido-base es una técnica o método de análisis cuantitativo que permite conocer la concentración desconocida de una sustancia presente en una disolución. Es un tipo de valoración basada en una reacción ácido-base o reacción de neutralización entre el analito (la sustancia cuya concentración queremos conocer) y la sustancia valorante. El nombre volumetría, hace referencia a la medida del volumen de las disoluciones empleadas, que nos permite calcular la concentración buscada. En este caso ha sido empleada para determinar la acidez Brönsted que poseen los materiales que presentan grupos sulfónicos en su estructura.

Metodología experimental

Para la determinación de la acidez mediante valoración, se pone en contacto una cantidad conocida de catalizador (~50 mg) con una disolución de NaCl 2M durante 24 horas bajo agitación continua y a temperatura ambiente, con el objetivo de intercambiar los cationes Na^+ de la disolución por los protones del grupo sulfónico (SO_3H). Tras este tiempo, se filtra el catalizador y la disolución se valora empleando NaOH 0.025M y fenolftaleína como indicador. Para el cálculo de la cantidad de centros ácidos se sigue la siguiente fórmula.

$$\text{mmol H}^+/\text{g} = \frac{\text{mL NaOH} \cdot [\text{NaOH}]}{\text{g de catalizador}} \quad (\text{Ecuación A.5})$$

A.3. MONTAJE EXPERIMENTAL DE LOS SISTEMAS DE REACCIÓN EMPLEADOS Y PROTOCOLOS DE ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN OBTENIDOS

A.3.1. MONTAJE EMPLEADO EN LA REACCIÓN DE DESHIDRATACIÓN DE LA GLICERINA PARA OBTENER ACROLEÍNA, EN FASE LÍQUIDA.

El montaje experimental en el que se ha llevado a cabo la reacción de deshidratación de la glicerina en fase líquida, Figura A.10., consiste en un matraz de fondo redondo de 100 mL con un sistema de agitación magnética (1200 rpm) y una manta calefactora, que permite una calefacción uniforme y evita así pérdidas de temperatura. Algunos experimentos han sido llevados a cabo empleando un Dean-Stark como medio colector, sin embargo, finalmente se optó por recoger los productos de la reacción mediante un sistema de destilación, ya que el volumen del Dean-Stark es insuficiente para albergar todo el volumen de productos generado.

La identificación de los productos se ha realizado mediante CG-MS en un equipo VARIAN CP 3800, QUADRUPOLE MS 1200) equipado con una columna capilar Supelcowax 10, 100 % etilenglicol (30.0 m x 0.25 mm x 0.25 μm). La conversión de glicerina se obtuvo a partir del volumen de productos recogido con respecto del volumen inicial de glicerina. El análisis cuantitativo se llevó a cabo mediante CG en un aparato Hewlett Packard 5890 series II, equipado con una columna capilar 1000 % etilenglicol (25 m x 0.25 mm x 0.25 μm). El programa empleado es: 90 °C durante 6 minutos, rampa de 20 °C/min hasta 230 °C y un tiempo total de análisis de 22.5 min.

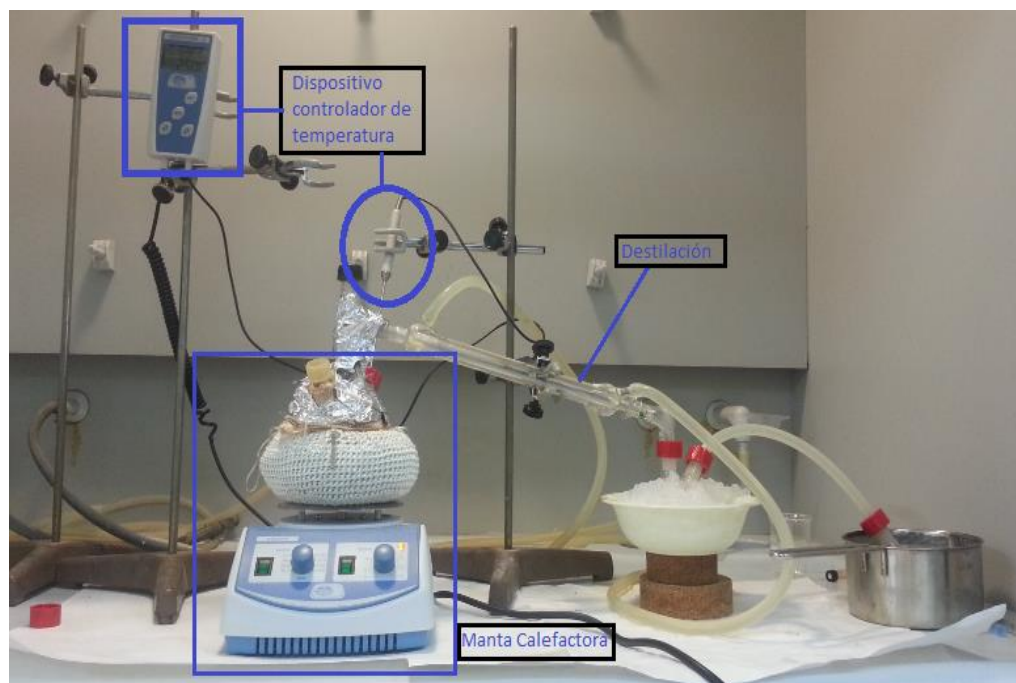


Figura A.10. Montaje experimental empleado en la reacción de deshidratación de glicerina.

A.3.2. MONTAJE EMPLEADO EN LA REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN DE LA GLICERINA CON *TERT*-BUTANOL EN FASE LÍQUIDA.

La reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-Butanol se ha llevado a cabo empleando tanto calefacción convencional como calefacción por microondas.

A.3.2.1. Reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-butanol empleando calefacción convencional.

El montaje experimental de la reacción de eterificación en fase líquida se puede ver en la Figura A.11. Se ha empleado un matraz de fondo redondo de 50 mL bajo agitación magnética (700 rpm) a presión autógena, estando la temperatura controlada mediante un termómetro digital sumergido en un baño de polietilenglicol.

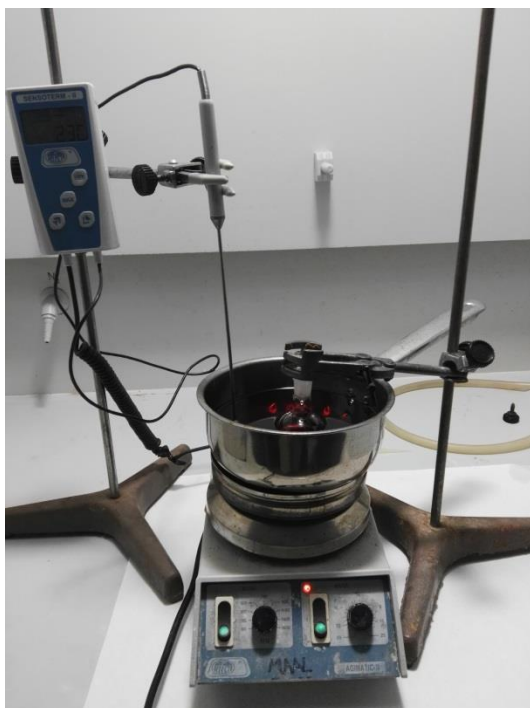


Figura A.11. Montaje experimental empleado en la reacción de eterificación de la glicerina, empleando calefacción convencional.

A.3.2.2. Reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-butanol empleando calefacción por microondas.

Para la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-Butanol se ha empleado un equipo CEM-DISCOVER con control por ordenador, Figura A.12. Los experimentos se han realizado en un recipiente cerrado bajo agitación y a presión autógena, estando la temperatura de reacción controlada mediante un sensor infrarrojo.



Figura A.12. Equipo microondas CEM-DISCOVER

En ambas reacciones, la identificación de los productos se ha realizado por CG-MS en un equipo VARIAN CP 3800, QUADRUPOLE MS 1200 equipado con una columna capilar Supelcowax 10, 100% etilenglicol (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) con ayuda de los datos de caracterización obtenidos por *Jamroz y col.* [24]. La cuantificación de los productos se ha realizado mediante cromatografía de gases en un aparato Hewlett Packard, modelo 5890 Series II, empleando una columna capilar Supelcowax 10, 100% etilenglicol (30 m ×

0,25 mm × 0,25 μm) y un detector FID, utilizando 4-clorotolueno como patrón interno. El programa de análisis empleado es: 60 °C durante 6 min, rampa de 20 °C/min hasta 240 °C y un tiempo total de análisis de 25 min. La conversión de la glicerina (X_G) y la selectividad a los diferentes productos se han determinado mediante las siguientes ecuaciones:

$$X_G (\%) = \frac{\text{mmol de productos TBGs}}{\text{mmol iniciales de G}} \times 100 \quad \text{Ecuación A.6.}$$

$$S_i (\%) = \frac{\text{mmol de compuesto } i}{\text{mmol de productos TBGs}} \times 100 \quad \text{Ecuación A.7.}$$

(TBGs = tert butil éteres de la glicerina; G = glicerina)

La fiabilidad del análisis cuantitativo se ha contrastado aislando los productos de reacción mediante una columna cromatográfica de silica gel, preparada para tal fin, empleando como fase móvil una mezcla 9:1 de hexano: acetato de etilo.

A.4 REFERENCIAS

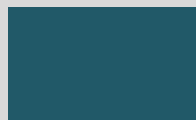
- [1] M.I. López, D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, *ChemCatChem* 5 (2013) 1002-1010.
- [2] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, Ed. McGraw Hill, 5ta Edición, 2001, ISBN 217660172 (1998).
- [3] R. Thomas, *Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*, CRC press, 2013.
- [4] J.-M. Mermet, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Application* (1989).
- [5] K. Siegbahn, *Reviews of Modern Physics* 54 (1982) 709.
- [6] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723-1732.
- [7] J. De Boer, D. Everett, F. Stone, *Butterworths, London* 10 (1958) 68.
- [8] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.
- [9] B.C. Lippens, J. De Boer, *Journal of Catalysis* 4 (1965) 319-323.
- [10] S. Gregg, K. Sing, *New York* (1982) 242-245.

- [11] H. Jeziorowski, H. Knözinger, W. Meye, *J. Col. Inter. Sci.* 50 (1975) 283-295.
- [12] R.S. Mikhail, S. Brunauer, E. Bodor, *J. Col. Inter. Science* 26 (1968) 45-53.
- [13] N. Seaton, J. Walton, *Carbon* 27 (1989) 853-861.
- [14] R.J. Dombrowski, D.R. Hyduke, C.M. Lastoskie, *Langmuir* 16 (2000) 5041-5050.
- [15] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [16] M. Fadoni, L. Lucarelli, "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 120, A. Dabrowski, 1998.
- [17] R. Cvetanović, Y. Amenomiya, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 6 (1972) 21-48.
- [18] F. Blanco-Bonilla, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J. Marinas, F. Bautista, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 416 (2016) 105-116.
- [19] J. Goscińska, M. Ziolek, E. Gibson, M. Daturi, *Catal. Today* 152 (2010) 33-41.
- [20] F. Bautista, J. Campelo, D. Luna, J. Luque, J. Marinas, *Catal. Today* 128 (2007) 183-190.
- [21] F. Bautista, J. Campelo, D. Luna, J. Luque, J. Marinas, *Catal. Today* 112 (2006) 28-32.
- [22] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, M.T. Siles, *Catal. Today* 78 (2003) 269-280.
- [23] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F. Bautista, *Chem. Eng. J.* 282 (2015) 179-186.

[24] M.E. Jamróz, M. Jarosz, J. Witowska-Jarosz, E. Bednarek, W. Tęcza, M.H. Jamróz, J.C. Dobrowolski, J. Kijeński, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 67 (2007) 980-988.

Anexo 2

Publicaciones





Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts



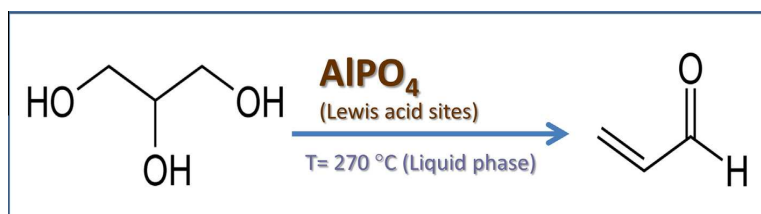
R. Estevez*, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista*

Departamento Química Orgánica, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeIA3, Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba, Spain

HIGHLIGHTS

- Acid sites and porosity of the catalysts are very important in the acrolein formation from glycerol.
- A mesoporous amorphous AlPO_4 obtained by a sol–gel method was the most active in acrolein formation.
- AlPO_4 mainly exhibits Lewis acid sites of medium–weak strength.
- The strongest Bronsted acid sites and microporosity, result in a more rapid deactivation of the zeolites.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Available online 16 March 2015

Keywords:
Amorphous aluminum phosphate
Glycerol dehydration
Acrolein formation
Acid characterization (pyridine-TPD, pyridine-DRIFT)
2-Propanol conversion

ABSTRACT

Research has been carried out on the liquid phase dehydration of glycerol to acrolein on mesoporous amorphous aluminum phosphates obtained by a simple ammonia sol–gel method and calcined at 450 °C and 650 °C as well as on commercial zeolites with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and structures (H-ZSM-5 and HY). The acidity of the solids was evaluated by pyridine adsorption (TPD and DRIFT) and also by the 2-propanol reaction test. The AlPO_4 -650 exhibited the highest yield to acrolein 23% ($3.1 \text{ mmol}_{\text{ACR}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$) at 270 °C and 1 bar pressure. The activity of the solids in the dehydration of glycerol to acrolein was not only affected by their acidity (nature and strength of the acid sites) but also by the volume and diameter of pore.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, oil is the main energetic source in the world, but due to its limited availability, the search for new renewable energies has become essential. To compensate this depletion of fossil resources, the exploitation of biomass is being carried out in the chemical industry, especially in the last two decades.

Biodiesel is an important alternative to reduce our current dependence on fossil fuels. The production of biodiesel is a

relatively simple process that involves the catalytic transesterification of triglycerides with methanol. This process generates glycerol as a main byproduct (10% by weight approximately). As biodiesel production has greatly increased in the last decade, the price of glycerol has decreased. In this sense, intensive research work is being carried out in order to convert this glycerol to valuable chemicals, by reactions such as dehydration, etherification, oxidation, acetalization, etc., mainly on heterogeneous catalysts [1–4].

Acrolein is an intermediate widely used by the chemical industry to produce esters of acrylic acid (acrylates), detergents, medicines, etc. Furthermore, more than 85% of acrylic acid is produced by oxidation of acrolein. Therefore, the production of acrolein from glycerol would favor a new route to produce acrylate monomers using renewable feedstocks [2,3,5]. At present, acrolein is mainly

* Corresponding authors at: Departamento Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba, Spain. Fax: +34 957212066 (F.M. Bautista).

E-mail addresses: rafa_20_15@hotmail.com (R. Estevez), fmbautista@uco.es (F.M. Bautista).

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

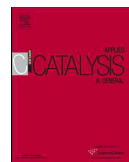
Mar 17, 2017

This Agreement between Rafael Carlos Estevez ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4071320718520
License date	Mar 17, 2017
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Chemical Engineering Journal
Licensed Content Title	Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts
Licensed Content Author	R. Estevez,S. Lopez-Pedrajas,F. Blanco-Bonilla,D. Luna,F.M. Bautista
Licensed Content Date	15 December 2015
Licensed Content Volume	282
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	8
Start Page	179
End Page	186
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	full article
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	Yes
Will you be translating?	No
Order reference number	
Title of your thesis/dissertation	Transformación catalítica de glicerina, subproducto en la obtención de biodiesel, en productos de interés en Química Fina e Industrial.
Expected completion date	Jul 2017
Estimated size (number of pages)	220
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Requestor Location	Rafael Carlos Estevez Dept. Organic Chem. Campus of Rabanales Ctra. Nac IV, Km. 396 Córdoba, Córdoba 14014 Spain Attn: Rafael Carlos Estevez
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Customer VAT ID	ESQ1418001B
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions



Etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas



R. Estevez, M.I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, D. Luna, F.J. Romero-Salguero*, F.M. Bautista*

Department of Organic Chemistry, Nanochemistry and Fine Chemistry Research Institute (IUIQFN), Faculty of Sciences, University of Córdoba, Campus of Rabanales, Marie Curie Building, Ctra. Nal. IV, km 396, 14014 Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 June 2016

Received in revised form 29 July 2016

Accepted 23 August 2016

Available online 24 August 2016

Keywords:

Sulfonated organosilicas

Amberlyst-15

Etherification

Glycerol

tert-Butyl alcohol

ABSTRACT

The etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol has been carried out in the liquid-phase on different sulfonic acid functionalized hybrid silicas obtained by oxidative cleavage of tetrasulfide bridges. These materials exhibited different textural properties and acidities ranging from 0.5 to 2.3 mmol g⁻¹. First of all, different experimental variables, including the reactant ratio and temperature have been tested and all catalysts were assayed under optimal conditions. The best catalytic behavior of the hybrid silicas was obtained on S₅₀TS₅₀O (Y_{h-GTBE} = 28%) at 75 °C and autogenous pressure. In fact, the glycerol conversion obtained on S₅₀TS₅₀O, clearly surpassed that obtained on A-15 (74 and 51%, respectively). The acidity and the hydrophilic character of the sulfonated hybrid silicas solids have been found to be key parameters for their catalytic activity whereas the surface area and porosity do not seem to be advantageous for this reaction. All catalysts were reused and subjected to an extensive characterization.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, biodiesel production has sharply increased to compensate the depletion of fossil resources. Biodiesel is renewable, biodegradable and non-toxic so it has been assumed as a good alternative to diesel fuel. The formation of biodiesel by the transesterification reaction of triglycerides with methanol, produces glycerol as a by-product (10 wt.% of the total biodiesel product). Due to the large surplus of glycerol which has been generated, the price of crude glycerol decreased from 500 US\$/ton in 2001, to 100 US\$/ton in 2011 [1]. This drop in the price of glycerol has resulted in an increase in the production cost of biodiesel. In this sense, several processes which employ glycerol as a raw material are being investigated in order to obtain added-value products [2–7]. One promising option is the catalytic etherification of glycerol to obtain *tert*-butyl glycerol ethers (TBGs), specially di-*tert*-butyl glycerol ethers (DTBGs) and tri-*tert*-butyl glycerol ether (TTBG), the so-called high ethers (h-GTBE). These ethers can be used as excellent diesel and biodiesel additives due to their compatible physicochemical properties such as flash point, viscosity, cetane number,

etc. [8]. These additives can diminish the emission of particulate matter, hydrocarbons, carbon monoxide and unregulated aldehydes in diesel vehicles [9], and act as cold flow improvers in biodiesel, thus reducing its viscosity [10]. However, the mono-*tert*-butyl glycerol ethers (MTBGs) cannot be blended with diesel due to their low solubility. Therefore, it would be highly desirable to shift the reaction toward the formation of high ethers.

Typically, the etherification of glycerol (G) is carried out over acid catalysts employing isobutylene (IB) or *tert*-butyl alcohol (TBA) as reactants. The use of IB has been accomplished by homogeneous catalysts (mainly *p*-toluenesulfonic acid) [11] and heterogeneous catalysts such as strong acid ion-exchange resins, modified mesostructured silicas and zeolites [12–17]. In general, etherification with IB led to higher conversion and selectivity values to h-GTBE than etherification with TBA. However, the use of IB is conditioned by its high cost and non-renewable nature, as well as the need to operate under pressure to keep the IB in the liquid-phase [13]. In fact, mass transfer effects are considered essential in the etherification with IB and consequently the use of a solvent is required [18]. Furthermore, oligomerization of IB has been reported to cause some decrease in ether selectivity, especially when catalysts with a high population of strong acid sites are employed [13,15]. The use of TBA, which is a byproduct of polypropylene production, benefits mass transfer, suppresses IB oligomerization and avoids using organic solvents in reaction mixtures.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: qo2rosaf@uco.es (F.J. Romero-Salguero), qo1baruf@uco.es, fmbautista@uco.es (F.M. Bautista).

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Mar 17, 2017

This Agreement between Rafael Carlos Estevez ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4071320915172
License date	Mar 17, 2017
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Applied Catalysis A: General
Licensed Content Title	Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas
Licensed Content Author	R. Estevez,M.I. López,C. Jiménez-Sanchidrián,D. Luna,F.J. Romero-Salguero,F.M. Bautista
Licensed Content Date	25 September 2016
Licensed Content Volume	526
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	9
Start Page	155
End Page	163
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	full article
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	Yes
Will you be translating?	No
Order reference number	
Title of your thesis/dissertation	Transformación catalítica de glicerina, subproducto en la obtención de biodiesel, en productos de interés en Química Fina e Industrial.
Expected completion date	Jul 2017
Estimated size (number of pages)	220
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Requestor Location	Rafael Carlos Estevez Dept. Organic Chem. Campus of Rabanales Ctra. Nac IV, Km. 396 Córdoba, Córdoba 14014 Spain Attn: Rafael Carlos Estevez
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Customer VAT ID	ESQ1418001B
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	



Research Paper

Microwave-assisted etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates



R. Estevez*, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista*

Departamento Química Orgánica, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeiA3, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 March 2017

Received in revised form 26 April 2017

Accepted 2 May 2017

Available online 2 May 2017

Keywords:

Amorphous organosilica-aluminum phosphate

Microwave

Etherification

Glycerol

Tert-butyl alcohol

ABSTRACT

The synthesis of organosilica-aluminum phosphates by a simple and cheap sol-gel method was carried out with varying amounts of two different silica precursors, 2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane (C) and (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS); and several Al/P molar ratios. The solids were calcined in air, at different temperatures. The etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol was carried out in the liquid-phase under microwave irradiation and also by conventional heating. The incorporation of organosilica in the final solids took place in a 50–60%, as verified by TGA, ICP-MS, XPS and ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR. The highest yield to h-GTBE (21%) was obtained at autogenous pressure, 85 °C and 15 min of reaction time under microwave, on the solid prepared with 10 mmol of C; Al/P = 1.5 and calcined at 250 °C. This material, with a balanced percentage of mesopores and macropores, also exhibited the highest number of acid sites determined by acid-base titration, as well as by results from TGA and by elemental analysis. The acidity and the hydrophilic character of the solids have been found to be key parameters for the catalytic activity, whereas porosity seems to be advantageous for the reusability of the solids, avoiding deactivation.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Over the last two decades, biodiesel has emerged as a competitive alternative to the fossil fuel due to intrinsic advantages such as low toxicity, biodegradability, renewability and biocompatibility. However, the formation of biodiesel generates glycerol as by-product (10 wt.% of the total biodiesel product). The growing trend in the biodiesel production has led to a large surplus of this glycerol and as a consequence a drop in its market value [1]. As the conventional application of glycerol could not cope with the excess production, several processes which employ glycerol to obtain added-value products are being investigated, including hydrogenolysis, dehydration, acetalisation, esterification, etherification and so on [2–5]. Among these different processes, etherification of glycerol to obtain glycerol *tert*-butyl ethers is an interesting alternative. In fact, di-*tert*-butyl glycerol ethers (DTBGs)

and tri-*tert*-butyl glycerol ether (TTBG), the so-called high ethers (h-GTBE), can be employed as excellent diesel and biodiesel additives due to their compatible physicochemical properties such as viscosity, flash point, cetane number, etc., providing a decrease in the emission of particulate matter, carbon oxide and carbonyl compounds in exhaust gases [6]. Furthermore, the low solubility of the mono-*tert*-butyl glycerol ethers (MTBGs) makes their use as fuel additives impossible. Therefore, the reaction must be shifted towards the formation of poly-substituted glycerol ethers.

Generally, the etherification of glycerol (G) is accomplished using isobutylene (IB) or *tert*-butyl alcohol (TBA) as reactants in the presence of acid catalysts. In particular, etherification of G with IB leads to higher yield values to h-GTBE than those obtained with TBA [7,8]. In fact, several papers have been published describing the production of poly-substituted ethers from G over different solid acid catalysts in the presence of IB [9–13]. However, the use of *tert*-butyl alcohol, a byproduct of polypropylene production, benefits mass transfer, suppresses isobutylene oligomerization and avoids using organic solvents in reaction mixtures.

Usually, the best catalytic results in the etherification of G with TBA have been obtained over acid resin catalysts, mainly over Amberlyst 15 (A-15) [7,14,15]. However, this A-15 usually presents

* Corresponding authors at: Departamento Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie E-14014-Córdoba, Spain.

E-mail addresses: rafa.20.15@hotmail.com (R. Estevez), fmbautista@uco.es (F.M. Bautista).

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

May 18, 2017

This Agreement between Rafael Carlos Estevez ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4111810154770
License date	
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Applied Catalysis B: Environmental
Licensed Content Title	Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates
Licensed Content Author	R. Estevez,S. Lopez-Pedrajas,D. Luna,F.M. Bautista
Licensed Content Date	Available online 2 May 2017
Licensed Content Volume	n/a
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	1
Start Page	
End Page	
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	full article
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	Yes
Will you be translating?	No
Order reference number	
Title of your thesis/dissertation	Transformación catalítica de glicerina, subproducto en la obtención de biodiesel, en productos de interés en Química Fina e Industrial.
Expected completion date	Jul 2017
Estimated size (number of pages)	220
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Requestor Location	Rafael Carlos Estevez Dept. Organic Chem. Campus of Rabanales Ctra. Nac IV, Km. 396 Córdoba, Córdoba 14014 Spain Attn: Rafael Carlos Estevez
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Customer VAT ID	ESQ1418001B
Billing Type	Invoice
Billing Address	Rafael Carlos Estevez Dept. Organic Chem. Campus of Rabanales Ctra. Nac IV, Km. 396