



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física Aplicada

**CATALIZADORES SOPORTADOS DE COBRE ACTIVOS Y SELECTIVOS
EN HIDROGENOLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL**

Memoria para aspirar al grado de
DOCTOR

Francisco Manuel Vila Ortiz

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2012



Francisco Manuel Vila Ortiz

**CATALIZADORES SOPORTADOS DE COBRE ACTIVOS Y SELECTIVOS
EN HIDROGENOLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL**

**Memoria para aspirar al grado de
DOCTOR**

Director:

Dr. D. Rafael Mariscal López

Investigador Científico

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Dpto. Química Física Aplicada

Madrid, 2012

Agradecimientos

El presente trabajo de Tesis Doctoral se ha desarrollado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICP-CSIC) dentro del programa de doctorado de Química Física Aplicada interuniversitario con mención de calidad de la Universidad Autónoma de Madrid bajo la dirección del Dr. D. Rafael Mariscal López al que estoy muy agradecido por sus consejos y su paciencia a lo largo de estos años, y por su dedicación y esfuerzo en la dirección de esta Tesis.

Quiero agradecer al Dr. D. Manuel López Granados la ayuda prestada en la discusión de resultados, la accesibilidad mostrada durante este tiempo y el entusiasmo por la investigación que me ha transmitido.

Agradezco al Prof. Dr. D. José Luis García Fierro la oportunidad brindada de formar parte de su grupo de trabajo, por su inestimable colaboración para resolver las medidas XPS y por la familiaridad con que siempre me ha tratado.

Me gustaría expresar mi gratitud a la Catedrática Dña. Pilar Ocón Esteban no solo por ser Tutora de este trabajo sino porque gracias a su motivación y, sobre todo, a la confianza que ha depositado en mí ha hecho posible que yo realice esta Tesis Doctoral.

No quiero olvidarme de agradecer al personal de los distintos servicios del Instituto de Catálisis y de la Universidad Autónoma de Madrid que con su esfuerzo han facilitado, de un modo u otro, el desarrollo de este trabajo.

A todos mis compañeros del grupo de Energía y Química Sostenibles de los que me llevo un recuerdo imborrable y que siempre han ayudado a mantener un buen ambiente de trabajo.

Especialmente agradecido estoy a mis amigos, y también compañeros de laboratorio, Ana, Irantzu y David por su comprensión y por ayudarme a mejorar cada día. Málaga, Estella y Salamanca ya tienen otro color en mi mapa.

También quiero agradecer el apoyo de mis amigos de siempre Kike, Dani, Txus David, Ultra, Andrés, Victor y Luis, que han sido mi segunda familia.

A mis padres y mis hermanos por vuestro cariño y apoyo incondicional. Siempre estáis a mi lado y siempre os llevaré conmigo.

Mi mayor agradecimiento es para Sara por ayudarme, por animarme, porque eres capaz de sacarme una sonrisa incluso en los peores momentos, por ser cómo eres y porque contigo cerca todo resulta más fácil.

Gracias a todos.

A mis padres

A mis hermanos

A Sara

- ¿Un hombre puede ser valiente cuando tiene miedo? -
preguntó Bran después de meditar un instante.

- Es el único momento en que puede ser valiente- dijo su padre.

Canción de hielo y fuego, George R.R. Martin

Estructura de Tesis Doctoral.

Con objeto de facilitar la lectura y seguimiento de la presente memoria de Tesis Doctoral se ha considerado oportuno incluir en primer lugar una breve descripción del contenido y distribución de la misma.

En cuanto a la **distribución**, la memoria comienza con un listado de los acrónimos empleados en este manuscrito. Del mismo modo, se ha dedicado incluir un índice con la relación de los títulos de tablas y figuras para su rápida localización. A continuación, se ha incluido un índice general y tras este un breve resumen de esta memoria que pretende dar una idea general del contenido de la misma, y que permite introducir al lector en el trabajo realizado de manera sencilla. A continuación se desarrollan los ocho capítulos que la componen y que incluyen un índice propio. Al final de cada capítulo se puede encontrar una recopilación individual con las referencias citadas. La base de datos completa que se ha manejado cuenta con unas 200 referencias.

Respecto al **contenido**, el primer capítulo es una introducción en el que se expone la importancia de la temática tratada a través de un planteamiento general que nos permita abordar el trabajo de investigación y determinar los factores de mayor importancia para su estudio. El segundo capítulo recoge los objetivos marcados en esta investigación y la metodología seguida para alcanzarlos. El tercer capítulo se trata de una descripción experimental de los materiales, equipos de trabajo, condiciones y procedimientos experimentales seguidos para realizar las medidas que han sido expuestas a lo largo de esta memoria. El objetivo de este capítulo no es otro que permitir la reproducción experimental en cualquier laboratorio. Los capítulos cuatro, cinco, seis y siete constituyen en sí la Tesis Doctoral y en sus distintos apartados se ha incluido una introducción breve y concisa que pretende centrar la temática que será objeto de investigación. El capítulo final recoge las principales conclusiones extraídas a partir de los resultados obtenidos en los distintos capítulos.

Listado de apéndices

I. Acrónimos.....xv

II. Índice de Tablas.....xix

III. Índice de Figuras.....xxiii

Apéndice I

Acrónimos

Listado de acrónimos

| | |
|---------|--|
| 1,2-PDO | 1,2-propanodiol |
| 1,3-PDO | 1,3-propanodiol |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| DRIFTS | Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa por Transformada de Fourier |
| DOE | Departamento de Energía de los Estados Unidos |
| EG | Etilenglicol |
| EGA-MS | Análisis de los gases desprendidos por Espectrometría de masas |
| FWHM | Anchura de pico a mitad de altura |
| ICDD | Centro Internacional de Datos de Difracción |
| KM | Unidades Kubelka-Munk |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| TCD | Detector de Conductividad Térmica |
| TPD | Reducción a Temperatura Programada |
| TXRF | Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total |
| XPS | Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X |
| XRD | Difracción de Rayos X |

Apéndice II

Índice de Tablas

Capítulo 1

Tabla 1.1. *Propiedades físicas del glicerol* 13

Tabla 1.2. *Propiedades físicas del 1,2-propanodiol* 20

Capítulo 3

Tabla 3.1. *Técnicas de caracterización fisicoquímica empleadas*..... 61

Capítulo 4

Tabla 4.1. *Análisis químico y propiedades fisicoquímicas de catalizadores activados xCuAl*.. 90

Tabla 4.2. *Datos XPS, relación atómica Cu/Al (XPS y TXRF) y área total DRIFT-CO*. 94

Capítulo 5

Tabla 5.1. *Datos cualitativos y cuantitativos extraídos a partir de los experimentos XPS y DRIFT-CO llevados a cabo sobre los distintos catalizadores 10CuAl-x*..... 121

Capítulo 6

Tabla 6.1. *Composición y propiedades texturales de los catalizadores empleados*. 142

Tabla 6.2. *Energías de ligadura del nivel Cu 2p_{3/2}, relaciones atómicas superficiales y porcentaje de Ce⁴⁺ y Ce³⁺ para los catalizadores activados xCu/nCeAl*..... 147

Tabla 6.3. *Energía de ligadura del nivel Ce 3d de los catalizadores xCu/nCeAl*. 148

Tabla 6.4. *Recopilación de los datos mediante el empleo de distintas técnicas fisicoquímicas*. 151

Capítulo 7

Tabla 7.1. *Resumen de las bandas infrarrojas obtenidas por adsorción de acetol*. 176

Tabla 7.2. *Desplazamiento químico y asignación estructural de las señales RMN-¹H obtenidas en el espectro sustracción de la muestra de reacción con glicerol-d8*. 185

Apéndice III

Índice de Figuras

Capítulo 1

| | |
|--|----|
| <i>Figura 1.1. Distribución de las aplicaciones de glicerol.</i> | 14 |
| <i>Figura 1.2. Esquema de productos de valorización de glicerol.</i> | 16 |
| <i>Figura 1.3. Reacción general de hidrogenolisis de glicerol para dar propanodiolos.</i> | 17 |
| <i>Figura 1.4. Producción de 1,2-PDO a partir de propileno.</i> | 18 |
| <i>Figura 1.5. Mecanismo de reacción propuesto por Montassier et al. con catalizadores Ru/C.</i> 29 | |
| <i>Figura 1.6. Mecanismo propuesto por Suppes et al. utilizando catalizadores de Cu-Cr.</i> | 30 |
| <i>Figura 1.7. Mecanismo de reacción propuesto por Davis et al.</i> | 31 |
| <i>Figura 1.8. Mecanismo de reacción con catalizadores Cu-ZnO; glicidol como intermedio de reacción.</i> | 32 |
| <i>Figura 1.9. Mecanismo extendido por Gandarias et al.</i> | 33 |
| <i>Figura 1.10. Esquema propuesto por Zheng et al. con catalizadores Cu/MgO.</i> | 34 |

Capítulo 2

| | |
|--|----|
| <i>Figura 2.1. Metodología aplicada para la consecución de los objetivos propuestos.</i> | 44 |
|--|----|

Capítulo 3

| | |
|---|----|
| <i>Figura 3.1. Esquema del equipo de activación conectado a un espectrómetro de masas.</i> | 54 |
| <i>Figura 3.2. Esquema del reactor Parr empleado para las medidas de actividad catalítica.</i> | 55 |
| <i>Figura 3.3. Cromatograma modelo de la reacción de hidrogenolisis de glicerol.</i> | 57 |
| <i>Figura 3.4. Esquema equipo Micromeritics TPD/TPR 2900.</i> | 66 |
| <i>Figura 3.5. Perfiles de un experimento de quimisorción típico: perfil del catalizador reducido y perfil de referencia (catalizador oxidado).</i> | 69 |
| <i>Figura 3.6. Esquema del equipo de trabajo utilizado para la caracterización mediante espectroscopia DRIFT.</i> | 75 |

Capítulo 4

| | |
|--|----|
| <i>Figura 4.1. Perfiles TPR-H₂ de los catalizadores xCuAl.</i> | 86 |
| <i>Figura 4.2. Actividad catalítica de catalizadores activados xCuAl.</i> | 88 |
| <i>Figura 4.3. Propiedades ácidas superficiales de catalizadores xCuAl mediante TPD-NH₃. A: perfiles de desorción de amoníaco. B: número de centros ácidos determinado.</i> | 91 |
| <i>Figura 4.4. Patrones de difracción XRD de los catalizadores activados xCuAl.</i> | 92 |

Figura 4.5. Resultados XPS de los catalizadores $x\text{CuAl}$. A: región $\text{Cu}2p_{3/2}$. B: relación atómica superficial Cu/Al (XPS) frente a la relación másica Cu/Al (TXRF). 93

Figura 4.6. DRIFT-CO de los catalizadores $x\text{CuAl}$. A: región de carbonilos de cobre. B: área integrada de las especies Cu^+ y Cu^0 en función de la cantidad de cobre. 95

Figura 4.7. Quimisorción de N_2O sobre los catalizadores CuAl . A: área total de cobre metálico. B: área de cobre metálico por gramo de cobre incorporado. 96

Capítulo 5

Figura 5.1. Protocolos de activación del precursor 10CuAl 110

Figura 5.2. Resultados de la actividad catalítica para el catalizador 10CuAl-x en la reacción de hidrogenolisis de glicerol. 112

Figura 5.3. Perfiles TPR- H_2 del precursor 10CuAl , 10CuAl-c y 10CuAl-c2 115

Figura 5.4. Análisis TPD- NH_3 de los catalizadores 10CuAl-x 116

Figura 5.5. Cuantificación del número de centros ácidos superficiales en los catalizadores 10CuAl-x . Datos extraídos de los experimentos TPD- NH_3 117

Figura 5.6. Patrones XRD de los catalizadores 10CuAl-x 119

Figura 5.7. Espectros XPS de las muestras 10CuAl-x . Región $\text{Cu}2p_{3/2}$ 120

Figura 5.8. Espectros DRIFT-CO de los catalizadores 10CuAl-x 122

Capítulo 6

Figura 6.1. Conversión de glicerol y selectividad a productos con catalizadores $x\text{Cu}/n\text{CeAl}$. 138

Figura 6.2. Rendimiento a 1,2-PDO con catalizadores $x\text{Cu}/n\text{CeAl}$. Se han incluido los datos de la serie $x\text{CuAl}$ 140

Figura 6.3. Difractogramas de Rayos X de los catalizadores activados $x\text{Cu}/n\text{CeAl}$. 1. Fase Cu metal; 2. Fase CeO_2 ; 3. Fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 143

Figura 6.4. Perfiles TPR- H_2 de los catalizadores $x\text{Cu}/n\text{CeAl}$. El catalizador 10CuAl se ha incluido como referencia. 145

Figura 6.5. Espectros XPS de los catalizadores activados $x\text{Cu}/n\text{CeAl}$ 146

Figura 6.6. Espectros DRIFT-CO de los catalizadores activados $x\text{Cu}/n\text{CeAl}$ 150

Figura 6.7. Perfiles TPD- NH_3 para los catalizadores $x\text{Cu}/n\text{CeAl}$ 153

Capítulo 7

Figura 7.1. Esquema general del mecanismo propuesto para la hidrogenolisis de glicerol en condiciones ácidas y básicas. 165

| | |
|---|-----|
| <i>Figura 7.2. Espectros DRIFT-Acetol a 298 K. A) α-Al₂O₃; B) γ-Al₂O₃; C) 10CuAl-c; y D) 10CuAl-c-r.</i> | 170 |
| <i>Figura 7.3. Espectros DRIFT-Acetol a 493 K. A) 10CuAl-c y B) 10CuAl-c-r.....</i> | 173 |
| <i>Figura 7.4. Mecanismo propuesto para la formación de lactato a partir de acetol.....</i> | 174 |
| <i>Figura 7.5. Espectros DRIFT-Láctico a 493K sobre la muestra 10CuAl-c.</i> | 175 |
| <i>Figura 7.6. Espectros DRIFT-CO (izquierda) y DRIFT-Acetol-CO (derecha) de γ-Al₂O₃, 10CuAl-c y 10CuAl-c-r.</i> | 177 |
| <i>Figura 7.7. Espectros DRIFT-Acetol (H₂) de la muestra 10CuAl-c-r a: A) 298 K; y B) 493 K.</i> | 180 |
| <i>Figura 7.8. Distintas regiones de los espectros RMN-¹H correspondientes a los líquidos puros glicerol (azul) y 1,2-PDO (rojo), y de la muestra de reacción empleando glicerol -d8 (negro).</i> | 183 |
| <i>Figura 7.9. Espectro RMN-¹H sustracción de la muestra de reacción empleando glicerol -d8 (verde).....</i> | 184 |
| <i>Figura 7.10. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de hidrogenolisis de glicerol mediante el empleo del catalizador 10CuAl-c-r.</i> | 187 |

Contenido

| | |
|--|------------|
| 0. Resumen..... | 1 |
| 1. Introducción | 7 |
| 2. Objetivos y metodología | 41 |
| 3. Materiales y técnicas experimentales..... | 47 |
| 4. Efecto del contenido de cobre en los catalizadores Cu/Al ₂ O ₃ | 79 |
| 5. Estudio del proceso de activación de los catalizadores Cu/Al ₂ O ₃ | 103 |
| 6. Efecto promotor del óxido de cerio en los catalizadores Cu/Al ₂ O ₃ | 129 |
| 7. Identificación de las especies intermedias involucradas en el mecanismo de reacción con catalizadores Cu/Al ₂ O ₃ | 159 |
| 8. Conclusiones | 191 |
| <i>Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral.....</i> | <i>197</i> |
| <i>Breve Curriculum Vitae</i> | <i>201</i> |

Resumen

La presente Tesis Doctoral se desarrolla en un escenario mundial donde existe un **gran excedente de glicerol** en el mercado debido, principalmente, al fuerte incremento de la producción mundial de biodiesel (pasando de algo menos de 1 millón de toneladas en el año 2000 a más de 10 millones en 2010). El proceso industrial de producción de biodiesel consiste en la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con metanol, obteniéndose como subproducto inevitable glicerol, así por cada 9 Kg de biodiesel producido se obtiene aproximadamente 1 Kg de glicerol. La eliminación de este glicerol, de origen renovable y de bajo coste, mediante su **transformación a productos de mayor valor añadido** permitiría aumentar la competitividad del proceso industrial de producción de biodiesel.

Por lo tanto, el desarrollo de este trabajo se realiza en un contexto donde la **valorización de glicerol resulta muy atractiva**. En concreto, una de las opciones que más interés ha despertado, tanto desde un punto de vista académico como industrial, es la **hidrogenolisis de glicerol para obtener 1,2-propanodiol (1,2-PDO) mediante catálisis heterogénea**. Para que esta reacción tenga viabilidad económica y medioambiental se requiere el desarrollo de catalizadores sólidos activos y selectivos hacia la formación de 1,2-PDO. De esta forma, además de contribuir al consumo de los excedentes de glicerol, se propone una nueva vía para obtener 1,2-PDO a partir de fuentes renovables, frente a su producción convencional en la industria petroquímica mediante la hidrólisis de propileno. **El objetivo es encontrar catalizadores sólidos activos, selectivos en la hidrogenolisis de glicerol para obtener 1,2-PDO bajo condiciones de operación lo más suaves posibles.**

Este trabajo se ha centrado en **catalizadores soportados de cobre**, ya que tienen propiedades adecuadas para su empleo en la reacción de hidrogenolisis como es su comportamiento selectivo en la escisión del enlace C-O y evitan productos asociados a la ruptura de los enlaces C-C. Aunque los catalizadores basados en cobre presentan una capacidad de hidrogenación menor que la de los metales nobles se ha considerado su estudio debido a que permiten trabajar en condiciones moderadas de reacción, presentan elevada selectividad a los productos de interés y son más baratos que los metales nobles.

En primer lugar, se han preparado catalizadores soportados de cobre en alúmina mediante el método de impregnación húmeda. Se preparó una serie de cinco catalizadores variando el contenido de cobre (0-20 % en peso). Los catalizadores pretratados fueron caracterizados por diversas técnicas de caracterización físico-químicas y empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol bajo condiciones moderadas de operación. El **contenido de cobre** en los catalizadores de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha mostrado tener un importante efecto tanto en la conversión de glicerol como en la selectividad a 1,2-PDO. Se ha podido concluir que **la conversión de glicerol debe estar asociada**, además de a la acidez superficial, **a la dispersión de las especies de cobre en la alúmina soporte**. Así la conversión crece hasta la muestra del 10% en peso de cobre para alcanzar un valor prácticamente constante a mayores concentraciones de cobre. La **selectividad a 1,2-PDO está asociada principalmente a la presencia de especies Cu^0 en la superficie**, alcanzando igualmente un máximo para la muestra de 10 % en peso de cobre, para concentraciones superiores la selectividad a los productos de interés cae moderadamente.

En segundo lugar, con objeto de estudiar el papel que tienen las especies de cobre con diferente estado de oxidación (Cu^{2+} , Cu^+ , Cu^0), se ha seleccionado el **precursor catalítico $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$** con 10 % de peso de cobre. Este precursor fue sometido a **distintos protocolos de activación** que conducen al enriquecimiento superficial con especies de cobre en uno de sus estados de oxidación. A las muestras activadas se les ha medido su actividad en hidrogenolisis de glicerol y han sido caracterizados adecuadamente. Este estudio permite concluir que las **especies de cobre participan de la conversión de glicerol** y que la **actividad intrínseca** de los diferentes catalizadores sigue la secuencia: **reoxidado (mayor proporción especies Cu^+) > reducido (mayor proporción de Cu^0) > calcinado (Cu^{2+})**. En cuanto a la selectividad a 1,2-PDO esta depende de la relación atómica Cu^0/Cu^+ , pero también de la concentración superficial de ambas especies (Cu^0 y Cu^+), valores más elevados para estos dos parámetros proporcionan mejor comportamiento catalítico. **Estos resultados confirman que las especies Cu^0 son las más selectivas.**

En tercer lugar, y con el **objetivo de mejorar el comportamiento catalítico del sistema de Cu/Al₂O₃**, y más en concreto la conversión de glicerol, se ha considerado oportuno la **incorporación de CeO₂ como promotor**. Para ello se prepararon tres soportes binarios CeAl con distinta porcentaje de CeO₂ en peso (5, 10 y 20 %) sobre los que se incorporaron distintas cantidades de cobre en peso (2,5-15 %). Las medidas de actividad permiten determinar que **el rendimiento catalítico prácticamente se duplica** cuando se incorpora la cantidad adecuada de CeO₂ en los catalizadores Cu/Al₂O₃. Estos resultados se deben al **incremento de la conversión de glicerol a causa, principalmente, de la mayor dispersión de las partículas de cobre cuando se incorpora CeO₂** (en cantidades no superiores al 5% en peso). Además este efecto promotor del cerio también se refleja en la **selectividad a 1,2-PDO**, por su mayor dispersión y **proporción de especies de cobre metálico**. La presencia de Ce³⁺ es en parte responsable de la mejora de las propiedades catalíticas descritas ya que **estabilizan la formación de las especies de cobre metálico en el catalizador activado**.

En último lugar, se ha llevado a cabo un estudio más académico con **objeto de explicar la elevada selectividad que presentan estos sistemas catalíticos a 1,2-PDO**. Para alcanzar dicho objetivo se ha seleccionado el catalizador **10CuAl-c-r**, y se han usado la **espectroscopia DRIFT** y el análisis de los productos de reacción por **RMN tras la hidrogenolisis de glicerol deuterado** (glicerol-d8). Se ha identificado, tras la adsorción de acetol, que los **isómeros de tipo enol** a través de su equilibrio tautomérico **son estabilizados en la superficie del catalizador**. Además **las especies de cobre total o parcialmente oxidadas** son reducidas por el acetol incrementando la población de especies metálicas de cobre y **dando lugar a la formación de ácido láctico que se adsorbe como lactato**. Finalmente, se ha propuesto un **nuevo mecanismo de reacción** para la hidrogenolisis de glicerol en estos sistemas catalíticos y bajo nuestras condiciones de reacción que consta de dos etapas: (i) **deshidratación de glicerol** debido a la interacción simultánea de ésta con los centros ácidos de tipo Brønsted; (ii) **hidrogenación de las especies 2,3-enol (hidrogenación cinética) o 1,2-aldol (hidrogenación termodinámica)**, dando lugar a la formación de 1,2-PDO.

Capítulo 1

Introducción

| | |
|---|----|
| 1.1. Aspectos Generales | 11 |
| <i>1.1.1. Glicerol</i> | 11 |
| <i>1.1.1.1. Producción de glicerol</i> | 11 |
| <i>1.1.1.2. Propiedades y usos directos del glicerol</i> | 13 |
| <i>1.1.1.3. Transformación del glicerol a productos de mayor valor añadido</i> | 15 |
| <i>1.1.2. Hidrogenolisis de glicerol a propanodiolos</i> | 17 |
| <i>1.1.2.1. Descripción de la reacción</i> | 17 |
| <i>1.1.2.2. Producción, propiedades y usos directos del 1,2-propanodiol</i> | 18 |
| 1.2. Hidrogenolisis de glicerol a 1,2-PDO mediante catálisis heterogénea | 21 |
| <i>1.2.1. Tipos de catalizadores sólidos estudiados</i> | 21 |
| <i>1.2.1.1. Catalizadores basados en metales nobles</i> | 22 |
| <i>1.2.1.2. Sistemas catalíticos basados en metales no nobles</i> | 23 |
| <i>1.2.2. Condiciones de reacción y su efecto sobre la actividad catalítica</i> | 26 |
| <i>1.2.3. Mecanismo de reacción</i> | 28 |
| <i>1.2.3.1. Mecanismo en condiciones básicas</i> | 30 |
| <i>1.2.3.2. Mecanismo en condiciones ácidas</i> | 31 |
| 1.3. Bibliografía | 37 |

1.1. Aspectos Generales

1.1.1. Glicerol

Los términos glicerina o glicerol son utilizados indistintamente para referirse al mismo compuesto. Sin embargo, el nombre oficial según la IUPAC es 1,2,3-propanotriol. Para no entrar en controversia en la presente tesis se utilizará el término **glicerol** para referirse a este compuesto. Su descubrimiento en el año 1741 fue realizado por el químico inglés Claude Joseph Geoffrey que identificó a partir de sus estudios sobre grasas. Posteriormente el químico sueco Carl Wilhelm Scheele consiguió aislarlo por primera vez partiendo de una mezcla de PbO y aceite, y le dio el nombre de glicerol, proveniente de la palabra griega *glykos*, que significa dulce. A partir de estos estudios se normalizó el hecho de que el glicerol se encuentra en la naturaleza formando parte de las grasas animales y vegetales asociado a ácidos grasos.

1.1.1.1. Producción de glicerol

Hasta mediados del siglo XX la producción de glicerol procedía de la industria del jabón. Este proceso consiste en una reacción de hidrólisis, generalmente alcalina, de aceites (saponificación) que da lugar a la formación de jabones (carboxilatos) y glicerol. Sin embargo, la creciente demanda de glicerol motivo la búsqueda de nuevos procesos de producción. Así, posteriormente, se desarrollaron procesos para la obtención de glicerol a partir de compuestos derivados del petróleo. En concreto a partir de propileno se pueden distinguir dos procesos: (i) uno consiste en una cloración de propileno para obtener epiclorhidrina que mediante una hidrólisis alcalina da lugar a glicerol; (ii) otro consistente en la oxidación de propileno a alcohol alílico que posteriormente mediante hidrólisis alcalina da lugar a glicerol (1). Tales procesos permiten la obtención de glicerol de forma efectiva pero su principal inconveniente es su procedencia no renovable.

Una alternativa al uso del combustible diesel, procedente del petróleo, lo constituye el biodiesel. Este proceso ha cobrado especial relevancia en los últimos años debido a que permite la obtención de combustibles líquidos con un origen renovable que podrían sustituir paulatinamente los combustibles de origen fósil. De hecho la producción de biodiesel en Europa se ha incrementado rápidamente en los últimos años pasando de algo menos de un millón de toneladas en el año 2000 a más de diez millones en 2010 (2). El proceso industrial de producción de este biocarburante consiste en la reacción de transesterificación de aceites de origen vegetal o animal con alcoholes de bajo peso molecular (metanol o etanol) dando lugar a esteres metílicos (o etílicos) que conforman el biodiesel (3, 4). Además, este proceso lleva asociada una producción inevitable de glicerol como subproducto de reacción. La cantidad de glicerol que obtiene mediante el proceso de producción de biodiesel alcanza el 10% en peso respecto del peso de aceite de partida (aproximadamente de 10Kg de aceite se obtiene 1Kg de glicerol) (2). Por lo tanto, con este proceso además de obtener biodiesel (sustituto del diesel convencional) se obtiene glicerol a través de fuentes de origen renovable (biomasa).

Por tanto, el incremento de la producción de biodiesel en Europa ha generado un aumento proporcional en la producción de glicerol que ha pasado de 250.000-400.000 toneladas anuales en el año 2000 a 1,2 millones de toneladas anuales en el 2010 (5). Actualmente la producción industrial de biodiesel está generando un **excedente de glicerol** que no puede ser incorporado en el mercado convencional, a pesar de las numerosas aplicaciones directas que tiene como veremos más adelante. Este hecho ha provocado un descenso brusco del precio de glicerol que ha pasado de los 1000 -1300 €/tonelada entre los años 2000 y 2003, a 500 -700 €/tonelada entre los años 2004 y 2006 (5). Por lo tanto parece necesario plantear nuevas estrategias que permitan la incorporación de glicerol a nuevos mercados. Debido a la diversa reactividad que muestra la molécula de glicerol una de las alternativas que acoge mayor interés es la transformación química de ésta a productos con mayor valor añadido.

1.1.1.2. Propiedades y usos directos del glicerol

El glicerol es un líquido viscoso, incoloro, inodoro, higroscópico, de sabor dulce y no es tóxico. Puede ser disuelto en agua o alcohol, pero no es soluble en éter o diclorometano. No obstante, el glicerol puede actuar a su vez como disolvente de otros muchos compuestos. La fórmula empírica del glicerol es $C_3H_8O_3$ que corresponde a una estructura con tres grupos hidroxilo que lo convierte en el triol más sencillo de la naturaleza. Esta característica le confiere unas propiedades físicas y químicas prácticamente únicas (ver Tabla 1.1.).

Tabla 1.1. Propiedades físicas del glicerol (6).

| | |
|---------------------------------------|---------|
| Peso molecular (g/mol) | 92,09 |
| Densidad (g/mL) | 1,261 |
| Viscosidad (Pa.s) | 1,5 |
| Punto de fusión (K) | 291 |
| Punto de ebullición (K) | 563 |
| Punto de ignición (K) | 433 |
| Tensión superficial (mN/m) | 64,00 |
| Coef. Térmico (K⁻¹) | -0,0598 |

Gracias a sus extraordinarias propiedades el glicerol presenta numerosas aplicaciones de uso directo (7). Entre los usos más frecuentes cabe destacar:

- 1.- En la industria alimentaria tiene numerosas aplicaciones en la preparación de extractos de té y café, en la preparación de refresco.
- 2.- En la industria de los polímeros el glicerol es usado para la síntesis de poligliceroles.
- 3.- Su uso en la industria cosmética para la fabricación de jabones debido a sus propiedades como emoliente, humectante y lubricante.

- 4.- En la industria farmacéutica para su uso como excipiente, antiséptico, inhibidor enzimático de la fermentación de ungüentos, como disolvente de alcaloides, haluros, fenoles.
- 5.- En la industria de pinturas y lacas para la preparación de barnices, resinas alquídicas.
- 6.- Para la síntesis de triacetina que presenta, a su vez, numerosos usos en la industria de polímeros, pinturas y alimentos.
- 7.- Componente del tabaco para reducir el sabor del humo.
- 8.- Es utilizado como tensoactivo en detergentes.
- 9.- Para la fabricación de explosivos basados en nitroglicerina.
- 10.- Se utiliza en adhesivos para proporcionar mayor flexibilidad y elasticidad.
- 11.- Otras aplicaciones de interés son su uso como anticongelante; en la agricultura se utilizan disoluciones acuosas de glicerol que ayudan a la germinación de avena y otros cereales; en la industria textil el glicerol es usado para aportar elasticidad a los tejidos; en ganadería se utiliza directamente como alimento para animales.

En la Figura 1.1 se muestra un diagrama de distribución de las principales aplicaciones de glicerol en el mercado convencional. A pesar de las numerosas aplicaciones de uso directo que muestra el glicerol se puede adelantar que a través del mercado convencional no se puede dar salida a toda la oferta de glicerol que existe actualmente.

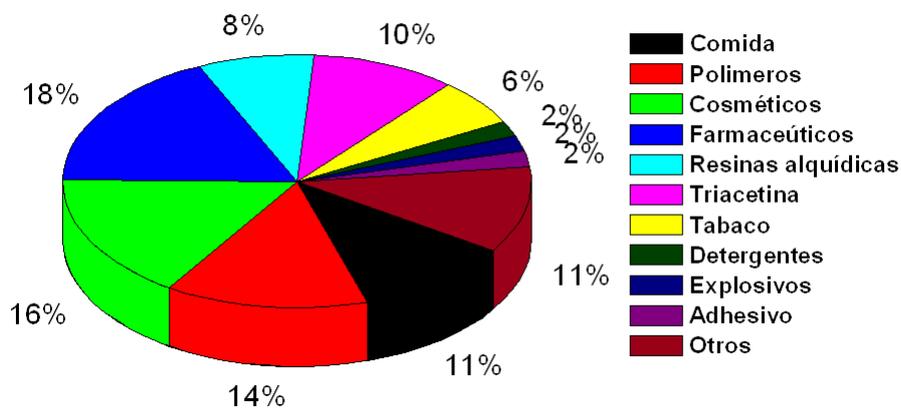


Figura 1.1. Distribución de las aplicaciones comerciales de glicerol (8).

1.1.1.3. Transformación del glicerol a productos de mayor valor añadido

Debido al incremento en la producción y a la consiguiente caída de su precio, el glicerol está destinado a convertirse en una de las mayores plataformas químicas (2). De hecho los informes pertenecientes al Departamento de Energía de los Estados Unidos de América (DOE) consideran el glicerol como uno de los doce “*building blocks*” con mayor relevancia procedentes de la biomasa (9). Además, hay que considerar que la estructura y propiedades químicas del glicerol se asemejan a la de otros azúcares tales como glucosa o xilosa. Desde el punto de vista tecnológico esta similitud permitiría la fusión de ambas plataformas incrementando la variedad de productos y dotando a las biorrefinerías de mayor versatilidad.

Históricamente, debido a su elevado precio, el glicerol ha sido empleado en aplicaciones directas. Tan sólo en algunos casos concretos el glicerol ha sido modificado químicamente para su aplicación, como en el caso de la síntesis de triacetina. No obstante, las características de este compuesto lo hacen susceptible de ser transformado a través de distintos procesos químicos que permitirían la formación de un elevado número de productos de interés industrial. En la bibliografía reciente se pueden encontrar numerosos procesos basados en la transformación química de glicerol.

Algunas de las transformaciones químicas de mayor interés son recogidas en la Figura 1.2. Se puede observar que los procesos de valorización de glicerol son de enorme diversidad. Entre ellos se encuentran los procesos de oxidación que dan lugar a una amplia gama de productos desde gliceraldehído y dihidroxiacetona hasta ácidos carboxílicos como el ácido mesoxálico pasando por el ácido glicérico, tartrónico o pirúvico (10-13). Otros procesos de gran interés son la deshidratación de glicerol que conduce a la formación de acroleína (14-16) y la cloración para obtener epíclorhidrina que tienen aplicación en la industria de polímeros (8). Recientemente también se han propuestos procesos de reformado de glicerol para obtención de hidrógeno (17-19). Sin embargo son muchos los procesos de valorización que admite el glicerol. Por enumerar, eterificación (20-23), esterificación (24), carboxilación (25), oligomerización o polimerización (26). Entre los distintos procedimientos de

valorización de glicerol cabe destacar los procesos de reducción. El principal interés de esta reacción reside en la formación de los productos a que da lugar, propanodiolos (1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol), que poseen importantes aplicaciones industriales y que actualmente son obtenidos a partir de fuentes de origen no renovable.

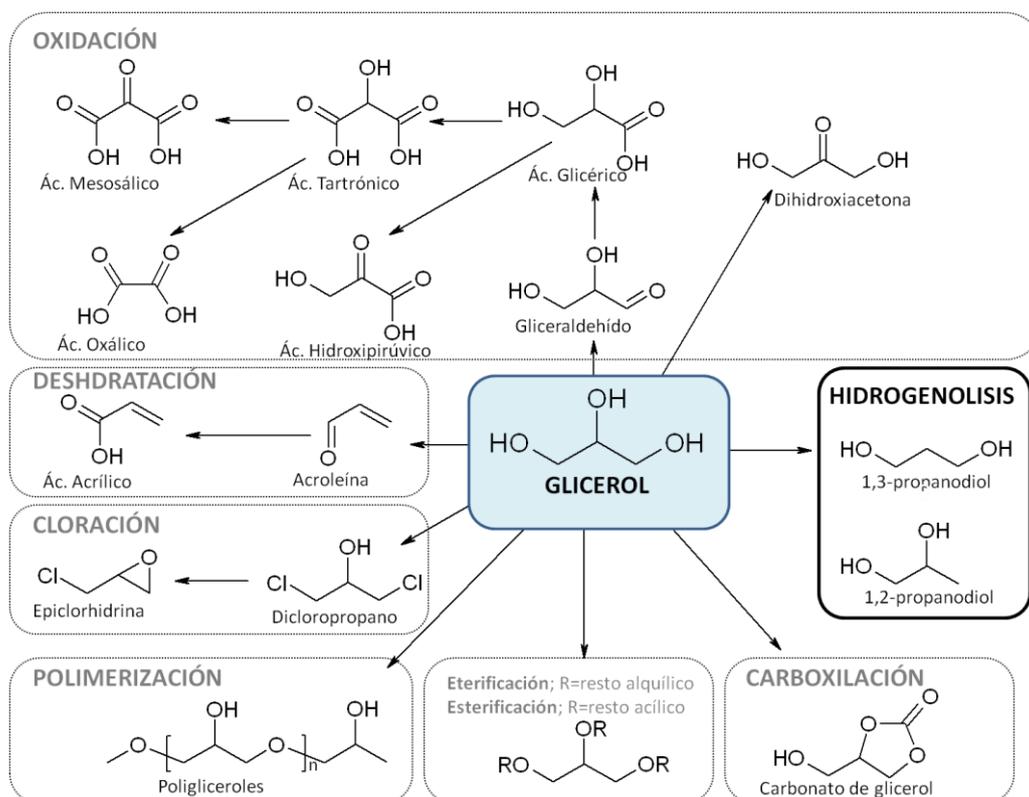


Figura 1.2. Esquema de productos de valorización de glicerol.

En esta memoria se ha considerado a estudio la reacción de reducción selectiva de glicerol para dar 1,2-propanodiol como proceso de valorización. Esta reacción es más conocida como **hidrogenolisis de glicerol** por lo que, en adelante, se empleará este término para referirse a la misma.

1.1.2. Hidrogenolisis de glicerol a propanodiolos

1.1.2.1. Descripción de la reacción

La reacción de hidrogenolisis de glicerol se puede englobar dentro de la llamada “química sostenible” ya que la materia prima de partida puede proceder de fuentes de origen renovable como la biomasa y, además, se trata de un proceso no contaminante. La reacción general de hidrogenolisis de glicerol consiste en la eliminación selectiva de uno de los grupos hidroxilo de la estructura básica de glicerol (ver Figura 1.3.). Los productos que se obtienen de esta reacción, propanodiolos, presentan un gran interés comercial. De hecho la producción mundial de estos productos se ha incrementado notablemente en los últimos años (27). *Dow* y *Lyondell*, con una producción mundial del 35 y 25%, respectivamente, son actualmente los mayores productores de propanodiolos (28).

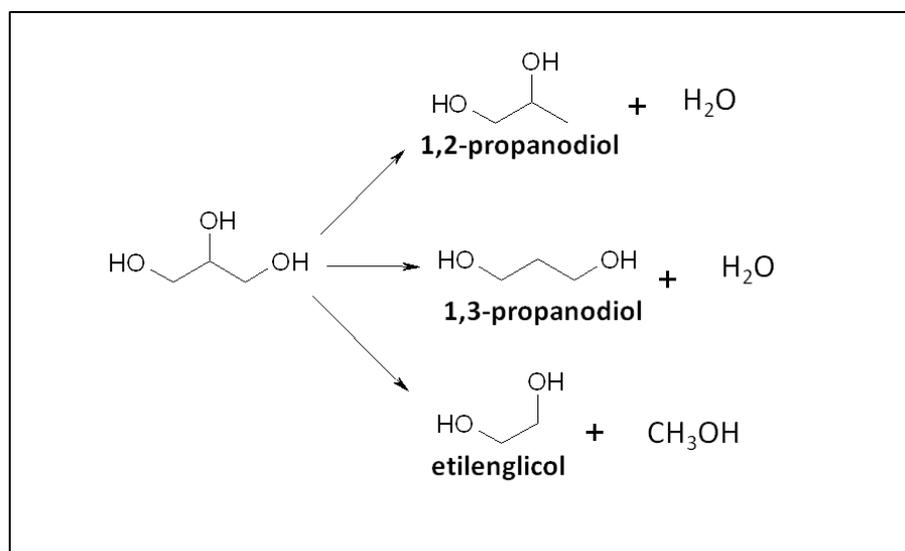


Figura 1.3. Reacción general de hidrogenolisis de glicerol para dar propanodiolos.

Una de las principales aplicaciones del 1,3-propanodiol (1,3-PDO) es su empleo como monómero para la síntesis de polímeros (Sorona, Hytrel y Corterra) que presentan una mayor estabilidad térmica e hidrolítica. También presenta otras aplicaciones para la fabricación de refrigerantes y tintas acuosas. Existen dos procesos generales para la producción química de 1,3-propanodiol: (i) hidratación de acroleína (proceso Degussa-DuPont); e (ii) hidrofomilación de óxido de etileno. Sin embargo, estos procesos presentan el inconveniente de tener varios pasos de reacción lo que disminuye el rendimiento de producción y encarece el proceso ya que necesita de instalaciones muy costosas. Además, estos procesos emiten una serie de gases contaminantes y tóxicos.

El 1,2-propanodiol (1,2-PDO) es un compuesto no tóxico que actualmente se obtiene a partir de recursos fósiles no renovables. La reacción de hidrogenolisis de glicerol supone un proceso limpio y renovable para su obtención ya que la materia de partida puede proceder de la biomasa. Debido a la importancia de este producto a lo largo de la presente memoria se prestará especial atención su producción convencional, propiedades y aplicaciones directas más relevantes.

1.1.2.2. Producción, propiedades y usos directos del 1,2-propanodiol.

El consumo de 1,2-PDO se ha visto incrementado en los últimos años y esta tendencia se espera que continúe aumentando entre el 3-7% anualmente. Los métodos de obtención de 1,2-PDO descritos en la literatura son varios y entre ellos destacan la reacción de acetooxidación de propeno o la hidroxilación de propeno con catalizadores de osmio. Sin embargo, la principal ruta de síntesis consiste en la hidrólisis del óxido de propileno a temperaturas entre 398 y 473 K a presiones de 2 MPa (29) (Figura 1.4.).

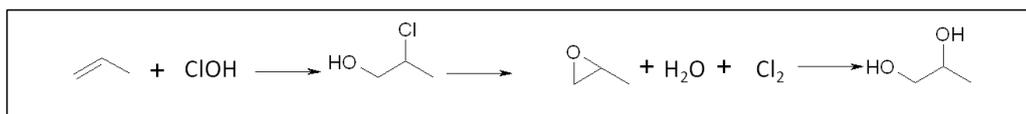


Figura 1.4. Producción de 1,2-PDO a partir de propileno.

Sin embargo este método presenta una serie de desventajas: (i) después de la reacción es necesario separar el 1,2-PDO mediante destilación; (ii) los procesos comerciales por los que se obtiene el óxido de propileno son altamente contaminantes, ya sea mediante el método de la clorhidrina, en el que se trata propileno con cloro y agua o, a partir de la oxidación de propileno con hidroperóxidos orgánicos. Además, hay que tener en cuenta que el mercado de 1,2-PDO está bajo una gran presión como consecuencia de que el propileno, precursor de óxido de propileno, ha experimentado un aumento de su precio. Esta fluctuación en los precios es debida a que el propileno se obtiene a partir de hidrocarburos (mediante craqueo con vapor de agua) o de gasóleos (por craqueo catalítico en lecho fluidizado). Estos hechos han incrementado el interés por la búsqueda de nuevos métodos de obtención de 1,2-PDO que no dependan del petróleo.

En general, el glicerol puede ser transformado a 1,2-PDO mediante procesos biocatalíticos, o a través de catalizadores homogéneos y heterogéneos.

Biocatálisis. Algunos de los procesos catalíticos alternativos para la obtención de 1,2-PDO a partir de fuentes renovables, se han basado en procesos biocatalíticos como la hidrogenolisis de azúcares u otros polioles mediante reacciones de fermentación aerobia o anaerobia (30-32). Sin embargo, estos procesos no consiguen elevados volúmenes de producción por lo que no son competitivos frente a los procesos actuales.

Catálisis homogénea. Mediante esta vía la selectividad al producto de interés es muy reducida ya que se forman otros subproductos tales como propanol y éteres, y además se obtienen mezclas de propanodiolos. En 1985 *Celanese Corp.* (33) patentó el uso de complejos basados en Rh y ácido wolfrámico en la reacción de hidrogenolisis de una solución acuosa de glicerol empleando gas de síntesis a 30 MPa y 473 K, obteniéndose rendimientos del 20 y 23% para 1,2-PDO y 1,3-PDO, respectivamente. Más tarde, *Shell* desarrolló el uso de complejos homogéneos de Pd en una mezcla de agua-sulfolano en presencia de ácido metano sulfónico catalizada por complejos homogéneos de Ru bajo condiciones de operación moderadas (5 MPa y 383 K), pero

los rendimientos a propanodiolos fueron inferiores al 5% (34). Más recientemente, los catalizadores que se han empleado pertenecen a la familia del Pt mediante la formación de complejos con compuestos yodocarbonílicos o fosforosos, o ligandos de As o Sb. La selectividad a 1,2-PDO en estos procesos es inferior al 25% a temperaturas superiores a 373 K y presiones entre 0,5 y 10 MPa (35).

Catálisis heterogénea. El desarrollo de un proceso de hidrogenolisis de glicerol para la obtención de 1,2-PDO mediante el empleo de catalizadores heterogéneos presenta grandes atractivos, siempre que consiga satisfacer la demanda actual y no presente los inconvenientes de los procesos anteriores. Una de las posibles vías de obtención de 1,2-PDO partiendo de glicerol es la reacción de hidrogenación directa empleando los catalizadores habituales utilizados para la producción de alcoholes grasos u otros sistemas catalíticos que incorporen una fase metálica con capacidad de hidrogenación. Estos sistemas serán descritos con mayor detalle en el siguiente apartado.

El 1,2-PDO es un glicol por lo que en su estructura presenta dos grupos hidroxilo adyacentes. Debido a su similitud estructural con el glicerol presenta propiedades parecidas. Se trata de un líquido (a temperatura ambiente) incoloro, inodoro e insípido. Es altamente higroscópico, de baja toxicidad y presenta una elevada estabilidad térmica. Su elevado punto de ebullición y su baja presión de vapor le convierten en un intermedio químico de gran importancia. En la Tabla 1.2. se recogen algunas de sus **propiedades físicas**.

Tabla 1.2. Propiedades físicas del 1,2-propanodiol (36).

| | |
|--|-------|
| Peso molecular (g/mol) | 76,08 |
| Punto de ebullición (K) | 460,3 |
| Punto de fusión (K) | 213 |
| Punto de ignición (K) | 380 |
| Presión de vapor (mm Hg, 20°C) | 0,05 |
| Tensión superficial (dinas·cm⁻¹) | 0,37 |
| Viscosidad (cps) | 60,5 |

El 1,2-propanodiol es un compuesto de gran interés industrial ya que presenta numerosas **aplicaciones**. Muchas de ellas se deben a sus propiedades físicas como su uso como anticongelante en aviones y automóviles. También presenta aplicaciones indirectas a través de la transformación química de los hidroxilos estructurales. Entre las aplicaciones más importantes cabe destacar su uso como aditivo en productos de nutrición, como disolventes de colorantes y saborizantes, como agente humectante en tabacos, como aditivo en cosméticos, lubricantes, textiles, pinturas, fluidos hidráulicos, en la industria papelera, como aditivo en adhesivos, en detergentes y fármacos, entre otros.

1.2. Hidrogenolisis de glicerol a 1,2-PDO mediante catálisis heterogénea

1.2.1. Tipos de catalizadores sólidos estudiados

La reacción de hidrogenolisis de glicerol, en la mayoría de los casos descritos en la bibliografía, ha sido realizada en fase líquida en reactores discontinuos. Aunque recientemente se han publicado estudios en los que se emplean reactores de lecho fijo para llevar a cabo la reacción en fase vapor estos trabajos aún son escasos y la concentración de glicerol que se emplea en la fase vapor es muy baja. Por estas razones no se hará una clasificación en función de la fase de trabajo del medio de reacción. Además, para realizar la comparación de la actividad catalítica se utilizarán preferentemente los sistemas empleados en fase líquida. No obstante sí que se puede hacer una distinción más sencilla de los sistemas catalíticos empleados en función de la fase metálica que incorporan. En los siguientes apartados se describirán algunos de los catalizadores empleados en reacción clasificándolos como sistemas de metales nobles y sistemas de metales no nobles.

1.2.1.1. Catalizadores basados en metales nobles

Uno de los trabajos pioneros en hidrogenolisis de glicerol fue realizado por Montassier *et al.* (37) y publicado en 1991, en este se llevó a cabo la reacción de hidrogenolisis con catalizadores de Ru soportados sobre carbón (Ru/C) a 483 K, bajo una presión de hidrogeno de 6 MPa y con disoluciones acuosas de glicerol (al 4 % en peso aprox.) obteniendo como producto principal etilenglicol (50 % de selectividad), etano (25 %) y una escasa producción de 1,2-PDO (12 % de selectividad). La sulfuración de estos catalizadores condujo a un incremento notable de la selectividad a 1,2-PDO (79 %). El efecto generado por los grupos sulfuro fue descrito como un envenenamiento de los centros activos que reduce la capacidad de hidrogenación de los enlaces C-C y favorece la hidrogenación de los enlaces C-O. Algunos trabajos posteriores realizados también con catalizadores de Ru/C mostraron que en condiciones moderadas de operación también se obtiene 1,2-PDO como producto principal aunque llevan asociada la formación inevitable de etilenglicol (38-40). Dasari *et al.* (38) compararon la actividad catalítica de diferentes catalizadores metálicos comerciales de Pd, Pt y Ru soportados sobre carbón en la reacción de hidrogenolisis a 473 K, bajo una presión de hidrógeno de 1,4 MPa, y utilizando disoluciones acuosas de glicerol al 80 %. Después de 24 h el catalizador Pd/C presentó la menor actividad mientras que el catalizador Pt/C que presentó un rendimiento a 1,2-PDO del 29% (con selectividad del 83 %) mostró una selectividad a 1,2-PDO superior al catalizador Ru/C. Este incremento de la selectividad en los catalizadores de Pt/C frente a Ru/C fue investigado posteriormente por Davis *et al.* (41) en función del pH del medio de reacción, y basados en el mecanismo de reacción que veremos más adelante. Furikado *et al.* (42) realizaron una comparativa de la actividad en hidrogenolisis de glicerol utilizando catalizadores de Rh, Ru, Pt y Pd soportados en C, SiO₂ y Al₂O₃ bajo condiciones suaves de temperatura (393 K). En general, todos los catalizadores de Pd y Pt mostraron una actividad muy baja. La actividad de los catalizadores de Ru en función del soporte fue Al₂O₃ < SiO₂ < C. Anteriormente Pinel *et al.* (43) evaluaron el efecto del soporte con catalizadores de Rh sobre C, Al₂O₃, Nafion, y zeolita HY empleados en reacción bajo condiciones más severas, 453 K, bajo 8 MPa, con

disoluciones acuosas de glicerol al 19 % en peso y añadiendo un 0,3 % de peso de catalizador respecto del peso de glicerol. En este caso los catalizadores de Rh soportados sobre C y Al₂O₃ mostraron un incremento notable de la selectividad a 1,2-PDO alcanzando un rendimiento a este producto del 15 y 12 %, respectivamente. Pinel *et al.* también evaluaron el efecto del disolvente en la reacción de hidrogenolisis de glicerol utilizando H₂O, sulfolano y dioxano, encontrando que la elección del disolvente en estos sistemas es muy importante ya que ejerce gran influencia en el comportamiento catalítico hacia 1,2-PDO o 1,3-PDO, siendo el H₂O el disolvente que conduce preferentemente a la formación de 1,2-PDO (43). También se ha descrito el uso de catalizadores binarios de PtRu y AuRu soportados sobre carbón, que permiten obtener conversiones de glicerol superiores al 80 % con una selectividad a 1,2-PDO del 30 % a 393 K y 8 MPa de presión de hidrógeno (44).

En resumen los catalizadores basados en metales nobles (Ru, Pt, Pd o Rh) soportados pueden presentar elevados niveles de actividad en la reacción de hidrogenolisis de glicerol. La selectividad y, por lo tanto, el rendimiento a 1,2-PDO pueden ser optimizados en función de las condiciones de operación (presiones de hidrógeno elevadas entre 0-30 MPa, temperaturas moderadas, disoluciones de glicerol muy diluidas). Sin embargo, la utilización de estos catalizadores lleva asociada una serie de subproductos de degradación o de sobrehidrogenación debido a la baja selectividad de hidrogenación entre los enlaces C-O y C-C. Además, cabe destacar que estos catalizadores precisan de cargas metálicas superiores al 5% en peso lo que encarece el precio de los mismos y del proceso en general.

1.2.1.2. Sistemas catalíticos basados en metales no nobles

Como alternativa al empleo de catalizadores basados en metales nobles se presentan los sistemas de níquel, cobalto y, sobre todo, de cobre. Estos sistemas presentan una capacidad de hidrogenación de enlaces C-C mucho menor que los metales nobles por lo que la selectividad a productos de degradación es menor.

Además, desde el punto de vista económico estos sistemas son mucho más asequibles y atractivos que los anteriores ya que son menos susceptibles al envenenamiento. El empleo de Ni Raney en condiciones moderadas de operación conduce a rendimientos a 1,2-PDO próximos al 70 %. En la bibliografía también podemos encontrar algunos trabajos realizados por Xu *et al.*(45) con sistemas de níquel soportados sobre carbón activo (AC) promovidos por la adición de diferentes metales a 473 K y 5 MPa de presión de hidrógeno. Para los sistemas Ni-Cu/AC y Ni-Zn/(AC) la conversión de glicerol fue próxima al 58 y 66 %, y la selectividad a 1,2-PDO fue próxima al 78 y 74 %, respectivamente. El mejor comportamiento fue encontrado para el sistema Ni-Ce/AC con el que se obtuvieron conversiones de glicerol del 90 % y selectividad a 1,2-PDO del 66 %. Otros sistemas de Ni-Ce/SBA-15 han sido empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol bajo condiciones moderadas de presión y temperatura (473 K, 2,4 MPa de H₂ y 8 h.) conduciendo a un rendimiento superior al 24 % por gramo de catalizador después (46). También los catalizadores soportados de cobalto sobre óxido de magnesio (Co/MgO) empleados en condiciones moderadas de operación (473 K, 2,0 MPa de H₂ y 8 h.) han mostrado una conversión de glicerol del 44,8 y una selectividad a 1,2-PDO de 42,2 %. A pesar de los prometedores resultados obtenidos los trabajos descritos en la literatura mediante el empleo de sistemas catalíticos basados en cobalto y níquel empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol siguen siendo escasos. Los sistemas basados en cobre son los que siguen despertando mayor interés debido a que estos sistemas presentan un comportamiento muy selectivo incluso en condiciones de reacción moderadas. En el siguiente apartado se hará una descripción de los catalizadores de cobre más representativos de la literatura.

En los **catalizadores basados en cobre** se pueden diferenciar entre el empleo de catalizadores máscicos y soportados. Entre los **catalizadores de cobre máscicos** cabe destacar el empleo del catalizador de cobre-cromita. Este catalizador ha mostrado ser uno de los más activos, a la par que selectivo, conduciendo a una conversión de glicerol del 65 % y selectividad elevada a 1,2-PDO próxima al 90 % a 473 K (38). También es uno de los más estudiados para esta reacción dando lugar a buen número de publicaciones (38, 47-53). Entre ellos cabe destacar el estudio realizado por Mane *et*

al.(53) mediante el empleo de **promotores** de Al, Ba y Zn para los catalizadores de Cu-Cr. Los resultados mostraron que la promoción, principalmente, con Ba duplica el rendimiento a 1,2-PDO (del 13,2 % al 28,9 %) debido al incremento en la capacidad de conversión de glicerol (del 16 % al 34 %) para este sistema. No obstante, el empleo de cromo (Cr^{6+}) en la formulación catalítica no es deseable debido a sus importantes consecuencias medioambientales. Por esta razón, se ha tratado de encontrar un sustituto adecuado del cromo en estos sistemas. Así, otro de los sistemas más utilizados está basado en Cu-Zn (43, 54-57). Estos han mostrado elevada selectividad a 1,2-PDO (mayor al 80 %) a bajas conversiones de glicerol (inferiores al 8 %). Su empleo conduce también a la formación de una pequeña cantidad de etilenglicol (< 3 %). Bienholz *et al.* (56) estudiaron la desactivación de este catalizador en la reacción de hidrogenolisis de glicerol y consiguieron prevenirla mediante la incorporación de Ga_2O_3 . Meher *et al.* investigaron el empleo de catalizadores de Cu/Zn/Al obtenidos por calcinación de precursores de tipo hidrotalcita alcanzando una conversión de glicerol del 48% y una selectividad a 1,2-PDO superior al 90 %. Yin *et al.* (57) investigaron el efecto de la incorporación de Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 en los sistemas Cu-Zn observando variaciones notables en la selectividad a 1,2-PDO y 1,3-PDO.

Por otro lado, aunque en menor proporción, podemos encontrar **catalizadores soportados de cobre** sobre distintos óxidos. Cabe destacar el empleo de los catalizadores Cu/ SiO_2 (58-60) que alcanzan conversiones de glicerol superiores al 70 % y selectividad a 1,2-PDO del 91 % a 473 K, 9,0 MPa de H_2 , utilizando disoluciones acuosas de glicerol al 80 % después de 12h. Hou *et al.*(61) investigaron el empleo de catalizadores de cobre soportado sobre MgO a 453 K, 3,0 MPa de H_2 , con disoluciones de glicerol al 75 % dando lugar a conversiones del 30 % y selectividad del 92,8 % a 1,2-PDO, y 3,0 % a etilenglicol. Los catalizadores Cu/ Al_2O_3 preparados por impregnación húmeda incipiente han mostrado tener un comportamiento adecuado en la reacción de hidrogenolisis de glicerol a 473 K, 3,6 MPa de H_2 , con disoluciones acuosas de glicerol al 50%, después de 10 h (48).

En resumen los catalizadores basados en cobre muestran una selectividad elevada a 1,2-PDO y conversiones de glicerol bajas. Sin embargo, no existe gran diferencia en

el comportamiento observado con los catalizadores de cobre másico y soportados. En general los datos bibliográficos indican que la actividad de las partículas de cobre soportadas presentan una actividad intrínseca superior que en los catalizadores másicos donde el porcentaje de cobre en peso mayor. A partir de los datos bibliográficos se ha considerado que la atención prestada sobre los catalizadores soportados sigue siendo insuficiente a pesar de su prometedor comportamiento. Por lo tanto, uno de retos que se abordará en esta memoria será ampliar el estudio de los sistemas de cobre soportados empleados en esta reacción.

Hasta ahora se han mencionado las propiedades catalíticas (conversión y selectividad) para distintos sistemas catalíticos. Estas propiedades dependen de manera importante de las condiciones de operación por lo que, a continuación, se discutirá el efecto que tienen estas condiciones sobre la actividad catalítica.

1.2.2. Condiciones de reacción y su efecto sobre la actividad catalítica

Variables tales como la temperatura, presión de hidrógeno, concentración de glicerol en disolución, carga de catalizador, disolvente empleado, pH del medio y tiempo de reacción podrían afectar considerablemente al comportamiento catalítico y han de ser fijadas previamente a los estudios de actividad. Por lo tanto, parece oportuno realizar una breve descripción del efecto que cada variable podría tener sobre la actividad catalítica de un modo general.

En función de la **temperatura** de reacción es bien conocido que la mayor temperatura puede favorecer la deshidratación inicial de glicerol conduciendo a mayores conversiones. Temperaturas excesivamente elevadas podrían favorecer la descomposición de los intermedios de reacción, por promoción de la ruptura de enlaces C-C, o provocar una doble deshidratación de glicerol incrementando la formación de subproductos de reacción. Por el contrario, temperaturas de reacción relativamente bajas incrementan la capacidad de hidrogenación de la fase cobre, lo que incrementaría

la selectividad a productos de interés. Por lo tanto, se encontrará una temperatura óptima en la que se produzca la mayor conversión de glicerol manteniendo máxima la selectividad. La **presión** de hidrógeno es otro factor clave ya que puede tener distintos efectos en la reacción. La principal, el hidrógeno es necesario para realizar la obtención de propanodiolos. Debido a que la reacción se realiza en fase líquida un aumento de la presión de hidrógeno conduciría al incremento de la solubilidad de hidrógeno en el medio de reacción desplazando el equilibrio hacia la formación de productos. Además, debido a que la fase reducida de cobre es la que se considera activa, el incremento de la presión de hidrógeno podría inhibir la reoxidación de estas especies. Respecto a la **concentración de glicerol** en la disolución se observa, generalmente, que a medida que ésta aumenta la conversión de glicerol disminuye debido a un descenso del número de centros activos disponibles en la superficie del catalizador que, adicionalmente, puede provocar la disminución de la selectividad a productos de interés como consecuencia del incremento de reacciones secundarias. Otra de las variables a considerar es el **disolvente** empleado que, como se apuntó anteriormente, podría modificar la selectividad a productos de interés debido a la estabilización relativa de los intermedios de reacción. Respecto al **pH** del medio de reacción cabe destacar que las disoluciones acuosas de glicerol presentan un pH próximo a 6 (neutro o ligeramente acidulado) que será el pH de operación inicial. La introducción de aditivos ácidos o básicos podría modificar el comportamiento catalítico debido a un efecto sobre el mecanismo de reacción como veremos más adelante. El general el **tiempo** de reacción contribuye a un incremento de la conversión. Sin embargo, puede tener un efecto negativo en la selectividad si los productos formados no suficientemente estables y descomponen en el medio de reacción.

A partir de la bibliografía expuesta acerca de los distintos sistemas catalíticos empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol podemos observar que las condiciones de operación son muy diversas y generalmente severas. Los sistemas basados en cobre, debido a su elevada selectividad, permiten moderar tales condiciones especialmente en lo referente a la presión de hidrógeno necesaria.

Otro aspecto de interés es la realización de un **proceso de activación** previo a la reacción de hidrogenolisis de glicerol. En general, la mayoría de los trabajos descritos en la literatura los catalizadores son tratados mediante un proceso de reducción ya que afirman que la fase activa en la reacción es el metal (estado reducido) y no el óxido. Bienholz *et al.*(62) utilizaron catalizadores de CuO-ZnO preparados por un método de gel de oxalatos sin necesidad de una reducción previa en condiciones de operación de 473 K, 5MPa de H₂, y después de 7h mostraron una conversión del 46% y una selectividad a 1,2-PDO del 90%. La investigación de Huang *et al.* (58) mostró que los catalizadores de Cu/SiO₂ preparados por distintos métodos incrementan notablemente su capacidad de conversión, y manteniendo la selectividad a 1,2-PDO superior al 90%, cuando son sometidos a un proceso de reducción previo a la reacción. Por el contrario, Wang *et al.* (63) mediante el empleo de catalizadores de Cu-ZnO observó que la reducción previa de estos catalizadores incrementaba la selectividad a 1,2-PDO manteniendo prácticamente constante la conversión de glicerol. Debido a la controversia existente el proceso de activación será considerado a estudio en la presente Tesis Doctoral.

1.2.3. Mecanismo de reacción

La primera etapa para diseñar mejoras en los sistemas catalíticos es la comprensión del mecanismo de reacción. Existen numerosos mecanismos de reacción propuestos para la formación de 1,2-PDO. Aunque la mayoría de los trabajos de hidrogenolisis de glicerol sugieren la ruptura directa del enlace C-O por hidrógeno sobre partículas metálicas, actualmente los mecanismos propuestos implican la existencia de, al menos, dos etapas de reacción en los que se produce la eliminación previa de una molécula y posteriormente tiene lugar una reducción. En general se pueden distinguir dos mecanismos. El primer esquema de mecanismo para esta reacción fue propuesto por Montassier *et al.* (37) utilizando catalizadores soportados de Ru/C. El mecanismo propuesto consiste de tres etapas: (i) deshidrogenación de glicerol para dar gliceraldehído (en equilibrio con su forma enólica correspondiente); (ii)

deshidratación del alcohol primario del gliceraldehído para dar 2-hidroxiacroleína; y (iii) doble hidrogenación para dar lugar al 1,2-PDO, ver Figura 1.5.

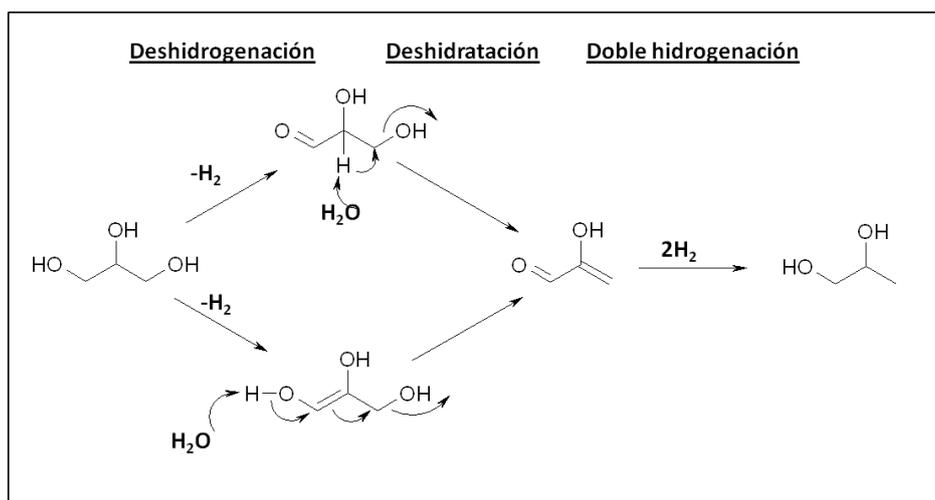


Figura 1.5. Mecanismo de reacción propuesto por Montassier *et al.* con catalizadores Ru/C.

Esta propuesta sugería la participación de los centros metálicos en las etapas de deshidrogenación y en la hidrogenación. Por otro lado se indicaba que la etapa de deshidratación del gliceraldehído ocurría mediante un ataque nucleófilo en la que podía participar una molécula de agua o grupos hidroxilos adsorbidos en superficie.

El segundo mecanismo alternativo para esta reacción fue planteado por Suppes *et al.* (38) poco tiempo después del trabajo de Montassier. Mediante el empleo de catalizadores de cobre-cromita propusieron un esquema para el mecanismo de esta reacción consistente en dos etapas: (i) deshidratación de glicerol a acetol (1-hidroxiacetona); e (ii) hidrogenación de acetol para dar lugar a 1,2-PDO, ver Figura 1.6. Los mecanismos propuestos por Montassier *et al.* y por Suppes *et al.* son clasificados como el **mecanismo básico y ácido**, respectivamente.

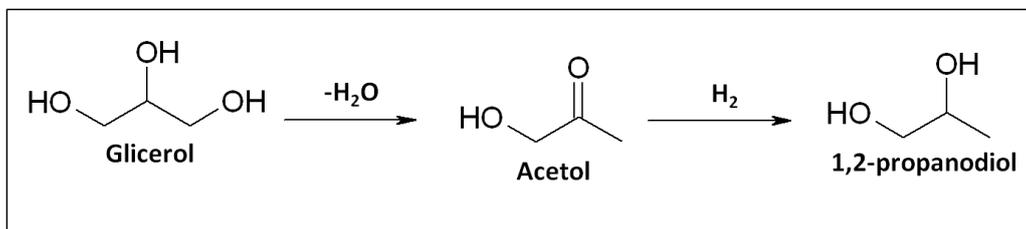


Figura 1.6. Mecanismo propuesto por Suppes *et al.* utilizando catalizadores de Cu-Cr.

1.2.3.1. Mecanismo en condiciones básicas

La principal diferencia que muestra el mecanismo básico es la formación de gliceraldehído como intermedio de reacción. Su formación se debe a la deshidrogenación de un grupo alcohol primario de glicerol en la que participa la fase metálica. La formación de este aldehído provoca a su vez la activación de los protones situados sobre los carbonos adyacentes al grupo aldehído, es decir, incrementa la acidez de estos protones. En condiciones básicas estos protones pueden ser extraídos dando lugar a la formación de la 2-hidroxiacroleína que puede ser hidrogenada para dar lugar a 1,2-PDO. En general, los trabajos descritos para la reacción de hidrogenolisis de glicerol que operan en condiciones alcalinas presentan una mayor selectividad a 1,2-PDO. De hecho, en la bibliografía reciente no se conocen trabajos en los que se obtenga 1,3-PDO bajo condiciones de operación alcalinas.

Sin embargo, unas condiciones excesivamente alcalinas pueden provocar la degradación de los intermedios de reacción. Davis *et al.* (41, 44) propusieron un mecanismo para esta reacción, basado en el de Montassier, mediante el empleo de catalizadores basados en Ru y Pt, y bimetálicos de PtRu y AuRu, bajo la adición de bases (NaOH y CaO), ver Figura 1.7. Bajo condiciones moderadas de operación la adición de estas bases contribuye notablemente al incremento de la conversión de glicerol y de la selectividad a 1,2-PDO. Este mecanismo incorpora adicionalmente las rutas para la obtención de etilenglicol, a través de una reacción retro-aldólica, y de ácido láctico, a través de una reacción de tipo Cannizzaro.

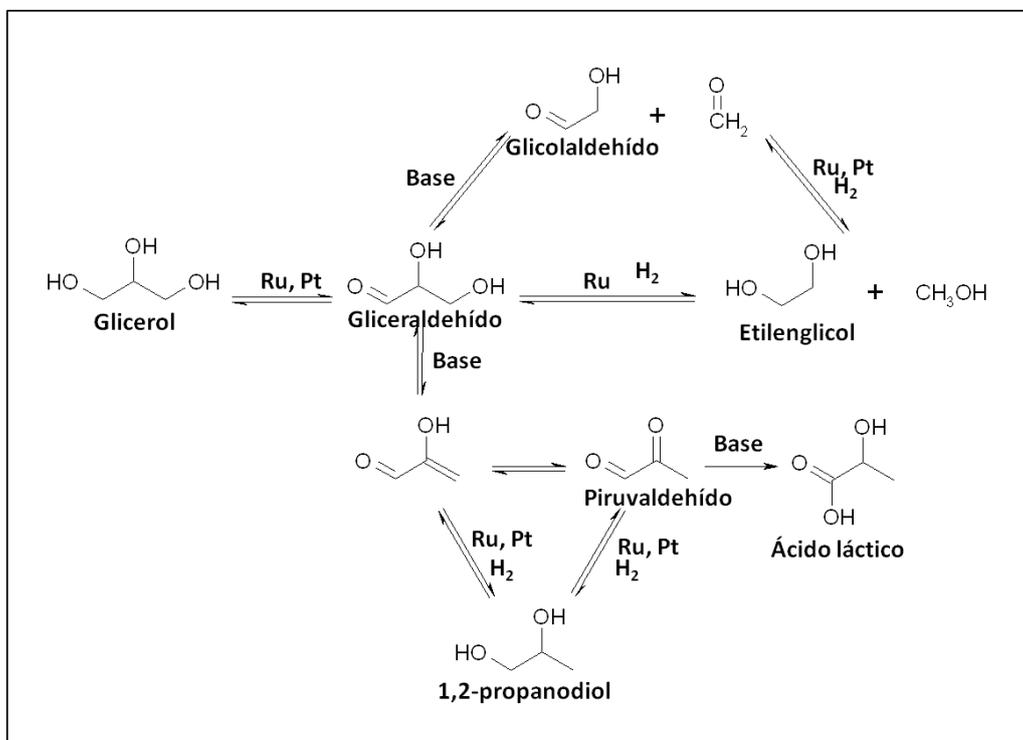


Figura 1.7. Mecanismo de reacción propuesto por Davis *et al.* con catalizadores binarios PtRu.

En ausencia de aditivos este mecanismo también puede ser promovido debido a las propiedades alcalinas del propio catalizador. Zheng *et al.*(61) propusieron la ruta Montassier para la obtención de 1,2-PDO mediante el empleo de catalizadores soportados de cobre en MgO sin la adición de bases al medio de reacción obteniendo conversión de glicerol del 48,6%, una selectividad a 1,2-PDO del 97,4% y del 0,8% a etilenglicol.

1.2.3.2. Mecanismo en condiciones ácidas

Liu *et al.* (63) utilizando catalizadores de Cu-ZnO indicaron que los centros ácidos superficiales participan en la deshidratación de glicerol, mientras que los centros

metálicos participan en la etapa de hidrogenación. Además, el mecanismo sugería otra vía de obtención de 1,2-PDO a través de un intermedio glicidol a través de la deshidratación. Si bien en estos estudios se detectó esta molécula, en la bibliografía no existen trabajos adicionales que soporten la formación de glicidol como intermedio en la hidrogenólisis de glicerol, ver Figura 1.8.

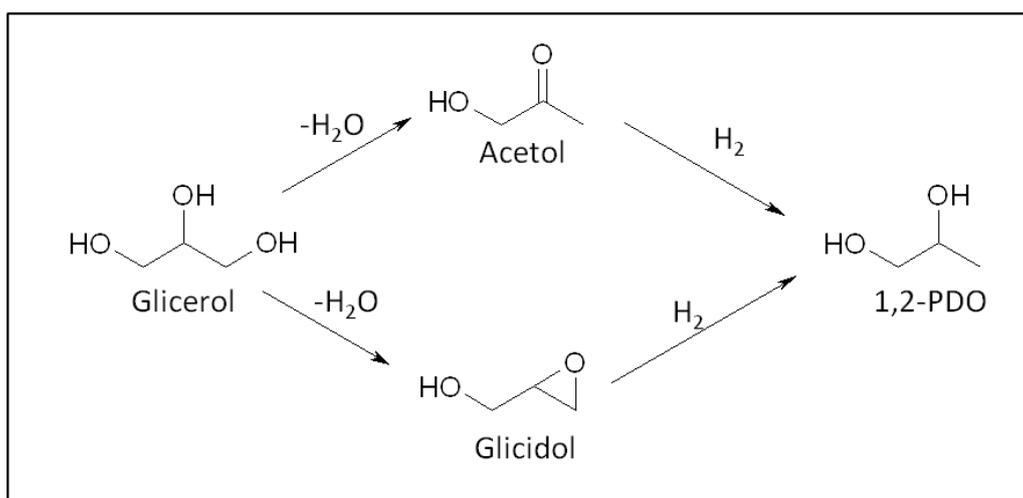


Figura 1.8. Mecanismo de reacción con catalizadores Cu-ZnO; glicidol como intermedio de reacción.

En el trabajo descrito por Lemonidou *et al.* (60) mediante el empleo de catalizadores de Ru/C se propuso un mecanismo que es una ampliación de la ruta propuesta por Suppes. También Tomishige *et al.* (39) utilizaron catalizadores de Ru/C y la adición de una resina ácida de intercambio iónico (Amberlita) y propusieron la ruta de Suppes. En estos dos últimos trabajos con Ru/C se recoge adicionalmente una ruta de formación del 1,3-PDO y de etilenglicol. En este sentido resulta aún más detallado el mecanismo propuesto por Gandarias *et al.* (64) mediante el empleo de catalizadores de Pt soportado en sílica-alúmina ácida y del que se puede extraer gran información acerca de la participación y la procedencia de muchos de los subproductos de reacción, ver Figura 1.9.

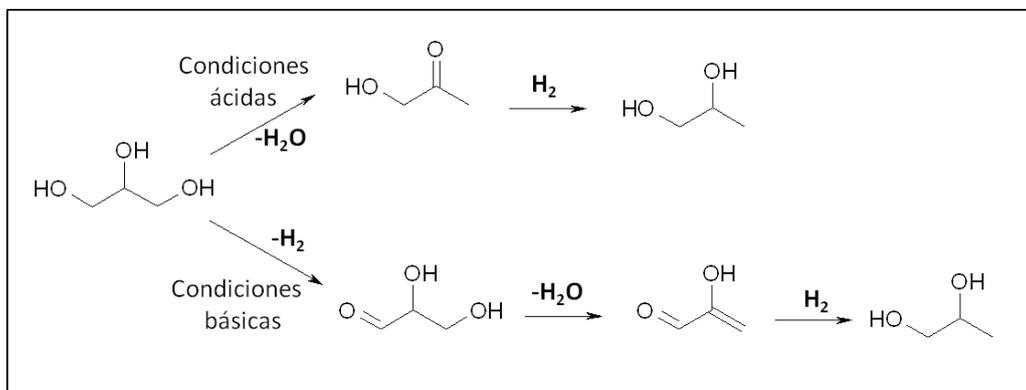


Figura 1.10. Esquema propuesto por Zheng *et al.* mediante el empleo de catalizadores Cu/MgO.

La incorporación de aditivos ácidos o básicos es capaz de modificar la ruta de formación de 1,2-PDO. Como ya se citó anteriormente los catalizadores Ru/C pueden ver modificado el mecanismo de reacción por la adición de una resina ácida de intercambio iónico (Amberlita) que es conducido por el mecanismo Suppes. Del mismo modo la adición de bases como en el trabajo de Davis *et al.* mediante el empleo de catalizadores basados en Ru son conducidos a través de un mecanismo de tipo Montassier.

Podemos resumir que los mecanismos que dirigen la reacción de hidrogenolisis de glicerol dependen principalmente de las propiedades ácido-base que predominen en el medio de reacción. En ausencia de aditivos, estas propiedades vendrán determinadas por las propiedades superficiales del catalizador empleado. Sin embargo, cuando se incorporan aditivos el medio de reacción estos son los que determinan el mecanismo que conduce a la formación de 1,2-PDO. Así, **los mecanismos propuestos inicialmente por Suppes y Montassier corresponden con el mecanismo ácido y básico, respectivamente.**

En algunos casos el empleo de cálculos basados en **estudios teóricos** ha aportado información de relevancia sobre la participación de los intermedios en la reacción de

hidrogenolisis de glicerol. Limtrakul *et al.* (65) con cálculos DFT mostró que la especie 2-propen-1,2-diol, procedente de la deshidratación de glicerol utilizando la zeolita H-ZSM-5, era formado previamente a la obtención de acetol. Pinel *et al.* (66) basados en cálculos teóricos y experimentales, simultáneamente, mostraron que para el sistema catalítico Rh/C la formación de acetol debía proceder a través de la formación de especies de tipo enol. Estas especies también fueron propuestas para la formación de acetol por Sato *et al.*(67) a partir de los datos experimentales de la reacción de hidrogenolisis de glicerol en fase vapor utilizando catalizadores de Cu-Zn.

A pesar de los numerosos estudios realizados acerca del mecanismo de reacción en la hidrogenolisis de glicerol la determinación de las especies intermedias que participan en esta reacción sigue siendo objeto de estudio y controversia. En este manuscrito se abordará la determinación de los intermedios de reacción basándonos en datos experimentales.

1.3. Bibliografía

1. F. H. M. A. E. Martin, en: J. Kroschwitz, Howe-Grant M. (Ed), 4th ed. Wiley-Interscience, New York, 1994, p. 715.
2. C. H. Zhou, J. N. Beltramini, Y. X. Fan, G. Q. Lu, *Chemical Society Reviews* 37, 527 (2008).
3. A. C. Alba-Rubio, F. Vila, D. M. Alonso, M. Ojeda, R. Mariscal, M. López Granados, *Applied Catalysis B: Environmental* 95, 279 (2010).
4. M. López Granados, A. C. Alba-Rubio, F. Vila, D. Martín Alonso, R. Mariscal, *Journal of Catalysis* 276, 229 (2010).
5. G. M. R. <http://www.oleoline.com>.
6. t. E. CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, 2006.
7. G. Leffingwell, M. A. Lesser, *Chemical and Engineering News* 22, 2009 (1944).
8. M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angewandte Chemie - International Edition* 46, 4434 (2007).
9. T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass*, (2004).
10. S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus, *Applied Catalysis B: Environmental* 70, 637 (2007).
11. H. Kimura, *Applied Catalysis A, General* 105, 147 (1993).
12. H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, Y. Inaya, *Applied Catalysis A, General* 96, 217 (1993).
13. F. Porta, L. Prati, *Journal of Catalysis* 224, 397 (2004).
14. A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, *Journal of Catalysis* 257, 163 (2008).
15. B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil, *ChemSusChem* 2, 719 (2009).
16. L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chemistry* 8, 214 (2006).
17. A. Iriondo, J. F. Cambra, M. B. Güemez, V. L. Barrio, J. Requies, M. C. Sánchez-Sánchez, R. M. Navarro, *International Journal of Hydrogen Energy*.
18. V. Nichele, M. Signoreto, F. Menegazzo, A. Gallo, V. Dal Santo, G. Cruciani, G. Cerrato, *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112, 225 (2012).
19. E. A. Sanchez, R. A. Comelli, *International Journal of Hydrogen Energy*.
20. R. S. Karinen, A. O. I. Krause, *Applied Catalysis A: General* 306, 128 (2006).
21. K. Klepáčová, D. Mravec, A. Kaszonyi, M. Bajus, *Applied Catalysis A: General* 328, 1 (2007).
22. J. A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J. M. Moreno, R. Roldán, A. Ezquerro, C. Pérez, *Applied Catalysis A: General* 346, 44 (2008).
23. S. Pariente, N. Tanchoux, F. Fajula, *Green Chemistry* 11, 1256 (2009).
24. C. A. Ferretti, C. R. Apesteguía, J. I. Di Cosimo, *Applied Catalysis A: General* 399, 146 (2011).
25. M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito, C. Pastore, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 257, 149 (2006).

26. C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, J. M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, A. Jiménez-López, P. M. Torres, *Catalysis Today* 167, 84 (2011).
27. C. M. R. O. Chemical profile-Propylene Glycol, 2005).
28. <http://www.sriconsulting.com>.
29. e. W. W.-V. E. C. J. Sullivan, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed., 2005.
30. D. C. Cameron, N. E. Altaras, M. L. Hoffman, A. J. Shaw, *Biotechnology Progress* 14, 116 (1998).
31. C. E. Nakamura, G. M. Whited, *Current Opinion in Biotechnology* 14, 454 (2003).
32. B. G. Wang, M. Liu, C. Y. Du, J. Y. Shen, Z. A. Cao, *Guocheng Gongcheng Xuebao/The Chinese Journal of Process Engineering* 6, 144 (2006).
33. U. M. Che Tessie.
34. W. W. J. E. Drent, US6080898 (2000).
35. S. P. Crabtree, R. C. Lawrence, M. W. Tuck, D. V. Tyers, *Hydrocarbon Processing* 85, (2006).
36. A. J. A. Monick, their chemistry, properties and manufacture, Reinhold Book Corporation, 1968, p. 315.
37. C. Montassier, J. C. Ménézo, L. C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier, *Journal of Molecular Catalysis* 70, 99 (1991).
38. M. A. Dasari, P. P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, *Applied Catalysis A: General* 281, 225 (2005).
39. T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Applied Catalysis A: General* 318, 244 (2007).
40. J. Wang, S. Shen, B. Li, H. Lin, Y. Yuan, *Chemistry Letters* 38, 572 (2009).
41. E. P. Maris, R. J. Davis, *Journal of Catalysis* 249, 328 (2007).
42. I. Furikado, T. Miyazawa, S.Koso, A. Shimao, K. Kunimori, K. Tomishige, *Green Chemistry* 9, 582 (2007).
43. J. Chaminand, L. A. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier, *Green Chemistry* 6, 359 (2004).
44. E. P. Maris, W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis, *Journal of Catalysis* 251, 281 (2007).
45. W. Yu, J. Zhao, H. Ma, H. Miao, Q. Song, J. Xu, *Applied Catalysis A: General* 383, 73 (2010).
46. I. Jiménez-Morales, F. Vila, R.Mariscal, A. Jiménez-López, *Applied Catalysis B: Environmental* 117, 253 (2012).
47. C. W. Chiu, A. Tekeei, W. R. Sutterlin, J. M. Ronco, G. J. Suppes, *AIChE Journal* 54, 2456 (2008).
48. L. Guo, J. Zhou, J. Mao, X. Guo, S. Zhang, *Applied Catalysis A: General* 367, 93 (2009).
49. C. Liang, Z. Ma, L. Ding, J. Qiu, *Catalysis Letters* 130, 169 (2009).
50. N. D. Kim, S. Oh, J. B. Joo, K. S. Jung, J. Yi, *Topics in Catalysis* 53, 517 (2010).

51. N. D. Kim, S. Oh, J. B. Joo, K. S. Jung, J. Yi, *Korean Journal of Chemical Engineering* 27, 431 (2010).
52. A. Marinoiu, G. Ionita, C. L. Gáspár, C. Cobzaru, D. Marinescu, C. Teodorescu, S. Oprea, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 99, 111 (2010).
53. R. B. Mane, A. A. Ghalwadkar, A. M. Hengne, Y. R. Suryawanshi, C. V. Rode, *Catalysis Today* 164, 447 (2011).
54. M. Balaraju, V. Rekha, P. S. Sai Prasad, R. B. N. Prasad, N. Lingaiah, *Catalysis Letters* 126, 119 (2008).
55. S. Wang, Y. Zhang, H. Liu, *Chemistry - An Asian Journal* 5, 1100 (2010).
56. A. Bienholz, R. Blume, A. Knop-Gericke, F. Girgsdies, M. Behrens, P. Claus, *Journal of Physical Chemistry C* 115, 999 (2011).
57. Y. Feng, H. Yin, A. Wang, L. Shen, L. Yu, T. Jiang, *Chemical Engineering Journal* 168, 403 (2011).
58. Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, *Chemistry of Materials* 20, 5090 (2008).
59. J. Zheng, W. C. Zhu, C. X. Ma, M. J. Jia, Z. L. Wang, Y. H. Hou, W. X. Zhang, *Polish Journal of Chemistry* 83, 1379 (2009).
60. E. S. Vasiliadou, A. A. Lemonidou, *Applied Catalysis A: General* 396, 177 (2011).
61. Z. Yuan, J. Wang, L. Wang, W. Xie, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng, *Bioresource Technology* 101, 7088 (2010).
62. A. Bienholz, F. Schwab, P. Claus, *Green Chemistry* 12, 290 (2010).
63. S. Wang, H. Liu, *Catalysis Letters* 117, 62 (2007).
64. I. Gandarias, P. L. Arias, J. Requies, M. B. Güemez, J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* 97, 248 (2010).
65. K. Kongpatpanich, T. Nanok, B. Boekfa, M. Probst, J. Limtrakul, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 6462 (2011).
66. F. Auneau, C. Michel, F. Delbecq, C. Pinel, P. Sautet, *Chemistry - A European Journal* 17, 14288 (2011).
67. S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Applied Catalysis A: General* 347, 186 (2008).

Capítulo 2

Objetivos y metodología

El **objetivo principal** de este trabajo es la identificación y desarrollo de **catalizadores sólidos activos y selectivos en la reacción de hidrogenolisis de glicerol para obtener 1,2-propanodiol de manera eficiente y competitiva**, es decir bajo condiciones de reacción moderadas.

El trabajo recogido en esta memoria presenta **gran interés** bajo distintos puntos de vista. Considerando el **ámbito industrial** la obtención de catalizadores sólidos que permitan llevar a cabo la valorización de glicerol vía hidrogenolisis de un modo eficiente puede resultar una solución para reducir los costes finales del proceso industrial de producción de biodiesel. Desde un punto de vista **medioambiental** el éxito de esta propuesta permitiría dar salida al excedente de glicerol generado durante el proceso de producción de biodiesel evitando que éste deba ser almacenado y, además, supone una ruta alternativa y renovable para la obtención de 1,2-PDO. En cuanto a su contexto **académico** la investigación recogida en esta memoria aporta información para alcanzar una mayor comprensión de la reacción de hidrogenolisis de glicerol. Además, los resultados descritos podrían ser de utilidad para el estudio de la reacción de hidrogenolisis de polialcoholes procedentes de la biomasa y para el desarrollo de nuevos catalizadores basados en cobre.

Para alcanzar el objetivo principal de este trabajo se han propuesto los siguientes **objetivos parciales**:

1. Desarrollar catalizadores sólidos económicos basados en cobre que presenten elevada conversión y selectividad en la reacción de hidrogenolisis de glicerol para obtener 1,2-PDO bajo condiciones moderadas de reacción.
2. Establecer e identificar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores que promueven la actividad en esta reacción.
3. Determinar las especies intermedias y el mecanismo de reacción que conduce a la formación selectiva de 1,2-PDO.

La **metodología** seguida para alcanzar los objetivos propuestos se presenta en el esquema de la Figura 2.1 . Las actividades han sido estructuradas del siguiente modo:

- a) Preparación y pretratamiento de los precursores catalíticos basados en cobre, en el que se estudiará la influencia del contenido de cobre y de los diferentes protocolos de activación.
- b) Posteriormente se llevarán a cabo los ensayos de actividad catalítica de los catalizadores activados que, paralelamente, serán caracterizados mediante diversas técnicas físico-químicas permitiendo establecer una correlación estructura-actividad.
- c) Las conclusiones extraídas de la tarea precedente serán empleadas para mejorar los catalizadores basados en cobre mediante la selección apropiada de un promotor.
- d) Finalmente, se procederá a identificar los intermedios de reacción mediante la técnica DRIFTS que, junto con la hidrogenólisis de glicerol deuterado (estudio isotópico) y el análisis con RMN- ^1H de los productos de reacción, nos permitirá proponer un mecanismo de reacción para estos sistemas catalíticos.

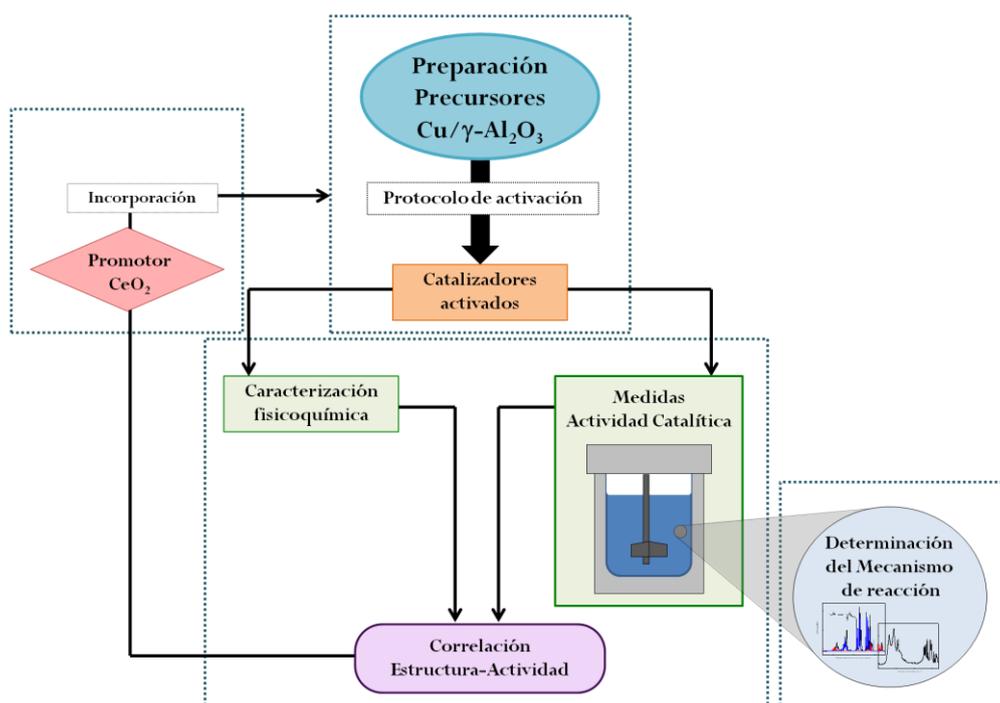


Figura 2.1. Metodología aplicada para la consecución de los objetivos propuestos.

Hay que considerar que el estudio que abordará la determinación del mecanismo de reacción en la hidrogenólisis de glicerol será realizado empleando algunos de los resultados extraídos de la correlación estructura-actividad en los apartados anteriores.

Capítulo 3

Materiales y técnicas experimentales

| | |
|---|----|
| 3.1. Reactivos comerciales empleados | 51 |
| 3.2. Actividad Catalítica | 53 |
| 3.2.1. Equipo de activación de las muestras sólidas..... | 53 |
| 3.2.2. Equipo de reacción..... | 55 |
| 3.2.3. Análisis de los productos líquidos por cromatografía de gases..... | 56 |
| 3.2.4. Análisis del contenido de agua mediante valorización Karl-Fischer | 57 |
| 3.2.5. Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN- ¹ H)..... | 59 |
| 3.3. Técnicas de caracterización | 61 |
| 3.3.1. Análisis Químico: Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total | 62 |
| 3.3.2. Caracterización Estructural | 63 |
| 3.3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD) | 63 |
| 3.3.2.2. Análisis de los gases desprendidos por espectrometría de masas (EGA-MS)..... | 65 |
| 3.3.2.3. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H ₂)..... | 66 |
| 3.3.3. Caracterización Textural: Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ | 67 |
| 3.3.4. Caracterización Superficial | 68 |
| 3.3.4.1. Quimisorción de N ₂ O por cromatografía frontal..... | 68 |
| 3.3.4.2. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) | 70 |
| 3.3.4.3. Desorción de amoníaco a Temperatura Programada (TPD-NH ₃) | 72 |
| 3.3.4.4. Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa por Transformada de Fourier (DRIFT) | 73 |
| 3.4. Bibliografía | 77 |

Este capítulo ha sido estructurado en tres apartados generales que corresponden a: (i) la relación de **reactivos comerciales** de partida que han sido utilizados para generar esta memoria; (ii) la descripción detallada de los **equipos de reacción** y de **análisis de productos**, así como las condiciones de reacción empleadas; y (iii) la enumeración de las técnicas de caracterización fisicoquímica utilizadas así como una breve descripción de los equipos empleados. En este apartado también se han descrito el procedimiento experimental llevado a cabo y las muestras sobre las que han sido aplicadas. Cabe destacar que la preparación de los precursores y los protocolos de activación catalíticas han sido descritos en los capítulos correspondientes a fin de facilitar su seguimiento.

El objetivo de la inclusión de este capítulo no es otro que aportar la información necesaria y suficiente que permita la reproducción experimental de los resultados descritos en la presente memoria en otros laboratorios.

3.1. Reactivos comerciales empleados

En este apartado se han recopilado los reactivos comerciales empleados y se han clasificado en función de su estado de agregación (gases, líquidos y sólidos), considerando la pureza y la casa comercial en la que fueron adquiridos.

- Reactivos Sólidos:
 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 98-100 %).
 - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99,99 %).
 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, alta área superficial $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ aprox.).
 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sigma Aldrich, > 98 %, área superficial $< 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).
 - KBr (Sigma Aldrich, > 99 %, grado FTIR).

- Reactivos Líquidos:
 - Glicerol (Sigma Aldrich, reagent plus, > 99 %).
 - 1,2-propanodiol (Sigma Aldrich, puriss. p.a., ACS reagent, > 99,5 % (CG)).
 - 1,3-propanodiol (Fluka, puriss. > 99,0 % (CG)).
 - Etilenglicol (Fluka, puriss. p.a. > 99,5 % (CG)).
 - Acetol (Sigma Aldrich, technical grade, 90 %).
 - Ácido láctico (Sigma Aldrich, purum. > 90 %).
 - Metanol (Sigma-Aldrich, puriss. p.a., ACS reagent, > 99,8 % (CG)).
 - Etanol (Sigma-Aldrich, ACS reagent, > 99,5 %).
 - Acetona (Sigma Aldrich, spectranal. grade > 99,5 %).
 - Valerato de etilo (Sigma Aldrich, Analytical standard > 99,7 %).
 - Glicerol-d8 (Sigma Aldrich, pureza 98 %, pureza isotópica 98 % átomos D).
 - D₂O (Sigma Aldrich, 99,990 % átomos de D).
 - Amoníaco 30 % (Panreac).

- Gases (todos los gases han sido suministrados por la casa *Air Liquid*, la pureza se cita en porcentaje en volumen):
 - O₂ (N-40), 99,99 %.
 - H₂ (N-50), 99,999 %.
 - N₂ (N-45), 99,995 %.

- He (N-50), 99,999 %.
- Ar (N-50), 99,999 %.
- N₂O/Ar/N₂, 0,1 % N₂O, 0,1 % Ar, resto N₂.
- NH₃/He (N-38), 4,98 % NH₃ en He.
- CO/He (N-38), 4,98 % CO en He.
- H₂/He (N-38), 4,98 % H₂ en He.

3.2. Actividad Catalítica

En este apartado se detallará el equipo de reacción utilizado para llevar a cabo las medidas de actividad catalítica así como las condiciones experimentales empleadas. También se describirán los equipos de análisis para la detección y cuantificación de los productos de reacción.

3.2.1. Equipo de activación de las muestras sólidas

Las muestras sólidas empleadas en esta memoria fueron sometidas a distintos tratamientos para su empleo en reacción o para su caracterización. El equipo empleado para este propósito consiste en un reactor de pulsos adaptado por la casa *PID Eng&Tech*. Está equipado con cuatro líneas de gases, dotada cada una con una válvula y un controlador que permite trabajar de forma independiente. Además, el equipo está dotado de un horno vertical para tratamiento a temperatura controlada. A la salida del horno hay un capilar calefactado conectado a un espectrómetro de masas que permite el registro y la identificación de los gases desprendidos durante el tratamiento. El espectrómetro de masas (BALTZER Prisma QMS 200) está equipado con ionizador de impacto electrónico (IE), analizador cuadrupolar y detector de *Copa de Faraday*. El

equipo está dotado de una bomba de vacío primario, una bomba turbomolecular y una bomba de membrana auxiliar (ver Figura 3.1.).

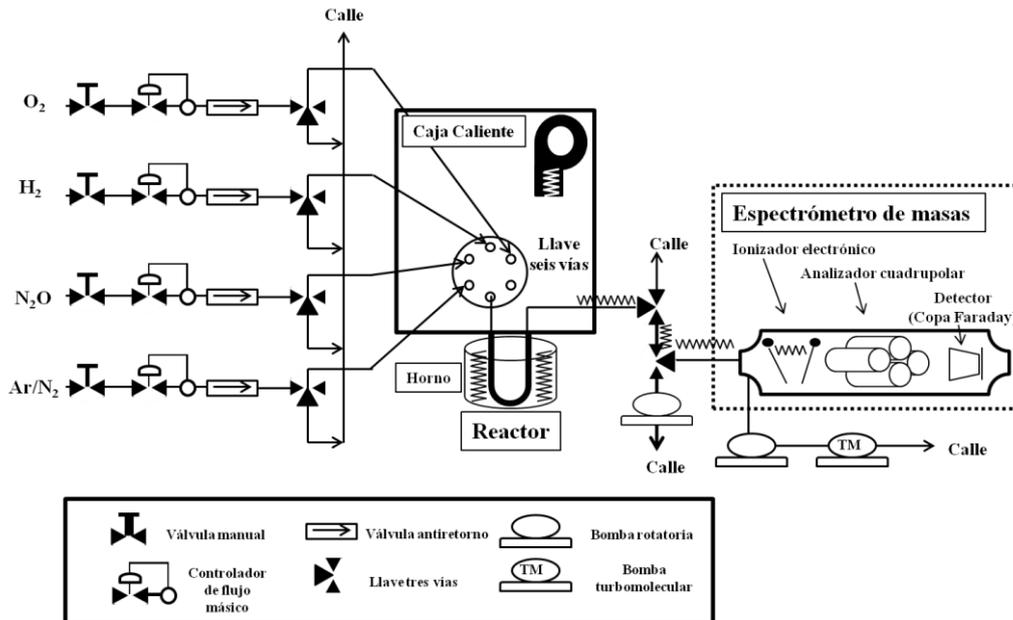


Figura 3.1. Esquema del equipo de activación conectado a un espectrómetro de masas.

La espectrometría de masas es una técnica analítica que permite la separación, detección y determinación de especies moleculares. Para ello las muestras a analizar han de ser introducidas en estado gaseoso en la cámara de espectrometría. Esta cámara debe trabajar en condiciones de alto vacío por lo que se precisa el empleo de un conjunto de bombas extractoras. Una vez introducida la muestra, las especies moleculares son ionizadas formando cationes radicales, $M^{\bullet+}$. Estos cationes radicales atraviesan un analizador de masas que, aplicando un potencial variable de radiofrecuencia (o mediante el empleo de un campo magnético), es capaz de separarlos en función de la relación m/z donde m indica la masa del fragmento iónico y z indica la carga eléctrica. Una vez separados los iones llegan al transductor o detector donde

colisionan y su energía cinética es transformada en una señal eléctrica que genera el espectro de masas correspondiente.

3.2.2. Equipo de reacción

Las reacciones de hidrogenolisis de glicerol fueron llevadas a cabo en un reactor tipo Parr de acero inoxidable de 100 mL de volumen provisto con un *liner* de vidrio, como se describe en la Figura 3.2. El reactor está equipado con un agitador mecánico, toma de muestras, entrada-salida de gases, controlado con un termopar tipo K, y manta calefactora. Los productos líquidos fueron extraídos directamente del medio de reacción utilizando la toma de muestras que contiene un filtro adaptado de PEEK con un tamaño de poro de 2 μm (*Upchurch Scientific*).

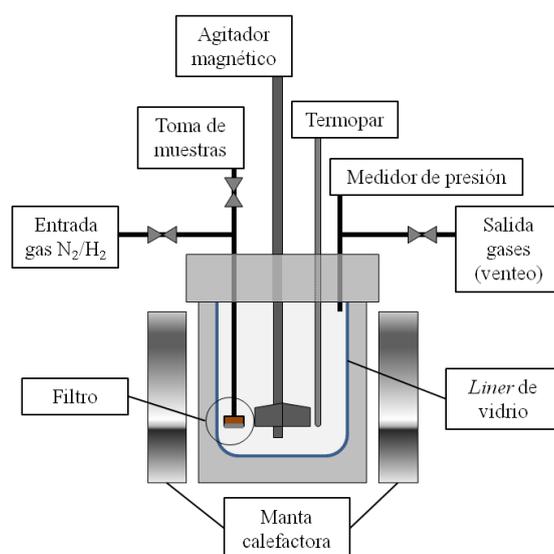


Figura 3.2. Esquema del reactor Parr empleado para las medidas de actividad catalítica.

En un experimento típico de reacción 25 g de una disolución acuosa de glicerol (20 g de glicerol y 5 g de agua desionizada; **80 % en peso de glicerol**) fueron cargados en el reactor y sobre ésta se añadieron 0,4 g de **catalizador activado (2 % en peso**

respecto de la glicerol). El reactor fue sellado y purgado varias veces con nitrógeno. La mezcla fue calentada con una rampa de calentamiento ($\beta = 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) hasta la temperatura de reacción (493 K) y agitada mecánicamente con una velocidad de 500 rpm, considerando este momento como tiempo cero. Durante el proceso de calentamiento a 413 K el sistema fue presurizado con 2,4 MPa de hidrógeno. La presión autógena del reactor a esta temperatura fue de 0,6 MPa alcanzando una presión final de trabajo de 3,0 MPa que se mantuvo constante durante el transcurso de la reacción, alimentándolo con gas hidrógeno si fuese necesario. La reacción fue detenida después de 8 h.

3.2.3. Análisis de los productos líquidos de reacción por cromatografía de gases

Los productos líquidos obtenidos de reacción fueron analizados mediante el empleo de un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6890N) equipado con una columna capilar (ZB-WAX: 30 m x 0,32 mm x 0,50 μm) y un detector de ionización en llama (FID). Los principales productos detectados fueron 1,2-propanodiol, acetol y etilenglicol. Las muestras de análisis se prepararon añadiendo 0,2 g de la mezcla líquida de reacción, 0,2 g de valerato de etilo (estándar interno) y 15 g de acetona como disolvente. Para determinar el factor de respuesta de los diferentes compuestos de interés analizados se realizó un curva de calibrado con diferentes soluciones preparadas con concentraciones conocidas de los mismos. De este modo es posible calcular la conversión de glicerol, y la selectividad y rendimiento hacia la formación de los productos de interés. La conversión de glicerol fue definida como la relación entre los moles consumidos de glicerol y el número total de moles de glicerol presentes inicialmente. La selectividad a productos fue definida como la relación entre los moles de producto obtenido y los moles consumidos de glicerol. El rendimiento a un producto fue definido como la relación entre el número de moles obtenidos de un producto y el número de moles de glicerol al inicio de reacción.

$$\text{Conversión de glicerol (\%)} = \frac{\text{moles de glicerol consumido}}{\text{moles de glicerol iniciales}} \times 100$$

$$\text{Selectividad a productos (\%)} = \frac{\text{moles de producto obtenido}}{\text{moles de glicerol consumido}} \times 100$$

$$\text{Rendimiento a productos (\%)} = \frac{\text{moles de producto obtenido}}{\text{moles de glicerol iniciales}} \times 100$$

En la Figura 3.3. se muestra un cromatograma de una disolución modelo de productos de la reacción de hidrogenolisis de glicerol. Además de los productos anteriormente mencionados se han incluido otros posibles subproductos que podrían formarse en el medio de reacción (metanol, etanol, 1,3-PDO).

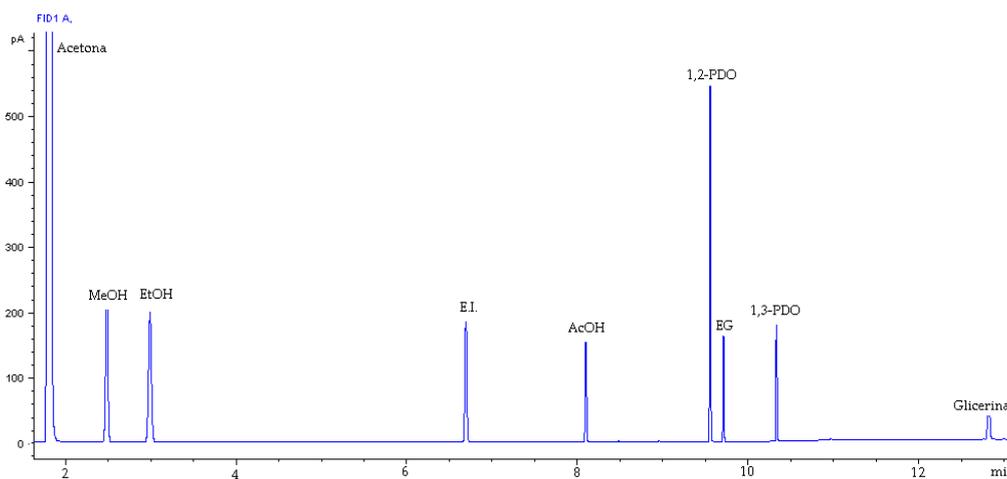
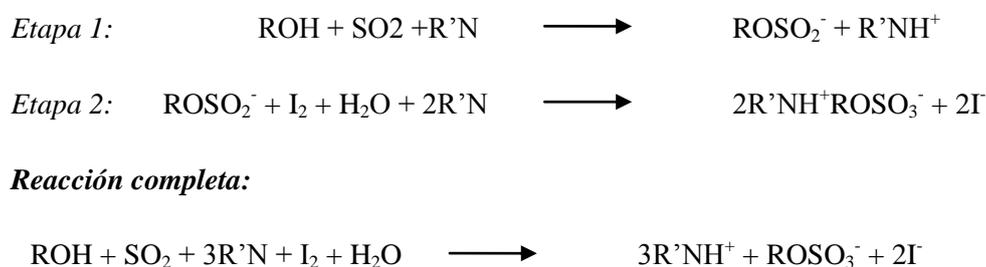


Figura 3.3. Cromatograma de disolución modelo de la reacción de hidrogenolisis de glicerol.

3.2.4. Análisis del contenido de agua mediante valorización Karl-Fischer

La reacción general de hidrogenolisis de glicerol supone la formación de un mol de agua por cada mol de producto obtenido. Hay que tener en cuenta que el contenido

de agua en la disolución podría verse incrementado, adicionalmente, a causa de reacciones secundarias de deshidratación y otras reacciones de condensación. La valoración de esta cantidad permitirá determinar si dichas reacciones secundarias tienen lugar en el medio de reacción en las condiciones de operación. Para ello, la cantidad de agua en la muestra ha sido determinada por valoración analítica siguiendo el **método Karl-Fischer**. Este método consiste en una valoración coulombiométrica o volumétrica. Para ello se utiliza una celda de valoración formada por un ánodo y un cátodo separados entre sí por una membrana permeable a los iones. En el ánodo se encuentra la muestra de analito junto al reactivo de Karl Fischer (agente de valoración). Este reactivo consiste es una disolución alcohólica (metanol anhidro) formada por yodo molecular (I_2), una base (normalmente una amina terciaria, imidazol o piridina) y dióxido de azufre (SO_2) en proporciones 1:3:10 (1). El proceso que tiene lugar puede ser descrito en dos etapas. La primera consiste en un proceso de oxidación del SO_2 generando iones sulfito. En una segunda etapa, los iones sulfito en presencia de yodo molecular y agua es capaz de oxidarse dando lugar a iones yoduro (2).



Durante el proceso se suministra corriente eléctrica al circuito permitiendo que el ánodo reduzca los iones yoduro a yodo molecular generando un ciclo de reacciones que concluye cuando se consumen todos los moles de H_2O . Mediante el empleo de dos electrodos de Pt se puede determinar el punto de equivalencia en el que la disolución no contiene iones yoduro. En este instante se observa una caída abrupta del potencial que marca el final de la valoración. La corriente suministrada durante el proceso

permite calcular el número de moles de H₂O consumidos y, por lo tanto, presentes en la muestra analito.

Para realizar este análisis se utilizó un valorador volumétrico Karl Fischer comercial Mettler Toledo DL31. Los reactivos empleados fueron Hydranal-Solvent E (disolución metanólica de dióxido de azufre e imidazol) como medio de trabajo e Hydranal-Titrant 5E (solución metanólica de iodina) como agente valorante. El procedimiento experimental consistió en la dilución de 10 mg de muestra de reacción en metanol anhidro.

3.2.5. Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN-¹H)

Esta técnica ha sido empleada para determinar indirectamente la estructura de los intermedios de reacción que participan en la reacción de hidrogenolisis de glicerol para dar lugar a 1,2-propanodiol.

El fundamento de esta técnica reside en la determinación en los cambios producidos en el momento de spin nuclear de los átomos (en este caso de los protones, spin 1/2) en presencia de un campo magnético externo. La aplicación de éste puede provocar el desdoblamiento de los niveles en función de la orientación de los spines nucleares generando dos estados energéticos (+1/2 y -1/2). Cuando la muestra es irradiada se producen transiciones entre estos dos niveles que precisan una energía en el rango de las radiofrecuencias. La energía de estos tránsitos depende de la separación entre los niveles que a su vez depende del campo magnético aplicado. Sin embargo, dependiendo del entorno químico el *campo magnético efectivo* que actúa sobre los núcleos puede ser distinto al campo magnético externo. Así, las variaciones en la densidad electrónica de los núcleos debidas al entorno químico modifica la separación energética entre los niveles energéticos correspondientes a cada núcleo. La separación de la señal de un protón respecto a otro es lo que se denomina *desplazamiento químico* (δ) expresado en partes por millón,

$$\delta = \frac{\Delta H}{H} 10^6 \text{ si se modifica el campo magnético externo,}$$

donde \mathbf{H} es el campo magnético aplicado y $\Delta\mathbf{H}$ es la diferencia del campo con que resuena uno y otro núcleo, cuando se varía el campo externo aplicado. Si lo que se varía es la frecuencia el desplazamiento viene dado por

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu} \mathbf{10^6} \text{ si se modifica la frecuencia,}$$

donde ν es la frecuencia aplicada y $\Delta\nu$ la diferencia de frecuencia entre los picos. A partir del desplazamiento químico se puede determinar el tipo de átomo que contiene la molécula y la intensidad de la señal será proporcional a la cantidad de átomos con el mismo entorno.

Por otro lado, cabe destacar que la presencia de otros núcleos puede provocar un desdoblamiento adicional de las señales en el espectro RMN. Este efecto se conoce como *acoplamiento spin-spin* y se debe a que los núcleos con distinto entorno químico presentan un campo magnético nuclear propio que ejerce el mismo efecto que el campo magnético externo (aunque con menor intensidad). Este efecto provoca un desdoblamiento adicional de los picos en RMN y aporta información útil acerca del entorno químico de los átomos. Tal efecto permite determinar la estructura química de la muestra.

Para la realización de las medidas de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN- ^1H) se ha empleado un espectrómetro del tipo Bruker XRD-500. Antes del análisis los compuestos líquidos puros (glicerol y 1,2-propanodiol) que fueron diluidos previamente en D_2O . La muestra de los productos de reacción de hidrogenolisis de glicerol-d8 (en D_2O) fue analizada sin ningún pretratamiento adicional. Las distintas muestras líquidas fueron colocadas en tubos de análisis de vidrio e introducidas en la cámara de resonancia magnética. Los espectros fueron recogidos a temperatura ambiente con una frecuencia de 500 MHz. El desplazamiento químico fue expresado en partes por millón (ppm) usando la fracción protónica de D_2O (4,699 ppm) como referencia. El tratamiento de los espectros se realizó utilizando el programa informático *MestReNova 7.1.0*.

3.3. Técnicas de caracterización

En este apartado se recogen las técnicas de caracterización que han sido empleadas en la presente memoria. En las distintas secciones se detallará la información que se puede extraer de cada una de ellas así como las muestras sobre las que han sido aplicadas. En los casos en que se ha estimado oportuno se ha realizado una breve explicación del fundamento teórico en que están basadas. Del mismo modo se ha realizado una descripción de los equipos operativos empleados y del procedimiento experimental seguido para realizar las medidas de caracterización. En la Tabla 3.1. se resumen las distintas técnicas que han sido agrupadas en función de la información que facilitan: análisis químico, estructural, textural y superficial.

Tabla 3.1. Técnicas de caracterización fisicoquímica empleadas.

| Tipo de Caracterización | Técnica de Caracterización | Información Proporcionada |
|-------------------------|--|--|
| Análisis químico | Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) | Análisis químico másico |
| Estructural | Difracción de Rayos X (XRD) | Fases cristalinas y tamaño medio de partículas |
| | Análisis de los gases desprendidos por espectrometría de masas (EGA-MS) | Temperatura descomposición de precursores catalíticos |
| | Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂) | Temperatura de reducción de cobre y dispersión cualitativa |
| Textural | Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ | Área superficial y textura porosa |
| Superficial | Quimisorción de N ₂ O | Área superficial de cobre metálico |
| | Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) | Análisis superficial, dispersión y estado de oxidación |
| | Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH ₃) | Fortaleza y densidad superficial de centros ácidos |
| | Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa por Transformada de Fourier (DRIFT) | Determinación de estados de oxidación. Determinación estructural de compuestos intermedios |

3.3.1. Análisis Químico: Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)

La Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total es una técnica microanalítica que permite el análisis de aleaciones, catalizadores, cerámicas y nuevos materiales, siendo capaz de analizar cualitativa y cuantitativamente elementos comprendidos entre el Si (Z=14) y el U (Z=92) hasta niveles de traza (3). Esta técnica aplicada a los catalizadores sólidos activados permite determinar la composición másica de sus elementos constituyentes (Cu, Al y Ce) y calcular la relación atómica entre ellos.

El **fundamento teórico** de la Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos. La base de esta técnica analítica es la medida de la energía de la radiación emitida en estas transiciones energéticas. El fenómeno de fluorescencia puede describirse en dos procesos:

(i) **Excitación:** la aplicación de una radiación con la energía adecuada provoca la absorción energética del sistema debido a la promoción electrónica de éste que conduce a un estado de excitado de mayor energía. En el caso de la radiación con Rayos X estos electrones proceden de las capas internas.

(ii) **Emisión:** debido a la mayor energía de los estados excitados estos son inestables y tienden a recuperar su estado fundamental. Para ello los electrones externos tienden a ocupar los huecos dejados en las capas internas. Estos saltos electrónicos provocan un desprendimiento energético que es conocido como Fluorescencia. El tiempo característico de este proceso es de 10^{-8} s.

La energía de Fluorescencia es característica de cada núcleo atómico. Por lo tanto, a partir de la longitud de onda mostrada se puede identificar la composición atómica de una muestra. La intensidad con la que se produce este fenómeno depende directamente de la concentración de atómica en la muestra.

Los análisis de TXRF se llevaron a cabo en un espectrómetro Seifert EXTRA-II, equipado con una fuente de rayos X con ánodos de Mo y W, detector de Si (Li) con un área activa de 80 mm² y una resolución de 157 eV a 5,9 KeV (Mn K_α). El equipo dispone de un sistema de procesamiento electrónico para su posterior tratamiento informático. El **procedimiento experimental** seguido para realizar consistió en la molienda de 10 mg de muestra sólida con un mortero de ágata hasta un tamaño de partícula inferior a 30 μm. La muestra fue suspendida en 2 mL de agua desionizada y homogeneizada con ayuda de ultrasonidos. Sobre esta muestra se añade un estándar interno basado en cobalto. Una alícuota de 2 μL de esta suspensión fue depositada en un portamuestras y el disolvente fue evaporado a vacío.

3.3.2. Caracterización Estructural

3.3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica ha sido empleada sobre todas las muestras activadas mostradas en esta memoria. El objetivo de su empleo es la identificación de las fases cristalinas y la determinación del tamaño medio de las partículas formadas después del proceso de activación. Estos datos permiten extraer información acerca de la dispersión superficial de los distintos componentes.

El fundamento teórico del método de Difracción de Rayos X se basa en la suposición de que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas que lo constituyen y cuya distancia de separación interatómica (iónica o molecular) es próxima a la longitud de onda de los Rayos X. Considerando las leyes ópticas estos cristales pueden dar lugar a fenómenos de difracción que son característicos de cada estructura cristalina. A efectos prácticos estos cristales funcionan del mismo modo que una rejilla permitiendo el paso luz a través de los huecos que dejan.

Para que este fenómeno tenga lugar se deben cumplir ciertas condiciones. El sólido ha de estar constituido por una red regular y periódica en el espacio. Los sólidos amorfos incrementan las interacciones destructivas al ser irradiados y no permiten detectar los rayos difractados. Cada sólido presenta un patrón de difracción distinto que varía en función de su composición y estructura cristalina. Mediante la ley de Bragg ($2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$) se puede determinar que la difracción de Rayos X depende de la longitud de onda de la radiación (λ), de la distancia interplanar (d) de la estructura cristalina y del ángulo de incidencia del haz (θ) (4). Se puede deducir que únicamente aquellas radiaciones que cumplan estas condiciones constituirán el patrón de difracción de un sólido.

En general para los sólidos heterogéneos, y en particular para los catalizadores heterogéneos que han sido empleados en esta memoria, los patrones de difracción suelen ser registrados empleando el método convencional de polvo (5). Este método permite la determinación de distintas fases cristalinas acomodadas dentro de la red sólida. Además, los patrones de difracción pueden ser empleados para determinar el tamaño medio de partícula mediante la ecuación de Scherrer (6):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

donde D es el tamaño medio de cristal, K es un factor de forma de cristal (0,17-1,7, normalmente 0,9), λ es longitud de onda, β es la anchura de un pico seleccionado y se calcula mediante la fórmula $\beta^2 = B^2 - b^2$ donde B es la anchura experimental a mitad de pico y b es una corrección debida al aparato (0,02° en nuestro caso).

Para la obtención de los patrones de difracción de las distintas muestras sólidas de la presente memoria se ha empleado un difractómetro X'pert Pro PANalitical, equipado con monocromador secundario de grafito que emplea la radiación Cu-K α ($\lambda = 0,15418\text{nm}$, valor promedio entre Cu-K α_1 y Cu-K α_2). Las condiciones de trabajo de la fuente fueron 40 kV y 40 mA. El procedimiento experimental consistió en la molturación de los catalizadores activados que fueron depositados en portamuestras de

acero que evita interferencias. Los difractogramas fueron registrados en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulo de Bragg (2θ) entre los 4 y 90° , con resolución de $0,02^\circ$ y una acumulación de 2s. El tratamiento de datos se realizó empleando el sistema informático X'pert Highscore Plus que posibilitó la rápida identificación de las fases cristalinas utilizando una base de datos internacional (*International Centre of Diffraction Data-ICDD*).

3.3.2.2. Análisis de los gases desprendidos por espectrometría de masas (EGA-MS)

Esta técnica nos permite determinar el perfil de descomposición de los precursores catalíticos en función de la atmósfera y temperatura aplicadas. En nuestro caso, a partir de estos perfiles se pudo seleccionar la temperatura de calcinación adecuada que permita descomponer el precursor de cobre utilizado en la preparación de catalizadores.

El **fundamento** elemental de esta técnica consiste en la detección y el análisis de los gases emitidos procedentes de la descomposición de los sólidos precursores en función de la temperatura. El análisis de estos gases fue realizado mediante un espectrómetro de masas.

El procedimiento experimental consiste en la colocación de 100 mg de precursor catalítico (tamaño de partícula 150-300 μm) en un reactor en forma de U conectado al equipo de activación descrito en el *apartado 3.2.1*. El análisis de los gases desprendidos se realizó haciendo pasar una corriente del 20% en vol. de O_2/Ar de $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Las muestras fueron calentadas hasta una temperatura de 1073 K con una rampa de calentamiento β de $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. La presión de la cámara de análisis fue de $1\cdot 10^{-5}$ mbar. La señal $m/z = 40$, correspondiente al Argón, fue empleada para normalizar las señales registradas durante el análisis.

3.3.2.3. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H₂)

Los experimentos de reducción a temperatura programada han sido utilizados con el objetivo de determinar la reducibilidad de los catalizadores calcinados y de los precursores catalíticos que se ha considerado oportuno. A partir de los resultados obtenidos se ha seleccionado la temperatura de reducción óptima para tratar los catalizadores previamente calcinados. Estos experimentos también aportan información útil acerca de la dispersión de las partículas de cobre y del grado de reducción.

El fundamento elemental de esta técnica consiste en la determinación del consumo de hidrógeno en función de la temperatura aplicada. El número de moles de hidrógeno consumido determinado a partir de la curva de calibración correspondiente será proporcional al número de centros reducidos. La temperatura a la que se den estos consumos indicará la facilidad de reducción de dichos centros.

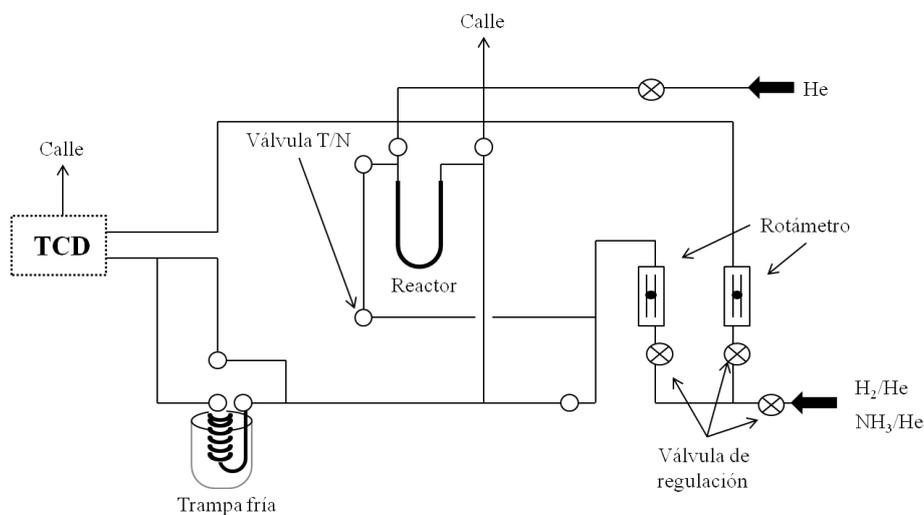


Figura 3.4. Esquema equipo Micromeritics TPD/TPR 2900.

Para realizar estas medidas se ha utilizado un equipo semiautomático Micromeritics TPD/TPR 2900 equipado con un detector de conductividad térmica

(TCD) mostrado en la Figura 3.4. El procedimiento seguido consiste en cargar un reactor en forma de U con 30mg de catalizador calcinado (o de precursor catalítico, cuando corresponda) que fue conectado a este equipo. La muestra se calentó hasta los 393 K bajo un flujo de 50 mL·min⁻¹ de N₂ durante 0,5 h para eliminar las moléculas residuales de la superficie. Posteriormente la muestra se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente a esta temperatura se hizo pasar una corriente de 50 mL·min⁻¹ de una mezcla reductora al 5 % vol. de H₂/He. A continuación la muestra fue calentada hasta los 1073 K con una rampa de calentamiento β de 10 K·min⁻¹. Para evitar las interferencias debidas al agua generada durante el proceso de reducción se colocó una trampa fría (isopropanol y nitrógeno líquido) antes de la entrada al detector que permite su condensación.

3.3.3. Caracterización Textural: Isotermas de adsorción-desorción de N₂

La determinación de las características texturales de la superficie de los catalizadores heterogéneos es en muchos casos imprescindible para comprender su comportamiento en reacción. Una de las prácticas más habituales es la determinación de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. Ésta permite evaluar las propiedades texturales en función del área superficial, y el tamaño, volumen y forma de los poros que la conforman.

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K se representan como el volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de catalizador frente a la presión de equilibrio expresada como la presión parcial (P/P_0) donde P_0 representa la presión de vapor de nitrógeno a 77 K. El análisis de la morfología de las ramas de adsorción y desorción aporta información sobre la estructura porosa. La superficie específica fue determinada mediante el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) (7).

Las medidas se realizaron en un equipo automático ASAP 2010/TRISTAR 3000 de Micromeritics (error ≤ 5 %, según la superficie específica y la cantidad de muestra). Las muestras fueron desgasificadas previamente a 393 K durante 12 h en un sistema a

vacío que permite la eliminación de moléculas fisisorbidas en los poros. Las aplicaciones ASAP 2420 y Tristar 3000 permitieron la adquisición y el análisis de los datos, respectivamente. El volumen de poros fue determinado a partir de la cantidad total de N₂ adsorbido a P/P₀ = 0,98 asumiendo una densidad para el N₂ líquido de 0,807 g·cm⁻³. La determinación de estas isotermas fue realizada para los catalizadores activados presentes en esta memoria.

3.3.4. Caracterización Superficial

3.3.4.1. Quimisorción de N₂O por cromatografía frontal

La aplicación de este proceso permite determinar la cantidad de partículas de cobre metálico expuesto en la superficie catalítica que podría tener especial relevancia en el comportamiento catalítico. Cabe destacar que en esta memoria estos resultados han sido mostrados como el área de cobre metálico y, en los casos que se ha estimado oportuno, como la dispersión intrínseca de las partículas de cobre definida como el área de cobre metálico expuesto por gramo de cobre introducido. Esta técnica ha sido realizada sobre los catalizadores activados.

El fundamento teórico de la cromatografía frontal reside en el proceso de quimisorción disociativa-reactiva que ocurre entre las moléculas de N₂O y los átomos de cobre metálico (8). Si se determina el consumo de N₂O durante la quimisorción se podrá calcular la cantidad de cobre metálico según la reacción:



Las medidas de quimisorción de N₂O fueron realizadas en el equipo descrito en el apartado 3.2.1. El procedimiento experimental para realizar estas medidas consiste en colocar 150 g aprox. de precursor catalítico con tamaño de partícula entre 150-300 μm en un reactor en forma de U conectado al equipo anterior (*la masa inicial de precursor catalítico a introducir fue calculada de modo que la masa de catalizador una vez*

activado fuese próxima a los 100 mg). Los precursores fueron sometidos al tratamiento de activación correspondiente. Una vez finalizado este proceso se hizo pasar una corriente de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 puro sobre los catalizadores activados y se enfriaron hasta los 353 K, que fue la temperatura seleccionada óptima para realizar las medidas de quimisorción de N_2O de acuerdo con la bibliografía (9). Una vez alcanzada y estabilizada la temperatura de operación se sustituyó el flujo de nitrógeno por otro de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de una mezcla al 0,1 % vol. de $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ y se registraron los gases emitidos detectados mediante un espectrómetro de masas. En este caso, la señal m/z de 28 correspondiente al N_2 fue utilizada para normalizar las señales de los distintos fragmentos. La determinación del consumo de N_2O fue realizada siguiendo la señal m/z 44 correspondiente a N_2O y la señal m/z de 40 correspondiente a Ar que actúa como trazador (0,1% vol. Ar) presente en la mezcla de quimisorción. Una vez que la señal 44 se mantiene estable en el tiempo indica que la reacción se ha completado quedando la superficie del catalizador completamente oxidada a Cu_2O . Sobre esta muestra oxidada se realiza de nuevo la quimisorción que servirá como *blanco* para determinar el consumo de N_2O (ver perfiles de quimisorción en la Figura 3.5.).

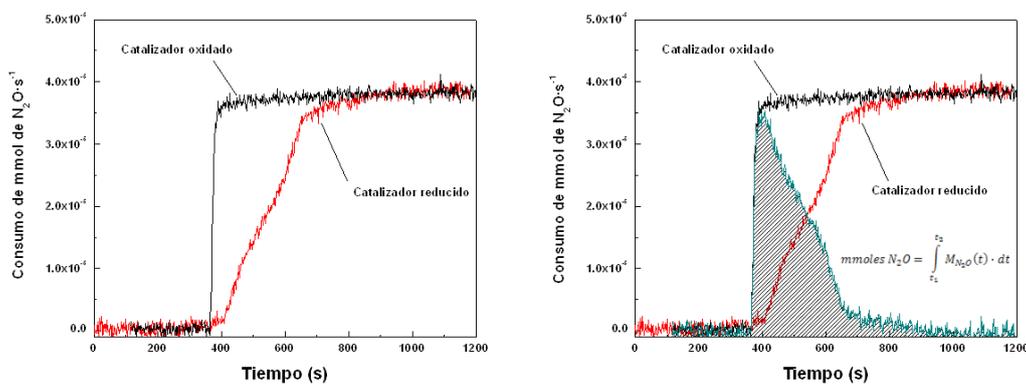


Figura 3.5. Perfiles de un experimento de quimisorción típico: perfil del catalizador reducido y perfil de referencia (catalizador oxidado).

El desfase de tiempos y presión fue ajustado con la señal 40 del trazador de Ar. El consumo de moles de N_2O se calcula a partir de la sustracción del área integrada del *blanco* y de la muestra activada aplicando la fórmula

$$mmoles N_2O = \int_{t_1}^{t_2} M_{N_2O}(t) \cdot dt$$

donde M_{N_2O} indica el caudal molar a cada instante. El número de moles de cobre metálico determinado por la estequiometría de la reacción puede ser transformado a unidades de área mediante el cálculo directo con la densidad atómica superficial ($d_{Cu} = 1,46 \cdot 10^{19}$ átomos $Cu \cdot m^{-2}$). Este dato se obtiene promediando la densidad de los planos cristalográficos más probables del cobre (100), (110) y (111).

3.3.4.2. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El empleo de esta técnica permite determinar el estado de oxidación de las distintas especies superficiales y calcular la proporción atómica entre sus componentes. Estos datos pueden ser empleados para examinar la dispersión de las partículas.

El fundamento teórico de esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico que consiste en la emisión de electrones procedentes de los niveles internos de los átomos que se produce cuando una muestra es irradiada con un haz de Rayos X monoenergético de alta energía. Cuando la energía de los fotones irradiados excede la energía de enlace (energía de ligadura) de los electrones internos estos últimos son emitidos a un estado excitado desprendiendo cierta energía cinética (E_K). Esta energía viene determinada por la ecuación

$$E_k = h\nu - E_B - \phi$$

donde $h\nu$ es la energía de excitación, E_B es la energía de ligadura y ϕ la función de trabajo que depende del espectrómetro utilizado.

En un espectro XPS se representa la intensidad de flujo de electrones emitidos por la muestra en función de su energía cinética o, más frecuentemente, en función de la energía de ligadura de los mismos. Cada elemento se identifica por una energía de ligadura, pudiéndose obtener información sobre el entorno químico del átomo (estado de oxidación y coordinación) a partir de pequeñas variaciones en la misma. También pueden llevarse a cabo medidas cuantitativas ya que la intensidad de una línea fotoelectrónica es proporcional al número de átomos de un elemento en concreto presentes en la muestra. Esta técnica permite evaluar el efecto fotoelectrónico superficial. En las capas internas los electrones emitidos debidos al efecto fotoelectrónico sufren colisiones interatómicas en su recorrido lo que disminuye la probabilidad de detección en los espectros XPS. Los electrones con energía cinética entre 10 y 1000 eV presentan un recorrido libre medio del orden de unos pocos nm (10).

Uno de los problemas que presentan las muestras que han sido tratadas en este estudio es el efecto de carga. Este se produce debido a una emisión continua de electrones en muestras poco conductoras. Este proceso disminuye la densidad electrónica de los sólidos que adquieren una carga neta positiva y, a causa de este efecto, los picos XPS son desplazados a mayor energía de ligadura. Para corregir este efecto habitualmente se utiliza un patrón interno cuya energía de ligadura sea conocida.

Para registrar los espectros XPS se utilizó un espectrómetro VG ESCALAB 200R (VG-Scientific) equipado con un analizador de electrones semiesférico, cinco detectores Channeltron y una fuente de emisión de Rayos X de doble ánodo, de Mg ($K_{\alpha} = 1253,6$ eV) y Al ($K_{\alpha} = 1486,6$ eV) que opera a 12 kV y 10 mA, y la presión de trabajo en la cámara de análisis se sitúa alrededor de $5 \cdot 10^{-8}$ Pa. El análisis se llevó a cabo sobre los catalizadores activados en el equipo mostrado en el apartado 3.2.1. Una vez activadas las muestras fueron trasvasadas a un *eppendorf* que contiene isoctano. La función de este disolvente orgánico es la prevención de la oxidación y la contaminación ambiente (O_2 , CO_2 , H_2O). Las muestras en polvo fueron depositadas en un portamuestras de acero inoxidable de reducidas dimensiones (cilindro de 8mm de diámetro y 1mm de altura). Las muestras fueron prensadas para obtener una superficie

plana. Posteriormente, el portamuestras es introducido en la cámara de pretratamiento donde se acondicionará para alcanzar condiciones de *ultra-alto vacío*. En estas condiciones la muestra es traspasada a la cámara de análisis.

En el caso de las muestras analizadas se empleó la energía de ligadura del pico Al 2p (74,5 eV) de la alúmina y del pico C 1s (284,9 eV) del carbono residual. Los espectros fueron deconvolucionados empleando en programa informático *XPSPEAK 41*. La relación atómica superficial entre los distintos fue calculada a partir del área integrada de los picos XPS aplicando los factores de sensibilidad de Wagner et al.(11).

3.3.4.3. Desorción de amoníaco a Temperatura Programada (TPD-NH₃)

Estas medidas permiten analizar las propiedades ácidas superficiales en función del número de centros ácidos y la fortaleza de los mismos.

El fundamento elemental de esta técnica consiste en la interacción ácido-base entre los centros ácidos superficiales y las moléculas de amoníaco en fase gas (base). Estas moléculas pueden ser desorbidas térmicamente durante un proceso de calentamiento. La cantidad de amoníaco desorbido es seguida con un detector dando lugar a unos perfiles de desorción en los que se representa el número de moles de amoníaco desorbido por gramo de muestra frente a la temperatura aplicada. La temperatura de desorción puede ser entendida como la fortaleza ácida relativa de los distintos. Los centros de mayor fortaleza ácida precisarán de una temperatura mayor para ser desorbido el amoníaco quimisorbido. Mediante la curva de calibrado correspondiente se puede calcular el número de centros ácidos a partir del área integrada. El número de centros ácidos es definido como el número de moles de amoníaco desorbido por gramo de catalizador.

El equipo utilizado para realizar estas medidas fue descrito anteriormente (*apartado 3.3.2.3*). El procedimiento experimental consiste en la activación de las muestras según las especificaciones realizadas en cada capítulo. Las muestras activadas

fueron colocadas en un reactor con forma de U (30 mg aprox.) conectado al equipo anterior. Para su acondicionamiento la muestra activada fue tratada con un flujo de 50 mL·min de N₂ y calentada a 393 K durante 0,5 h. A la misma temperatura la muestra se trató con un flujo de 50 mL·min⁻¹ al 5 % vol. de NH₃/He durante 0,5 h y, posteriormente, fue tratado con una corriente de nitrógeno durante 0,5 h para eliminar las moléculas de amoníaco fisisorbidas en superficie. A continuación, la muestra en atmósfera de nitrógeno fue calentada hasta los 1073 K con una rampa de calentamiento ($\beta = 15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) generando los perfiles de desorción de amoníaco.

3.3.4.4. Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa por Transformada de Fourier (DRIFT)

El empleo de esta técnica ha sido de gran utilidad para el cumplimiento de los objetivos de esta memoria. Mediante su empleo se han determinado los estados de oxidación de las especies de cobre presentes en los catalizadores activados y la proporción relativa de estas. Además, su aplicación ha permitido determinar las especies intermedias que participan en el mecanismo de reacción de la hidrogenolisis de glicerol.

El fundamento teórico de esta técnica reside en el estudio de la interacción de la radiación infrarroja con la materia. Dentro del espectro electromagnético esta radiación se sitúa en un intervalo de energía entre los 14000 y los 10 cm⁻¹. Este estudio se ha centrado en la región de infrarrojo medio desde los 4000 a los 650 cm⁻¹. La energía de esta radiación es próxima a la necesaria para inducir la movilidad vibracional y rotacional de las moléculas (aunque esta última no será considerada). Cuando se irradia una muestra con radiación infrarroja las moléculas absorberán la cantidad de energía adecuada que provoque su vibración. En el espectro continuo de infrarrojos se podrán detectar la ausencia de señales con cierta energía que se corresponde con la energía de vibración. Ésta depende de la naturaleza molecular de la muestra (fuerza de enlace) y de la masa de los átomos que la componen. Por lo que aquellos factores que afecten a

la fortaleza de los enlaces lo harán directamente a su energía de vibración (estado de oxidación, entorno molecular, estado de agregación). Tal consideración hace que las bandas de vibración infrarroja sean características de cada grupo molecular lo que permite su identificación.

Cabe destacar que en la presente memoria la aplicación de la espectroscopia infrarroja ha sido empleada para realizar el estudio con materiales sólidos. Para ello se ha utilizado un dispositivo de reflectancia difusa que cuenta con un sistema óptico de espejos. A diferencia de las técnicas de absorción habituales ésta se basa en registrar la radiación infrarroja que es dispersada durante la vibración molecular. La principal ventaja es que la señal registrada por reflectancia no se satura debido a efectos de matriz incrementa la relación señal/ruido de las vibraciones en superficie lo que permite su caracterización. Los ensayos realizados en esta memoria pueden ser divididos en dos tipos. En uno se ha determinado el estado de oxidación de las partículas de cobre presentes en la superficie catalítica. Para ello se ha aplicado la adsorción de monóxido de carbono como molécula sonda. En función de las condiciones experimentales la molécula de CO puede ser quimisorbida sobre las partículas de cobre con distinto estado de oxidación dando lugar a la formación de carbonilos $\text{Cu}^{\text{m+}}\text{-CO}$. La frecuencia (energía) a la que aparecen estos carbonilos depende en mayor medida del estado de oxidación lo que permite su identificación. Por otro lado, esta técnica ha sido utilizada para caracterizar la interacción entre la superficie de los catalizadores con algunas moléculas de interés en la hidrogenolisis de glicerol. La introducción de estas moléculas (en fase vapor) provoca la interacción sólido-sustrato variando el patrón de vibración de las moléculas libres. A partir de estos patrones se puede extraer información adicional acerca del tipo de interacción o de las modificaciones estructurales que tienen lugar.

Los espectros DRIFT fueron recogidos con un espectrofotómetro Nicolet 5700 equipado con una fuente *Global* y un criodetector de alta sensibilidad del tipo MCT (Hg-Te-Cd) en el rango espectral de $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$. Se empleó un accesorio de espejos ópticos (*Praying Mantis*) y una cámara que permite el tratamiento *in situ* (Harrick Scientific Products, NY), donde se colocaron las muestras (30 mg aprox.) previamente

molidas. El equipo está dotado de un controlador de temperatura y con un sistema de mezcla de gases (PID Eng&Tech) con cuatro líneas de gases independientes que disponen de controlador de flujo másico que permite el tratamiento de las muestras bajo atmósfera controlada (ver Figura 3.6.).

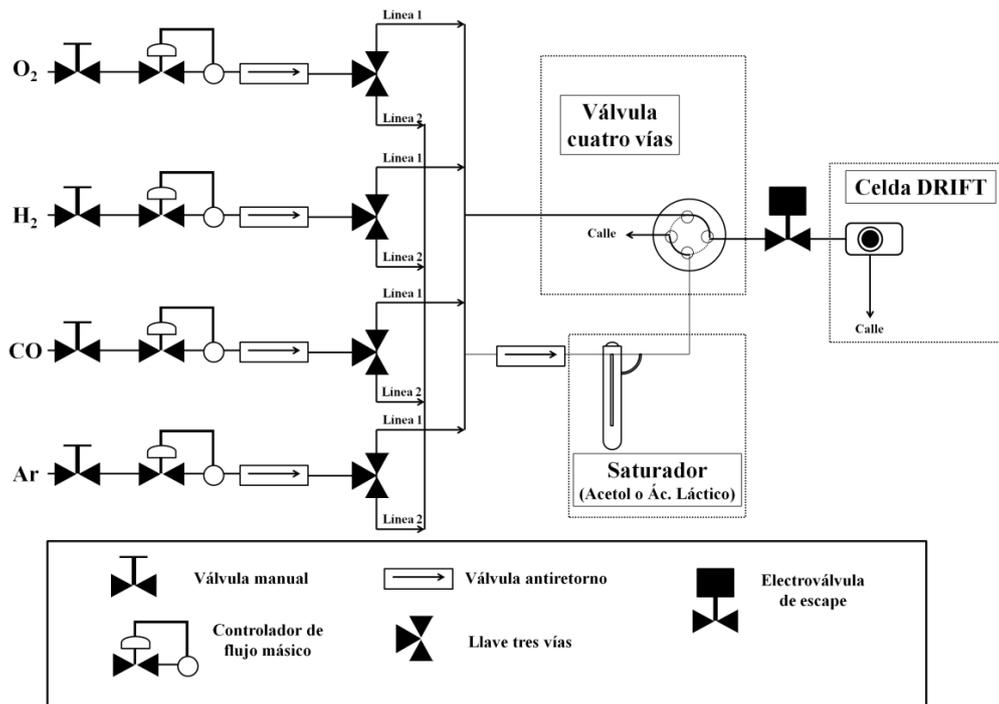


Figura 3.6. Esquema del equipo de trabajo utilizado para la caracterización mediante espectroscopia DRIFT.

El procedimiento experimental consiste en la colocación en la cámara de tratamiento de la muestra sólida en polvo y prensada para obtener una superficie plana. La activación de todas las muestras fue realizada *in situ* en las condiciones especificadas en cada capítulo. Podemos distinguir hasta cuatro tipos de experimentos distintos mediante el empleo de esta técnica espectroscópica:

(i) DRIFT-Acetol: consiste en la recogida de espectros haciendo pasar una corriente de acetol mediante el empleo de un saturador. Una vez que las muestras fueron pretratadas *in situ* se mantuvieron a la temperatura de adsorción deseada (298 K ó 493 K) y se hizo pasar un flujo de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de argón a través del saturador con acetol hasta las muestras durante 0,5 h. Los espectros fueron recogidos cada 12 segundos con una resolución de 4 cm^{-1} por acumulación de 32 barridos. En algunos casos se introdujo una variante a este procedimiento mediante la sustitución del flujo de argón gas por otro de hidrógeno puro para simular las condiciones de hidrogenolisis.

(ii) DRIFT-Láctico: consiste en la adsorción de ácido láctico mediante el empleo de un saturador del mismo modo que se llevó a cabo con acetol. En este caso las muestras pretratadas *in situ* fueron mantenidas a la temperatura de 493 K y se hizo pasar un flujo de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de argón a través del saturador con ácido láctico hasta la muestra durante 0,5 h;

(iii) DRIFT-CO: estos espectros consistieron en hacer pasar un flujo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO/Ar (1% de CO) a la temperatura de 273 K durante 1 h sobre la muestra pretratada. La fracción de moléculas de CO fisisorbidas fueron eliminadas haciendo pasar sobre la muestra un flujo de $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 1h. Los espectros fueron recogidos con una resolución de 4 cm^{-1} acumulando 256 barridos;

(iv) DRIFT-Acetol-CO: consiste en la adsorción de acetol sobre la muestra pretratada durante 0,5 h (como fue descrito para los espectros DRIFT-Acetol) y, a continuación, se llevó a cabo la adsorción de CO bajo las condiciones descritas para los espectros DRIFT-CO.

A todos los espectros DRIFT les fue restado el espectro del soporte inicial a la temperatura correspondiente.

3.4. Bibliografía

1. D. M. W. D. A. Skoog, F. J. Holler, Química Analítica, McGraw-Hill, 1995.
2. K. F. t. D. o. w. E. Scholz, Springer, Berlin, 1984.
3. J. C. R. Fernández-Ruiz, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 16 (2001) 867-869.
4. R. L. S. R. Jenkins, Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, John Wiley & Sons Inc., New York, 1996.
5. C. T.-. G. Perego.
6. C. G. M. Faraldos, Técnicas de análisis y caracterización de materiales, 1ª ed., Madrid-CSIC, 2003.
7. L. S. D. S. Brunauer, W. E. Deming, E. Teller, Journal of the American Chemical Society 62 (1940) 1723-1732.
8. G. C. Chinchén, C. M. Hay, H. D. Vandervell, K. C. Waugh, *Journal of Catalysis* 103, 79 (1987).
9. J. Barrault, N. Essayem, C. Guimon, *Applied Catalysis A, General* 102, 137 (1993).
10. C. i. t. d. S. G. A. Somorjai, Cornell University Press, New York, 1981.
11. C. D. Wagner *et al.*, *Surface and Interface Analysis* 3, 211 (1981).

Capítulo 4

Efecto del contenido de cobre en los catalizadores Cu/Al₂O₃

| | |
|---|-----|
| 4.1. Introducción | 83 |
| 4.2 Preparación y activación de los catalizadores Cu/γ-Al₂O₃ | 84 |
| 4.3. Medidas de actividad catalítica | 87 |
| 4.4. Caracterización de los catalizadores activados de xCuAl | 89 |
| 4.5. Efecto del contenido de cobre en el comportamiento catalítico | 98 |
| 4.6. Conclusiones | 99 |
| 4.7. Bibliografía | 101 |

El **objetivo de este capítulo** es estudiar el efecto del contenido de cobre en los catalizadores de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en su comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenolisis de glicerol para obtener 1,2-propanodiol y entender cuáles son las causas que determinan el mismo. Para alcanzar dicho objetivo se han preparado una serie de cinco catalizadores soportados en alúmina. Las correspondientes muestras fueron activadas y se determinaron las medidas de actividad bajo condiciones moderadas de operación. Dichos catalizadores activados han sido caracterizados mediante distintas técnicas fisicoquímicas con el propósito de identificar las propiedades superficiales y correlacionarlas con su comportamiento en dicha reacción.

4.1. Introducción

Los catalizadores heterogéneos estudiados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol se pueden agrupar en dos tipos: (i) los catalizadores soportados con metales nobles Rh, Ru, Pd y Pt que han sido empleados bajo muy variadas condiciones de operación (concentración de glicerol en la disolución acuosa, carga de catalizador, temperatura, presión y tiempo de reacción) (1-3). En general, estos catalizadores han mostrado ser muy activos en esta reacción pero presentan un comportamiento poco selectivo hacia la formación de productos; (ii) por otro lado se encuentran los catalizadores másicos basados en metales no nobles como níquel, cobalto y, sobre todo, cobre. Estos últimos han mostrado un comportamiento muy selectivo hacia la formación de 1,2-PDO (4-7). Debido a este comportamiento, y al menor precio del cobre frente a los metales nobles, esta familia de catalizadores ha recibido mucha atención. No obstante, la principal desventaja de estos catalizadores basados en cobre es su menor actividad comparada con los metales nobles soportados. Esto implica que para lograr niveles semejantes de conversión de glicerol se precisa una elevada carga de catalizador y/o mayor tiempo de reacción. Esta característica podría estar asociada con la baja dispersión del cobre en estos catalizadores y con la reducida área superficial de los mismos.

Con objeto de superar esta limitación e incrementar la conversión de glicerol se han empezado a utilizar catalizadores soportados de cobre. Entre los catalizadores descritos en bibliografía para su empleo en la reacción de hidrogenolisis de glicerol los más destacados son Cu/SiO₂ (8, 9) y Cu/Al₂O₃ (10, 11). Estos catalizadores han mostrado poseer una actividad intrínseca por gramo de cobre muy superior a los catalizadores máxicos. Hay que destacar que algunos autores han descrito que para estos catalizadores Cu/Al₂O₃ existe una carga óptima de cobre que conduce a mejores comportamientos para esta reacción cuando estos catalizadores son sometidos previamente a una etapa de reducción. Esta carga óptima permitiría la obtención de partículas de cobre con una **elevada dispersión** que podrían ser las responsables del comportamiento catalítico mostrado. Por otro lado cabe resaltar que la **acidez superficial** de estos catalizadores ha sido propuesta como la causa principal de los distintos valores de conversión de glicerol obtenidos, sugiriendo que los centros ácidos participan en una etapa inicial de deshidratación de glicerol (4, 7, 12).

Por lo tanto, teniendo en cuenta estas consideraciones se ha estimado oportuno emplear catalizadores soportados de Cu/Al₂O₃ con distinta cantidad de cobre incorporado con el objetivo de determinar las propiedades superficiales que rigen el comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenolisis de glicerol bajo condiciones de operación moderadas. Además, para determinar y establecer la temperatura de calcinación y reducción en el proceso de activación de los mismos se han realizado los análisis EGA-MS y TPR-H₂, respectivamente. Una vez activados, los catalizadores se han caracterizado mediante las técnicas de isotermas de adsorción-desorción de N₂, TPD-NH₃, XRD, XPS, DRIFT-CO, y quimisorción de N₂O.

4.2 Preparación y activación de los catalizadores Cu/γ-Al₂O₃

Los catalizadores de cobre soportado en alúmina fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente. Para ello el soporte comercial γ-Al₂O₃ fue acondicionado previamente por calcinación a 773 K durante 1h. Se prepararon cinco

alícuotas de soporte calcinado y cada una fue impregnada con la cantidad adecuada de una disolución acuosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Las distintas disoluciones fueron preparadas con el propósito de incorporar distinto contenido de Cu (2,5, 5, 10, 15 y 20 % en peso de Cu respecto al peso final del catalizador activado). Los sólidos obtenidos fueron secados en una estufa a 393 K durante 12 h obteniéndose los precursores catalíticos. La nomenclatura utilizada para los precursores una vez activados es $x\text{CuAl}$, donde x representa el porcentaje nominal de cobre incorporado en las muestras.

La descomposición de los precursores catalíticos durante el proceso de calcinación fue registrada mediante el acoplamiento de un espectrómetro de masas (EGA-MS). Durante este proceso se detectaron las señales correspondientes al desprendimiento de moléculas de H_2O ($m/z = 18$) y NO ($m/z = 30$). La ausencia de estas señales después de 0,5 h a 673 K revela que las condiciones de calcinación aplicadas a los precursores de las muestras $x\text{CuAl}$ permiten la descomposición completa del precursor de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) empleado durante la preparación.

Para estudiar la reducibilidad de las muestras calcinadas $x\text{CuAl}$ se registraron los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR- H_2), ver Figura 4.1. En esta figura también se ha incluido el perfil de reducción del óxido de cobre (CuO) obtenido por calcinación del precursor de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Este sólido muestra un único proceso de reducción a 527 K. A partir de los perfiles TPR de las muestras $x\text{CuAl}$ podemos observar que, en todos los casos, la temperatura de reducción de cobre fue siempre inferior a la mostrada por el sólido puro CuO . Este resultado indica la existencia de una interacción entre las partículas de óxido de cobre y la alúmina empleada como soporte que conduce a una disminución de la temperatura de reducción de éstas. Sin embargo para las muestras $x\text{CuAl}$ se pueden observar diferencias significativas en función de la cantidad de cobre incorporado. Así, para la muestra $2,5\text{CuAl}$, con menor contenido de cobre, observamos un proceso de reducción con máximo a 502 K mientras que para la muestra 5CuAl este máximo fue observado a 482 K, temperatura sensiblemente menor. Las muestras con cargas de cobre superior al 5 % mostraron dos procesos diferenciados de consumo de hidrógeno a temperaturas de 450 y 493 K. Estos procesos han sido atribuidos a la reducción de especies de Cu^{2+}

dispuestas en la superficie catalítica con distinto tamaño de partícula. De este modo el proceso de reducción a menor temperatura (450 K) indica la reducción de partículas de cobre bien dispersas mientras que el segundo a 493 K representa la reducción de partículas de cobre aglomeradas (13).

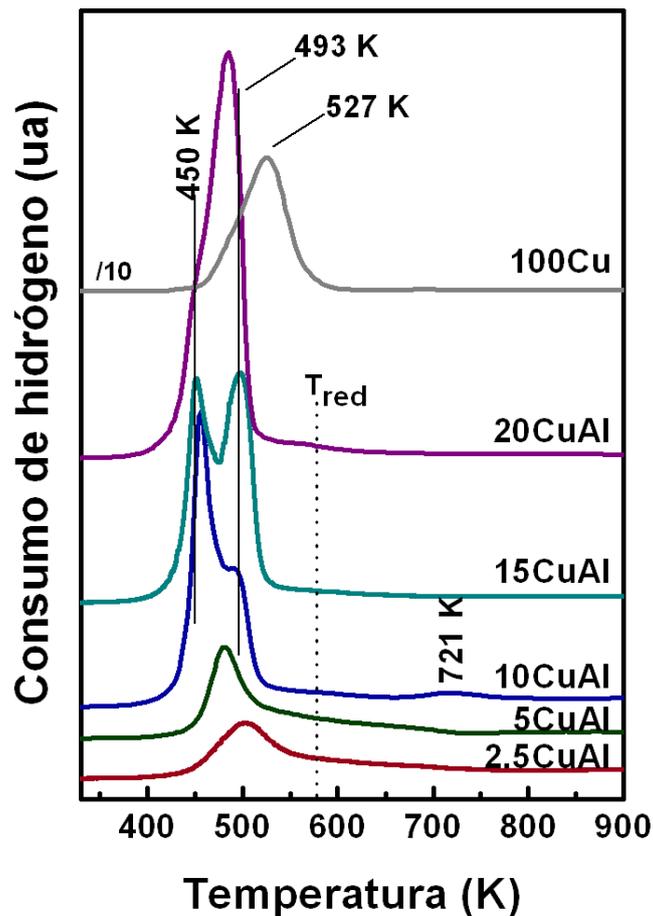


Figura 4.1. Perfiles TPR-H₂ de los catalizadores xCuAl.

Tras examinar la relación entre áreas para estos dos procesos (A_{450K}/A_{493K}) podemos observar que el aumento del contenido en cobre en las muestras 10CuAl, 15CuAl y 20CuAl conduce a una disminución de la dispersión de las partículas de

óxido de cobre. Finalmente mencionar que la muestra 10CuAl presenta un tercer proceso de reducción a una temperatura próxima a 721 K que ha sido asociado a la reducción de la fase espinela CuAl_2O_4 (14). Este proceso fue minoritario (el área calculada fue muy inferior al 1 % respecto del consumo total) y considerado irrelevante para este estudio.

A partir de estos datos la temperatura de reducción seleccionada para tratar las muestras calcinadas CuAl fue de 573 K (ver línea punteada en la Figura 4.1.). Esta temperatura permitiría la reducción prácticamente total de las partículas de óxido de cobre en las muestras calcinadas. Este dato fue comprobado mediante la determinación del número de moles de hidrógeno consumidos durante el proceso de reducción empleando la curva de calibrado correspondiente.

Considerando los resultados obtenidos mediante EGA-MS y TPR- H_2 se pudo determinar el **proceso de activación** de los precursores antes de ser empleados en reacción. Éste consistió en una etapa de **calcinación** bajo un flujo al 20 % vol. de O_2/Ar de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a 673 K (velocidad de calentamiento $\beta = 10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) durante 0,5 h. Posteriormente, los sólidos calcinados fueron sometidos a una etapa de **reducción** bajo un flujo al 5 % vol. de H_2/Ar de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a 573 K ($\beta = 10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) durante 1 h. La caracterización físicoquímica descrita más adelante en el *apartado 4.4.* fue realizada sobre los catalizadores activados.

4.3. Medidas de actividad catalítica

En la Figura 4.2. se recogen los datos de actividad obtenidos en la reacción de hidrogenolisis de glicerol mediante el empleo de los catalizadores activados xCuAl. Comparando la conversión mostrada por el soporte y con el resto de catalizadores xCuAl podemos observar que la **conversión de glicerol** aumenta con el contenido de cobre hasta alcanzar un máximo para el catalizador 10CuAl (14%). Este valor se mantuvo prácticamente constante para contenidos de cobre superiores al 10 % en peso.

Considerando los valores de selectividad mostrada hacia los principales productos de reacción podemos observar que la **selectividad a 1,2-PDO** aumentó con la cantidad de cobre hasta alcanzar un máximo para el catalizador 10CuAl ($S_{1,2-PDO}$ del 75%). Mayores cantidades de cobre conducen a un descenso de la selectividad a este producto hasta el 50%. En todos los casos se detectó una cantidad minoritaria de acetol (entre el 2-15%) aunque éste no sigue una tendencia clara con el contenido de cobre. Otros productos como etilenglicol (selectividad inferior al 2 %) y trazas de etanol y metanol fueron detectados mediante cromatografía de gases.

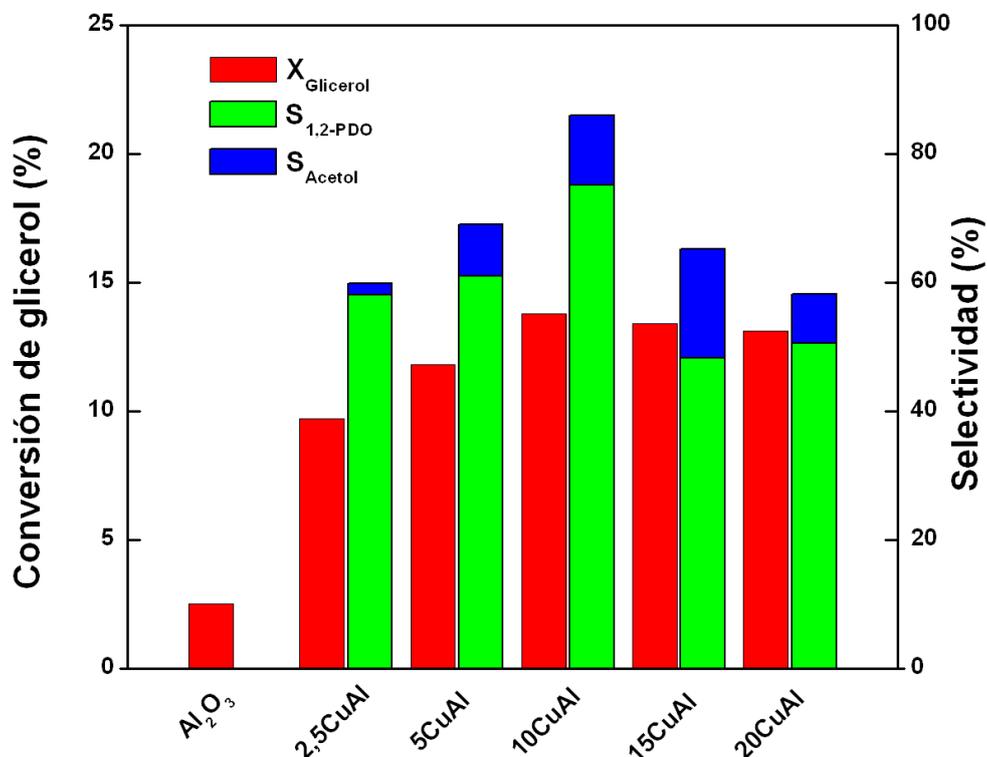


Figura 4.2. Actividad catalítica de catalizadores activados xCuAl.

Es necesario destacar que existe una fracción importante de productos no identificados. No obstante, se han dedicado importantes esfuerzos para llevar a cabo la identificación estos productos. Para ello, hemos determinado la concentración de H₂O en el líquido de reacción final mediante valoración Karl Fisher. Así, encontramos que

la concentración de H₂O después de la reacción fue mayor de la esperada si consideramos las moléculas de H₂O liberadas durante el proceso de hidrogenolisis de glicerol para formar 1,2-PDO y acetol. Este exceso de H₂O podría ser debido a reacciones de condensación de glicerol para producir poligliceroles y/o reacciones secundarias de deshidratación que den lugar a la formación de productos pesados, no detectados por GC. A partir de estos resultados se puede observar que el mayor rendimiento hacia la formación de 1,2-PDO fue obtenido mediante el empleo del catalizador 10CuAl (10,2 %).

4.4. Caracterización de los catalizadores activados de xCuAl

El análisis químico elemental de los catalizadores activados xCuAl fue realizado mediante Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF). Los datos extraídos del mismo se recogen en la Tabla 4.1. en los que se expresa el porcentaje en peso de cobre. Los datos TXRF revelan que el contenido de cobre determinado experimentalmente, a excepción del catalizador 5CuAl, fue inferior al valor nominal seleccionado, este hecho podría ser debido a que el grado de hidratación del precursor de cobre empleado sea ligeramente superior al teórico. En cualquier caso, dichos valores permitirán evaluar el efecto derivado del aumento en la cantidad de cobre soportado en estos catalizadores.

Las propiedades texturales de la serie de catalizadores CuAl y del soporte de partida γ -Al₂O₃ fueron determinadas mediante isothermas de adsorción-desorción con N₂ a 77 K. El área calculada BET sufrió una disminución progresiva a medida que se incrementó la cantidad de cobre incorporado que pasó de los 199 m²·g⁻¹ para el soporte de partida hasta los 167 m²·g⁻¹ para el catalizador 20CuAl. Del mismo modo el tamaño medio y el volumen total de poros fueron sensiblemente reducidos con la incorporación de cobre lo que indica una distribución homogénea de las partículas de cobre. Para todos los casos, y de acuerdo a la clasificación IUPAC, las isothermas fueron del tipo IV con ciclos de histéresis de tipo H1 características de materiales mesoporosos.

Tabla 4.1. Análisis químico y propiedades fisicoquímicas de catalizadores activados xCuAl.

| Catalizadores | Contenido de cobre (% en peso) | Tamaño de cristal (nm) | Nº centros ácidos ($\mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$) | Área total de cobre ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) |
|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|--|--|
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | - | - | 564 | - |
| 2,5CuAl | 2,1 | - | 616 | 1,1 |
| 5CuAl | 5,1 | - | 796 | 4,6 |
| 10CuAl | 8,7 | - | 967 | 10,1 |
| 15CuAl | 13,9 | 59,8 | 656 | 11,5 |
| 20CuAl | 16,9 | 39,8 | 597 | 9,8 |

^a Análisis químico obtenido mediante la técnica TXRF.

^b Determinado mediante la ecuación de Scherrer empleando el pico a $2\theta = 43,5^\circ$

^c Determinado a partir de los perfiles TPD-NH₃.

^d Determinado por quimisorción de N₂O.

Con objeto de determinar la **acidez superficial** de los catalizadores activados xCuAl se registraron los perfiles de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃). La Figura 4.3.A muestra estos perfiles y en ellos se pueden observar dos procesos de desorción de amoníaco a temperaturas próximas a los 505 K y 608 K que fueron asignadas a centros ácidos con fortaleza débil y moderada, respectivamente. Se puede observar que a medida que aumenta el contenido de cobre incorporado en los catalizadores xCuAl se promueve la formación de los centros ácidos con fortaleza moderada en detrimento de aquellos con fortaleza débil. En la Figura 4.3.B se representa el número total de centros ácidos en función de la cantidad de cobre incorporado. Se puede observar que el número de centros ácidos en los catalizadores activados xCuAl aumentó con la incorporación de cobre hasta alcanzar un máximo para el catalizador 10CuAl. Sin embargo, los catalizadores con mayor cantidad de cobre incorporado presentaron un menor número de centros ácidos. Este descenso del número de centros ácidos superficiales podría estar asociado a la formación de partículas agregadas de cobre de mayor tamaño descritas anteriormente a partir de los perfiles TPR-H₂.

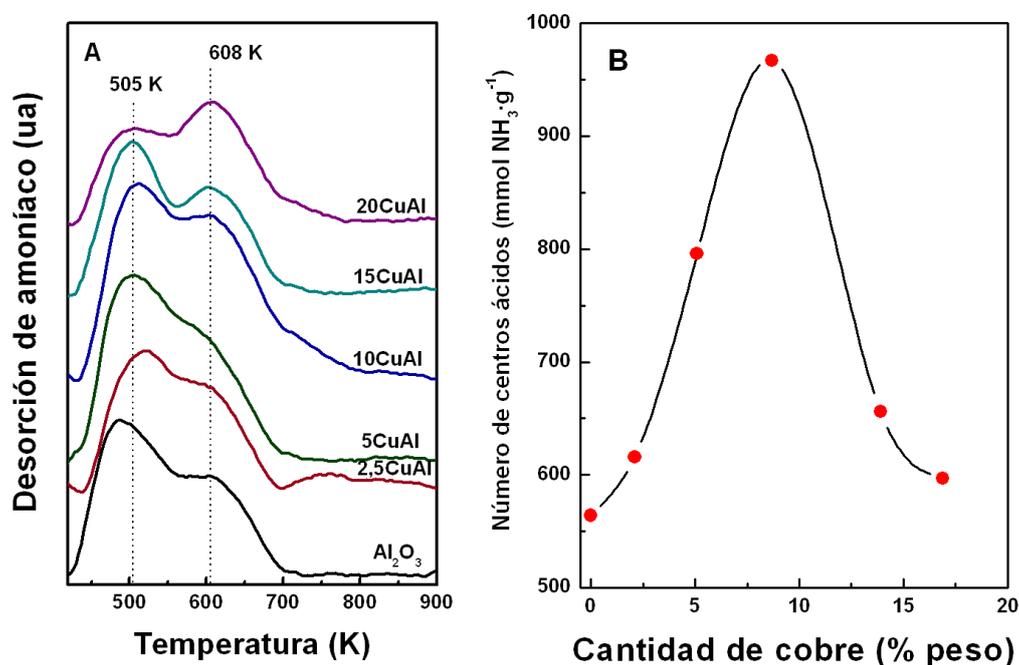


Figura 4.3. Propiedades ácidas superficiales de catalizadores xCuAl mediante TPD-NH₃. A: perfiles de desorción de amoníaco. B: número de centros ácidos determinado.

A continuación y con el propósito de caracterizar las partículas de cobre se han empleado distintas técnicas de caracterización fisicoquímica. Así, para examinar las fases cristalinas formadas durante el proceso de activación se registraron los patrones de **difracción de rayos X (XRD)** de los catalizadores activados xCuAl que son mostrados en la Figura 4.4. Podemos observar que para todos los catalizadores el difractograma está dominado por los picos de difracción correspondiente a la fase γ -Al₂O₃ (ICDD 048-0367, $2\theta = 37,4, 37,9, 46,2$ y $67,3^\circ$) empleada como soporte. Las muestras con un contenido de cobre en peso inferior al 10% no mostraron picos de difracción correspondiente a ninguna fase cristalina de cobre. Sin embargo, la muestra activada 10CuAl mostró varios picos de difracción incipientes a $43,4, 50,5$ y $74,2^\circ$ asociados a la presencia de cristales de la fase de cobre metálico (ICDD 01-085-1326). Los catalizadores 15CuAl y 20CuAl, con mayor contenido de cobre en peso, también mostraron picos de difracción correspondientes a la fase de cobre metálico aunque en

estos casos la intensidad de los picos fue muy superior. Para estos catalizadores el tamaño medio de las partículas de cobre determinado a partir de la ecuación de Scherrer fue superior a los 50nm (ver Tabla 4.1).

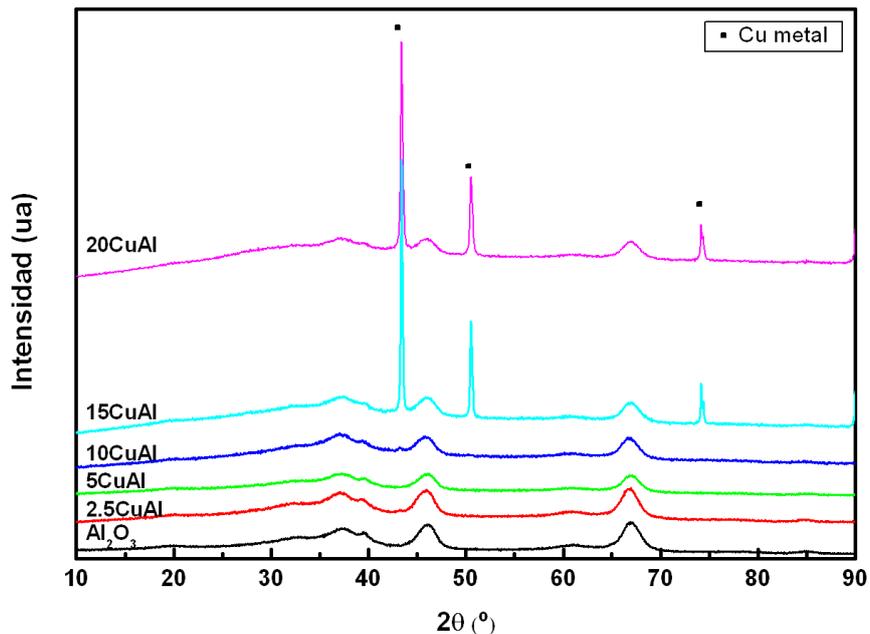


Figura 4.4. Patrones de difracción XRD de los catalizadores activados xCuAl.

Para identificar el estado de oxidación y determinar la dispersión de las especies de cobre superficiales se registraron los **espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS)** de los catalizadores activados xCuAl. En la Figura 4.5.A se muestran los espectros XPS de los niveles electrónicos correspondientes a la región Cu 2p_{3/2} y el perfil de las componentes determinadas mediante deconvolución. En la Tabla 4.2. se muestra la energía de ligadura de las componentes espectrales más relevantes así como el porcentaje relativo de cada una. Para todos los catalizadores xCuAl se pudieron determinar dos componentes correspondientes a especies de cobre con distinto estado de oxidación. La contribución principal, que se encuentra en un intervalo de energía de ligadura entre 932,0 y 933,0 eV, ha sido asignada a las especies de cobre parcial y totalmente reducidas (Cu⁺⁰) (15). La segunda componente, observada alrededor de los

935,3 eV, fue asignada a las especies de cobre en estado oxidado, Cu^{2+} . El pico satélite observado alrededor de los 943,0 eV confirma dicha asignación (16). La presencia de especies superficiales de cobre oxidado es inesperada ya que los catalizadores fueron sometidos a una etapa de reducción durante el proceso de activación previo. De cualquier manera se puede apreciar que el incremento de la cantidad de cobre en los catalizadores xCuAl conduce a un ligero desplazamiento de la energía de ligadura y a un aumento porcentual de la componente principal lo que sugiere un incremento de la densidad electrónica de las partículas de cobre en estado parcial o totalmente reducido.

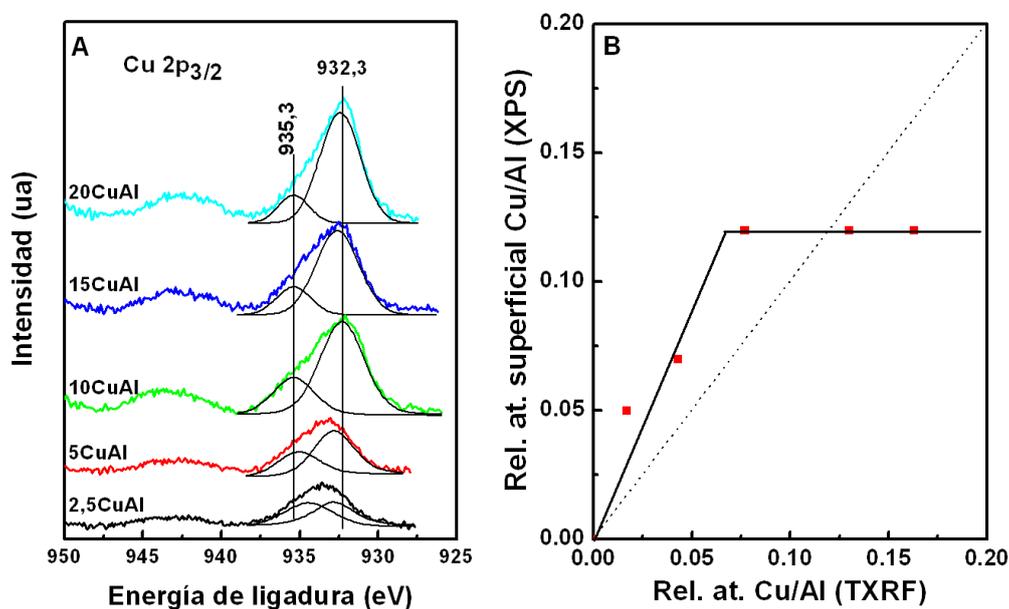


Figura 4.5. Resultados XPS de los catalizadores xCuAl. A: región $\text{Cu}2p_{3/2}$. B: relación atómica superficial Cu/Al (XPS) frente a la relación másica Cu/Al (TXRF).

Si consideramos la **relación atómica superficial Cu/Al** determinada a partir de los espectros XPS se puede observar que ésta aumenta con el contenido en Cu hasta alcanzar un valor prácticamente constante para los catalizadores 15CuAl y 20CuAl (ver Tabla 4.2). Para mayor claridad en la Figura 4.5.B se representa la relación Cu/Al extraída de los espectros XPS frente a la obtenida de los valores mediante TXRF. Este

dato indica que la dispersión máxima de las partículas de cobre es alcanzada para el catalizador 10CuAl y que cantidades de cobre en peso superiores al 10% no promueven el enriquecimiento superficial con las mismas.

Tabla 4.2. Datos XPS, relación atómica Cu/Al (XPS y TXRF) y área total DRIFT-CO.

| Catalizadores | XPS | | TXRF | DRIFTS-CO |
|----------------|--|------------------------|------------------------|--------------------|
| | Energía de Ligadura Cu 2p _{3/2} (eV) ^a | Relación atómica Cu/Al | Relación atómica Cu/Al | I _{TOTAL} |
| 2,5CuAl | 934,5 (47) 932,9 (53) | 0,05 | 0,02 | 41,0 |
| 5CuAl | 935,1 (37) 932,9 (63) | 0,07 | 0,04 | 40,8 |
| 10CuAl | 935,4 (28) 932,3(72) | 0,12 | 0,08 | 56,2 |
| 15CuAl | 935,4 (21) 932,5 (79) | 0,12 | 0,13 | 46,6 |
| 20CuAl | 935,4 (16) 932,4 (84) | 0,12 | 0,16 | 44,8 |

a. Los valores entre paréntesis indican el porcentaje.

Como se ha podido ver la técnica XPS no permite diferenciar la presencia de los estados reducidos de cobre. Por tanto, para discernir la existencia de las especies de cobre en estado parcial o totalmente reducido (Cu⁺ y Cu⁰ respectivamente) se realizó la caracterización de los catalizadores activados CuAl utilizando la técnica **DRIFT mediante la adsorción de CO como molécula sonda**. Los espectros DRIFTS-CO registrados para estos catalizadores son mostrados en la Figura 4.6.A Para todas las muestras activadas se observó una banda infrarroja de anchura considerable en el rango espectral entre 2140 y 2075 cm⁻¹. En todos los casos la desconvolución de esta banda mostró la presencia de tres componentes asociadas a especies de cobre en estado parcial o totalmente reducido. Hay que recordar que en las condiciones experimentales las especies carbonilo de Cu²⁺ son muy inestables y a esta temperatura su

determinación no es posible. De este modo, las dos componentes principales con máximo situado a 2112 y 2096 cm^{-1} fueron asignadas a las especies $\text{Cu}^+\text{-CO}$ y $\text{Cu}^0\text{-CO}$, respectivamente (17). Adicionalmente se observó un tercer componente a 2124 cm^{-1} que fue asociado con las especies carbonilo de Cu^+ con elevado índice de coordinación, es decir, en un entorno oxidativo (18, 19).

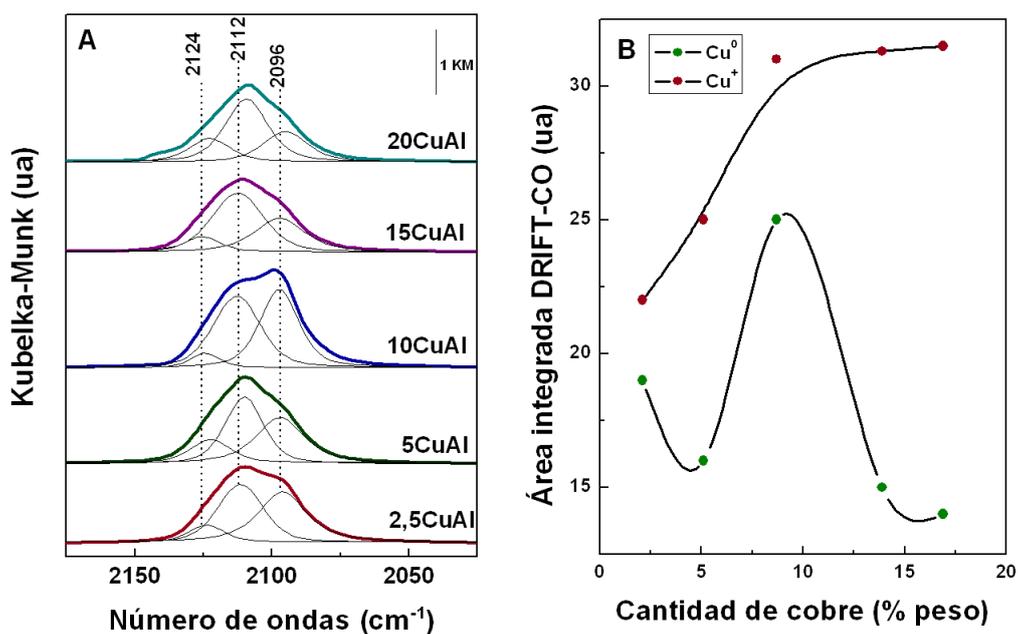


Figura 4.6. DRIFT-CO de los catalizadores xCuAl. A: región de carbonilos de cobre. B: área integrada de las especies Cu^+ y Cu^0 en función de la cantidad de cobre.

Considerando el **área total integrada** a partir de los espectros DRIFT-CO de los catalizadores xCuAl (ver Tabla 4.2.), y suponiendo que los coeficientes de absorción molar para las distintas especies carbonilo, $\text{Cu}^+\text{-CO}$ y $\text{Cu}^0\text{-CO}$, en todas las muestras activadas xCuAl son idénticos, se pueden correlacionar los datos de área total de estas especies (DRIFT-CO) con la dispersión de las mismas (XPS) observándose una tendencia similar a la anterior donde el catalizador 10CuAl alcanza el valor máximo. En la Figura 4.6. se representan el área integrada para las especies Cu^0 (componente 2096 cm^{-1}) y las especies Cu^+ (suma de componentes 2112 y 2124 cm^{-1}) frente a la

cantidad de cobre en peso incorporado. A partir de estos resultados se puede observar que el aumento en la cantidad de cobre por encima del 10 % en peso conduce a distintos comportamientos para estas dos especies o componentes. Así, mientras que las especies Cu⁺ son incrementadas con el contenido de cobre, las especies metálicas Cu⁰ sufren un descenso pronunciado de su área integrada.

Con el objetivo de corroborar los resultados mostrados en los espectros DRIFT-CO se llevó a cabo la determinación del área de cobre metálica expuesta en la superficie de los catalizadores activados xCuAl mediante **quimisorción con N₂O** (Tabla 4.1.). Examinando la representación de los valores de área de cobre metálico frente al contenido de cobre en peso mostrada en la Figura 4.7.A se observa un aumento paulatino de estos hasta el catalizador 10CuAl. Esta tendencia se interrumpe para los catalizadores con un contenido nominal de cobre superior al 10 % en peso que se mantienen en valores de área de cobre metálico próximo a los 11 m²·g⁻¹. Estos datos sugieren que las partículas de cobre metálico se encuentran bien dispersas para los catalizadores con un contenido de cobre en peso igual o inferior al 10 %. En los catalizadores 15CuAl y 20CuAl este valor disminuye lo que sugiere una menor dispersión que podría ser debida a un proceso de sinterización de las partículas de cobre durante las etapas de activación.

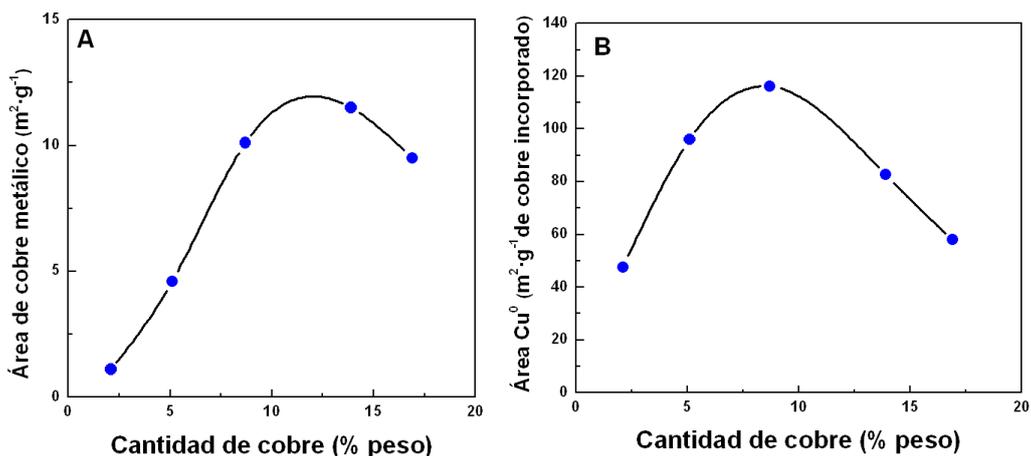


Figura 4.7. Quimisorción de N₂O sobre los catalizadores xCuAl. A: área total de cobre metálico. B: área de cobre metálico por gramo de cobre incorporado.

No obstante, con el objetivo de determinar la dispersión intrínseca de las especies de cobre metálico superficiales se determinó el área metálica generada por gramo de cobre incorporado y se representó frente al porcentaje de cobre en peso en los catalizadores xCuAl (Figura 4.7.B.). Se puede observar que la dispersión intrínseca de las partículas metálicas se incrementa con el contenido de cobre hasta 10CuAl. Cantidades superiores de cobre disminuyen considerablemente esta dispersión que para los catalizadores 15CuAl y 20CuAl fue inferior al catalizador 5CuAl. Esta tendencia fue similar a la mostrada para los espectros DRIFT-CO lo que confirma que la proporción de especies de cobre totalmente reducidas disminuye con cantidades nominales de cobre superiores al 10 % en peso.

Las distintas técnicas de caracterización mostraron que las propiedades superficiales de los catalizadores activados xCuAl fueron modificadas en función de la cantidad de cobre incorporada. A partir de los perfiles TPR, los difractogramas XRD y los espectros XPS se pudo observar que el catalizador 10CuAl mostró la máxima dispersión de partículas de cobre y que los catalizadores con un contenido nominal de cobre superior al 10 % presentaron partículas de cobre de mayor tamaño posiblemente como consecuencia de un proceso de sinterización durante la secuencia de activación. Por lo tanto podemos distinguir dos rangos en cuanto al contenido de cobre: (i) catalizadores con contenido nominal de $\text{Cu} \leq 10\%$ para los que se observó que tanto la acidez superficial (TPD-NH₃) como el grado de dispersión de las especies de cobre determinado por XPS (Cu^{2+} , Cu^+ y Cu^0), DRIFT-CO (Cu^+ y Cu^0) y quimisorción de N₂O (Cu^0) aumenta con el incremento del contenido de cobre; y (ii) catalizadores con contenido nominal de $\text{Cu} > 10\%$ en los que se observó que la densidad de centros ácidos cae con el contenido de cobre (TPD-NH₃), mientras que la dispersión se mantiene constante. En este último caso se observó que la proporción de especies Cu^0 cae con el contenido de cobre (DRIFT-CO y quimisorción de N₂O) contribuyendo al enriquecimiento superficial con especies Cu^+ .

4.5. Efecto del contenido de cobre en el comportamiento catalítico

Algunos autores han sugerido que las propiedades ácidos superficiales de los catalizadores basados en cobre son responsables de la capacidad de conversión de glicerol mostrada en la reacción de hidrogenolisis de glicerol (4, 7, 12). Para los catalizadores activados xCuAl con un contenido de cobre igual o inferior al 10 % en peso sí existe una relación directa entre el número total de centros ácidos y los niveles de **conversión de glicerol** observados en reacción, en concordancia con los datos bibliográficos. Sin embargo, en el caso de los catalizadores con un contenido de cobre superior al 10 % en peso, que mostraron una conversión similar al catalizador 10CuAl pero cuya densidad de centros ácidos fue menor, la relación entre acidez-conversión tan solo puede explicarse por la mayor proporción de centros con acidez moderada en los catalizadores 15CuAl y 20CuAl, suponiendo que los centros de mayor fortaleza son más activos. Así, estos datos indicarían que la conversión de glicerol en la reacción de hidrogenolisis depende de las propiedades ácidas superficiales al menos hasta un cierto contenido de cobre, donde se alcanza la monocapa experimental. Sin embargo, si examinamos los valores de conversión y las propiedades ácidas de la alúmina soporte sin cobre encontramos que esto no es así. De hecho para la γ -Al₂O₃, que presentó un número de centros ácidos superficiales próximo al del catalizador 2,5CuAl, mostró un valor de conversión de glicerol muy inferior a la de éste lo que sugiere que las partículas de cobre presentes en la superficie catalítica participan en la conversión de glicerol en las condiciones de reacción empleadas. Además hay que tener presente que la dispersión del cobre aumenta con el contenido de cobre en el rango de catalizadores con contenido nominal de Cu \leq 10 % y podría ser también la causa responsable de la conversión a glicerol observada. A partir de la representación de la concentración de especies parcial y totalmente reducidas frente a la cantidad de cobre incorporado determinada mediante DRIFT-CO (Figura 4.6.) podemos observar que la proporción de especies Cu⁺ aumenta paulatinamente con la cantidad de cobre incorporado. Considerando la dependencia existente entre la proporción de especies Cu⁺ y la cantidad de cobre incorporado se puede extraer una correlación entre la proporción de especies Cu⁺ y la conversión de glicerol mostrada en reacción, lo que sugiere que estas

especies podrían participar en el aumento de la conversión de glicerol. Si bien más estudios deberían hacerse para confirmar esta idea.

Por otro lado, y en relación con la **selectividad** a productos mostrada por los catalizadores xCuAl resulta evidente la necesidad de incorporar partículas de cobre para obtener el principal producto de interés, 1,2-PDO. De hecho, la alúmina soporte en ausencia de cobre no mostró selectividad a los productos de interés. Se puede observar que esta selectividad depende fundamentalmente de la dispersión de las partículas de cobre determinada mediante XPS para todo el rango de contenidos de cobre estudiados y tiene una influencia directa la dispersión intrínseca de las partículas metálicas. Estos resultados estarían de acuerdo con que el hecho descrito de que los centros metálicos de cobre son responsables de la obtención de 1,2-PDO (20). En cualquier caso, a partir de los resultados de caracterización, se puede establecer una correlación directa entre la selectividad a los productos de interés y la dispersión de centros metálicos de cobre (Cu^0), de manera que a mayor dispersión mejores valores de selectividad son observados.

Finalmente se puede decir que tanto la conversión de glicerol como la selectividad a 1,2-PDO están asociadas a la presencia de especies de cobre reducidas en la superficie y a su mayor dispersión. Sin embargo, no se ha podido establecer una clara correlación entre los estados de oxidación de estas especies de cobre en la superficie (Cu^+ y Cu^0) y el comportamiento catalítico.

4.6. Conclusiones

A partir del estudio realizado para la reacción de hidrogenolisis de glicerol mediante el empleo de catalizadores soportados de cobre en alúmina con distinto contenido de cobre se ha podido concluir que la **conversión de glicerol** no parece estar asociada exclusivamente a la acidez superficial. En este estudio se ha deducido que la conversión de glicerol debe estar asociada también a la **dispersión de las especies de**

cobre en la alúmina soporte. Así la conversión crece hasta la muestra del 10 % en peso de cobre para alcanzar un valor prácticamente constante a mayores concentraciones de cobre, sugiriendo que a esos valores se alcanza la monocapa experimental. Los resultados también sugieren que las especies de cobre parcialmente reducidas (Cu⁺) podrían contribuir en mayor proporción a la conversión que los centros metálicos (Cu⁰).

En relación con la **selectividad a 1,2-PDO** se puede confirmar que esta asociada principalmente a la **presencia de especies Cu⁰ en la superficie**, alcanzando un máximo para la muestra de 10 % en peso de cobre, para concentraciones superiores la selectividad a los productos de interés cae moderadamente.

4.7. Bibliografía

1. T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *Journal of Catalysis* 240, 213 (2006).
2. J. Chaminand, L. A. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier, *Green Chemistry* 6, 359 (2004).
3. I. Gandarias, P. L. Arias, J. Requies, M. B. Güemez, J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* 97, 248 (2010).
4. M. A. Dasari, P. P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, *Applied Catalysis A: General* 281, 225 (2005).
5. S. Wang, H. Liu, *Catalysis Letters* 117, 62 (2007).
6. M. Balaraju, V. Rekha, P. S. Sai Prasad, R. B. N. Prasad, N. Lingaiah, *Catalysis Letters* 126, 119 (2008).
7. R. B. Mane, A. M. Hengne, A. A. Ghalwadkar, S. Vijayanand, P. H. Mohite, H. S. Potdar, C. V. Rode, *Catalysis Letters* 135, 141 (2010).
8. Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, *Chemistry of Materials* 20, 5090 (2008).
9. L. Huang, Y. L. Zhu, H. Y. Zheng, Y. W. Li, Z. Y. Zeng, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83, 1670 (2008).
10. S. Sato, M. Akiyama, K. Inui, M. Yokota, *Chemistry Letters* 38, 560 (2009).
11. L. Guo, J. Zhou, J. Mao, X. Guo, S. Zhang, *Applied Catalysis A: General* 367, 93 (2009).
12. C. W. Chiu, M. A. Dasari, G. J. Suppes, W. R. Sutterlin, *AIChE Journal* 52, 3543 (2006).
13. P. O. Larsson, A. Andersson, *Applied Catalysis B: Environmental*, 24, 175 (2000).
14. D. W. Susnitzky, C. B. Carter, *Journal of Materials Research*, 6, 1958 (1991).
15. J. Batista, A. Pintar, D. Mandrino, M. Jenko, V. Martin, *Applied Catalysis A: General*, 206, 113 (2001).
16. P. W. Park, J. S. Ledford, *Applied Catalysis B: Environmental*, 15, 221 (1998).
17. A. Dandekar, M. A. Vannice, *Journal of Catalysis* 178, 621 (1998).
18. A. N. Pestryakov, A. A. Davydov, *Kinetics and Catalysis* 37, 859 (1996).
19. M. A. Larrubia Vargas, G. Busca, U. Costantino, F. Marmottini, T. Montanari, P. Patrono, F. Pinzari, G. Ramis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 266, 188 (2007).
20. A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus, *Applied Catalysis A: General* 391, 153 (2011).

Capítulo 5

Estudio del proceso de activación de los catalizadores Cu/Al₂O₃

| | |
|--|-----|
| 5.1. Introducción | 107 |
| 5.2. Protocolos de activación en los catalizadores Cu/Al₂O₃ | 109 |
| 5.3. Comportamiento catalítico de los catalizadores activados 10CuAl-x en la reacción de hidrogenolisis de glicerol | 111 |
| 5.4. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores activados de 10CuAl-x ... | 114 |
| 5.5. Papel de las especies de cobre sobre la actividad catalítica | 124 |
| 5.6. Conclusiones | 125 |
| 5.7. Bibliografía | 127 |

En el capítulo precedente se ha observado que los catalizadores soportados de cobre en alúmina empleados en la reacción de hidrogenólisis de glicerol presentan un comportamiento muy selectivo hacia la formación de 1,2-PDO bajo nuestras condiciones de reacción. Se han estudiado las propiedades catalíticas con el contenido de cobre en los catalizadores determinando que 10 % en peso de Cu es el catalizador que mejor comportamiento catalítico presenta. Dicho comportamiento está asociado más que a la acidez superficial al mayor grado de dispersión de las partículas de cobre. Sin embargo se pudo comprobar que la reducción de las especies superficiales de cobre en estos catalizadores no fue completa para los mismos. De hecho, a partir de los datos espectroscópicos observamos la coexistencia en superficie de cobre con distinto estado de oxidación (Cu^{2+} , Cu^+ , y Cu^0). Estos datos nos invitan a cuestionar cuál es el papel que desempeñan los distintos estados de oxidación sobre el comportamiento catalítico.

Por tanto, el **objetivo** en este capítulo es estudiar el proceso de activación en estos catalizadores soportados de cobre en alúmina y como afecta esto al comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenólisis de glicerol. Para alcanzar dicho objetivo diferentes protocolos de activación que nos permiten enriquecer la superficie del catalizador con especies de cobre en uno de sus estados de oxidación (Cu^{2+} , Cu^+ , Cu^0) han sido aplicados. De este modo podremos evaluar el efecto provocado por cada estado de oxidación sobre la actividad en la reacción de hidrogenólisis de glicerol. Para llevar a cabo este estudio se ha seleccionado el precursor con un contenido nominal del 10 % de cobre en peso y que presentó el mejor comportamiento en reacción dentro de la serie xCuAl .

5.1. Introducción

Es necesario recordar que el **mecanismo de reacción** en medio o catalizadores ácido generalmente admitido para estos catalizadores ha sido descrito en dos etapas: (i) una etapa inicial de deshidratación del glicerol en los centros ácidos superficiales para

dar acetol; y (ii) una segunda etapa de hidrogenación de este último para dar 1,2-PDO. La mayoría de los autores, basados en el mecanismo propuesto en dos etapas y denominado mecanismo **deshidratación-hidrogenación**, sostienen que las partículas metálicas de cobre son responsables únicas de la hidrogenación de acetol conduciendo a la formación de 1,2-PDO (1-6). De hecho, para la reacción de hidrogenólisis de glicerol se ha descrito una mejora del rendimiento empleando catalizadores basados en cobre cuando estos son sometidos a una **etapa previa de reducción**. Así, para los catalizadores básicos de Cu-ZnO la etapa previa de reducción conduce a la formación de partículas relativamente pequeñas de cobre metálico y óxido de zinc que favorecen la conversión de glicerol y la selectividad hacia la formación de 1,2-PDO (3,7). Otros estudios realizados con el sistema de cobre soportado en alúmina también mostraron una mejora cuando estos sólidos fueron sometidos a una etapa de reducción. En estos casos se encontró que la temperatura óptima de reducción para estos sólidos es de 573 K (4). Otros autores empleando catalizadores soportados de Cu/SiO₂ describieron un aumento significativo en la conversión de glicerol cuando los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento de reducción conservando una selectividad superior al 90 % (8-10). A partir de estos datos parece innegable que las partículas de cobre metálico desempeñan un papel fundamental en la reacción de hidrogenólisis de glicerol.

Sin embargo, en las condiciones de reacción (disolución acuosa) el cobre metálico podría dar lugar a la formación *in situ* de partículas de cobre parcialmente oxidadas cuya participación en esta reacción ha sido descrita sobre los catalizadores soportados de Cu/Al₂O₃ y Cu/SiO₂ (10, 11). La presencia de partículas de Cu⁺ en estos sistemas ha mostrado favorecer el comportamiento catalítico durante la reacción de hidrogenólisis de glicerol. Este efecto ha sido asociado con un aumento de la resistencia a la sinterización de las partículas de cobre metálico en el medio de reacción. Sin embargo, la fase Cu₂O, al igual que la fase CuO, ha sido considerada inactiva en la reacción de hidrogenólisis de glicerol.

De acuerdo con los comentarios previos se considera razonable realizar un estudio del efecto de la activación. El uso de diferentes agentes reductores y oxidantes durante el pretratamiento de los catalizadores de Cu puede dar lugar a especies de Cu de

distinta naturaleza química (Cu^0 , Cu^+ o Cu^{2+}); el papel de las diferentes especies en la hidrogenolisis de glicerol no está claro aún. Por tanto, el **objetivo** es investigar y determinar la influencia de diferentes protocolos de pretratamiento sobre $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el comportamiento catalítico para la hidrogenolisis de glicerol a 1,2-PDO en relación con la formación de diferentes especies de Cu con diferentes estados de oxidación. Además, los resultados obtenidos serán empleados con el fin de mejorar las propiedades de estos catalizadores en dicha reacción.

5.2. Protocolos de activación en los catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

El precursor catalítico empleado para llevar a cabo este estudio fue 10CuAl cuya preparación ya ha sido detallada en el capítulo previo. Distintas alícuotas del precursor 10CuAl fueron sometidas a las siguientes etapas de activación: (i) **Calcinación** bajo un flujo de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ al 20% v/v O_2/Ar a 673 K ($\beta = 10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) durante 0,5h ó 2h (la nomenclatura de los sólidos resultantes es **-c** ó **-c2**, respectivamente); (ii) **Reducción** en flujo de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ al 5% v/v H_2/Ar a 573 K ($\beta = 10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) durante 1h (denotado como **-r**); (iii) **Reoxidación** en flujo de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ (1000ppm de N_2O) a temperatura constante de 353 K durante 0,25h (marcado como **-o**). La combinación de las etapas de activación conduce a siete catalizadores activados bajo distintos protocolos denotados como 10CuAl-x, donde x indica la secuencia de las etapas a las que ha sido sometido el precursor. La Figura 5.1. resume los distintos protocolos a los que ha sido sometido el precursor catalítico 10CuAl y la nomenclatura empleada para cada uno de ellos.

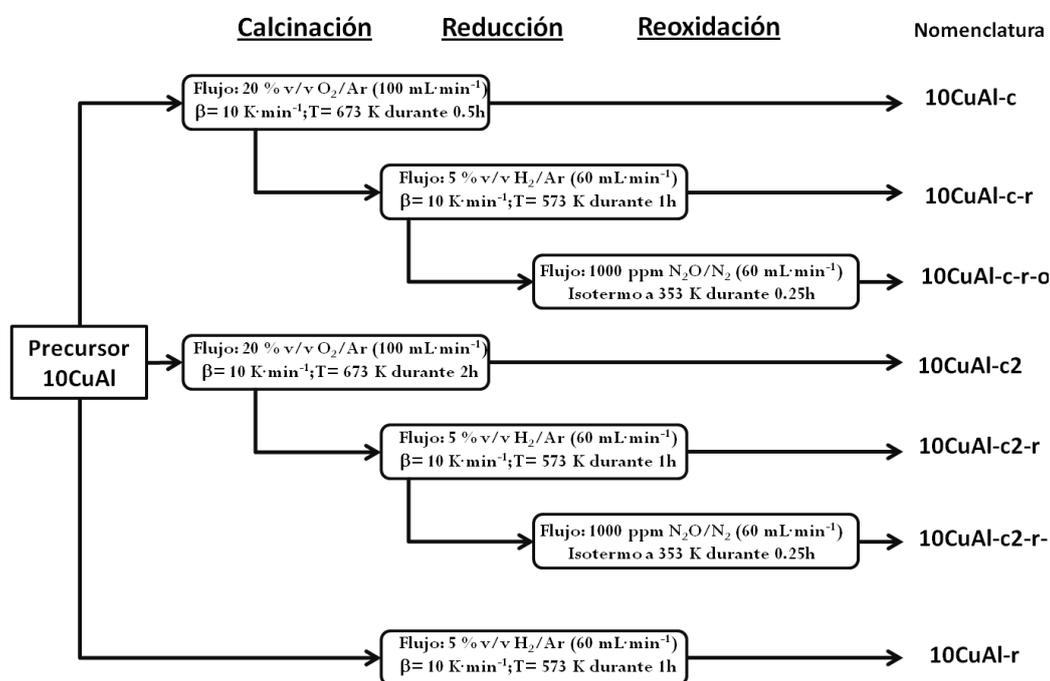


Figura 5.1. Protocolos de activación del precursor 10CuAl.

La temperatura de calcinación y reducción ha sido seleccionada a partir de los experimentos EGA-MS y TPR-H₂ respectivamente. La temperatura de reoxidación fue seleccionada a partir de los datos de cromatografía frontal con N₂O empleados a su vez para determinar la dispersión de cobre metálico. Los tiempos de calcinación empleados (0,5h ó 2h) han sido seleccionados con el objetivo de evaluar el efecto del tiempo de calcinación en las propiedades superficiales. El propósito perseguido al aplicar estos distintos procesos de activación es conducir al enriquecimiento superficial del catalizador con especies de cobre en uno de sus estados de oxidación. De este modo obtendremos el enriquecimiento superficial con partículas de Cu²⁺, Cu⁰ o Cu⁺ cuando la última etapa del protocolo de activación sea la calcinación, reducción o reoxidación, respectivamente.

Una vez preparadas los diferentes catalizadores 10CuAl-x se procederá a las medidas de actividad en la reacción de hidrogenolisis de glicerol así como la caracterización físico-química superficial realizada sobre los mismos para explicar el comportamiento catalítico que constituye los dos próximos apartados. Finalmente se discutirá la correlación encontrada entre los datos de actividad catalítica y la caracterización superficial en función de los distintos estados de oxidación del cobre.

5.3. Comportamiento catalítico de los catalizadores activados 10CuAl-x en la reacción de hidrogenolisis de glicerol

La Figura 5.2. muestra los datos de conversión de glicerol y selectividad a productos para los catalizadores de la serie 10CuAl-x previamente activadas empleando diferentes protocolos de activación. Para todas las muestras, el producto predominante fue 1,2-PDO aunque también se obtuvieron cantidades importantes de acetol. Otros productos secundarios detectados en menor concentración fueron etilenglicol (selectividad inferior al 2 %) y trazas de etanol y metanol. Es necesario destacar que existe una fracción importante de productos no identificados. Como se indicó en el capítulo anterior estos podrían proceder de procesos paralelos de condensación o deshidratación.

Los distintos protocolos de activación de los catalizadores mostraron diferencias significativas en los valores de conversión de glicerol (10-30 %). Se puede observar que la conversión de glicerol aumenta para aquellas muestras calcinadas durante más tiempo (2 h). La contribución a la conversión de glicerol debida al soporte empleado, γ -Al₂O₃, no fue significativa (Figura 5.2.). Este hallazgo sugiere que el soporte fue responsable minoritario de la actividad mostrada por los catalizadores en nuestras condiciones de reacción y, en consecuencia, las especies de Cu son los principales responsables de la activación de glicerol. En general, para las muestras sometidas al mismo tiempo de calcinación (0,5 ó 2 h) la conversión de glicerol aumentó claramente en función del tratamiento previo siguiendo la secuencia: calcinación < reducción <

reoxidación. Por otra parte, la muestra obtenida mediante reducción directa, 10CuAl-r, presentó una capacidad de conversión de glicerol relativamente alta.

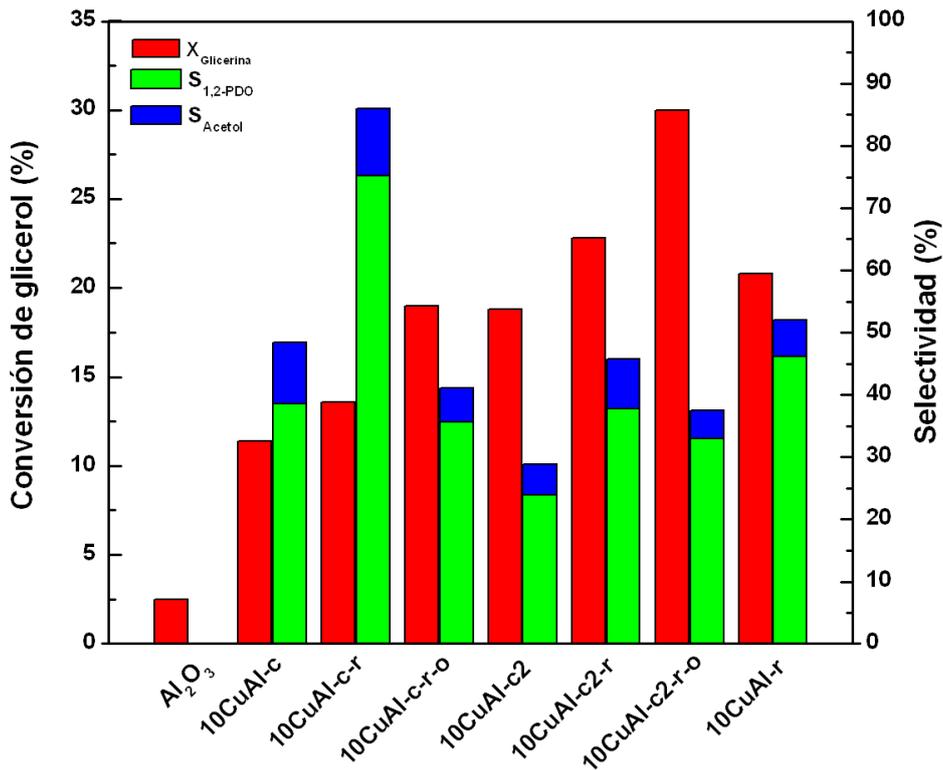


Figura 5.2. Resultados de la actividad catalítica para el catalizador 10CuAl-x en la reacción de hidrogenolisis de glicerol.

Respecto a los datos de selectividad a 1,2-PDO y acetol también se encontraron diferencias relevantes en función del pretratamiento de los catalizadores. El soporte utilizado γ -Al₂O₃ no mostró selectividad alguna hacia productos de interés. Por lo tanto, podemos considerar que las especies de Cu fueron responsables únicas de la formación de 1,2-PDO y acetol cuando se emplearon los catalizadores Cu/Al₂O₃. Independientemente del tiempo de calcinación (0,5 ó 2 h) la selectividad a productos de interés mostrada por los catalizadores reducidos fue significativamente mayor que

aquellos catalizadores finalmente calcinados o reoxidados. Estos resultados indican que las especies de cobre formadas durante el proceso de reducción de los catalizadores fueron más selectivas en la formación de productos de interés. A pesar de ello, existen diferencias significativas en los valores de selectividad a 1,2-PDO y acetol para los tres catalizadores reducidos, lo que indica que otros factores también pueden ser relevantes en la selectividad mostrada.

Si se considera el rendimiento a 1,2-PDO observamos que el catalizador 10CuAl-c-r (10,2 % de rendimiento de 1,2-PDO) muestra el valor más elevado, principalmente, debido a su elevada selectividad. Por el contrario, las muestras calcinadas, 10CuAl-c, y 10CuAl-c2, mostraron los valores más bajos de rendimiento a 1,2-PDO (4,5 %). El resto de catalizadores mostraron valores intermedios, sin que exista una relación bien definida entre los catalizadores reducidos y los catalizadores reoxidados.

En resumen, nuestros datos revelan que las especies de Cu contenidas en el catalizador soportado 10CuA participan en la conversión de glicerol y son principales responsables de la selectividad de 1,2-PDO y acetol. Adicionalmente, debemos resaltar que el pretratamiento de activación del precursor 10CuAl y, por lo tanto, el estado de oxidación de las especies de Cu determina la conversión de glicerol y la selectividad a productos de interés. Así, los catalizadores reoxidados mostraron ser más activos en la conversión de glicerol, mientras que los catalizadores reducidos mostraron mayor selectividad a 1,2-PDO. Además, el tiempo de calcinación también tuvo un efecto significativo en los datos de actividad catalítica. De este modo, las muestras calcinadas durante más tiempo (2 h) fueron más activas en la conversión de glicerol aunque la selectividad mostrada fue menor que los catalizadores análogos calcinados menos tiempo (0,5 h).

5.4. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores activados de 10CuAl-x

Como se vio en el capítulo anterior los análisis de los gases emitidos seguido mediante espectrometría de masas a temperatura programada (**EGA-MS**) revelaron que el tratamiento de calcinación del sólido precursor, 10CuAl, a 673 K durante 0,5 h elimina completamente los componentes no metálicos del precursor (las señales $m/z = 18$ y 30 , correspondientes a H₂O y NO, respectivamente, fueron observadas). En los análisis EGA-MS del precursor 10CuAl calcinado durante 2 h no se observó ninguna señal por gases desprendidos.

La reducibilidad del sólido precursor (10CuAl) y de las dos muestras calcinadas (10CuAl-c y 10CuAl-c2) fue estudiada mediante experimentos **TPR-H₂** (Figura 5.3). Los perfiles de reducción de las dos muestras calcinadas presentaron dos importantes procesos de consumo de hidrógeno. El primer proceso aparece con máximo situado a 457 K y puede ser atribuido a la reducción de especies Cu²⁺, presentes en las partículas de CuO bien dispersas, a cobre metálico (Cu⁰); mientras que el segundo proceso, que aparece a una temperatura de 500 K como un hombro del proceso anterior, está relacionado con la reducción de especies Cu²⁺ presentes en partículas de mayor tamaño de CuO (12, 13). También para estas muestras se observa un proceso minoritario de consumo de hidrógeno a temperaturas superiores (721 K), que podría atribuirse a la reducción de especies espinela, CuAl₂O₄, formadas durante el proceso de calcinación. Este último proceso de reducción fue más intenso para la muestra calcinada durante más tiempo (10CuAl-c2), lo que indica que mayores tiempos de calcinación favorecen la formación de la fase espinela CuAl₂O₄ en la superficie catalítica. Por otro lado, el perfil de TPR del precursor 10CuAl mostró un proceso único de consumo de hidrógeno a 562 K. Esta temperatura fue muy superior a la encontrada para las muestras calcinadas evidenciando que la etapa de calcinación previa a la que son sometidas las muestras 10CuAl-c y 10CuAl-c2 favorece la dispersión y la reducción de las partículas de CuO. La ausencia de cualquier proceso de reducción de la especie espinela en el perfil TPR del precursor indica la necesidad de un proceso previo de calcinación para que esta especie sea formada.

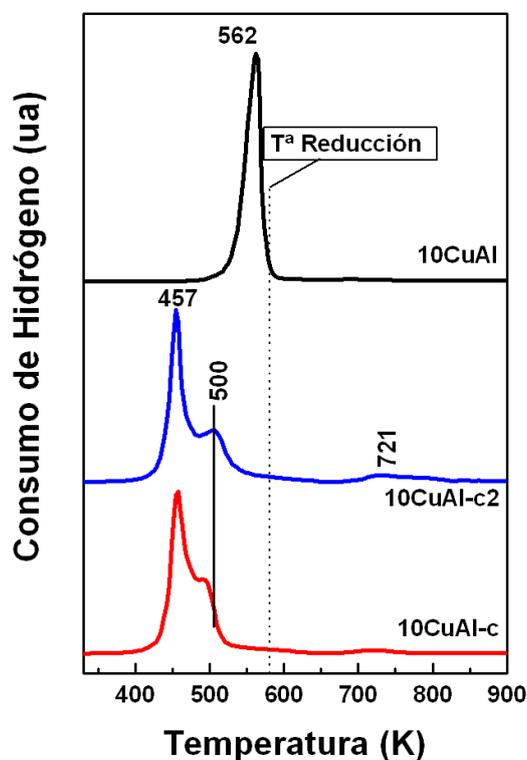


Figura 5.3. Perfiles TPR- H_2 del precursor 10CuAl, 10CuAl-c y 10CuAl-c2.

En conclusión, el proceso implicado en la formación de las especies reducidas de cobre fue diferente en función de la etapa de calcinación previa a la reducción. A partir de los perfiles de TPR y del análisis cuantitativo de los mismos se confirmó que la mayoría de las especies de Cu presentes en los catalizadores, a excepción de una cantidad despreciable de especies de espinela de cobre, son completamente reducidas a Cu metálico durante el tratamiento en H_2 a 573 K durante 1 h (ver línea punteada en la Figura 5.3.).

Como ya se adelantó en la bibliografía reciente se puede encontrar que la mayoría de los autores sostienen que la capacidad de conversión de glicerol depende de las propiedades ácidas de los catalizadores (1, 11, 14). De este modo, los centros ácidos provocarían la deshidratación de glicerol dando lugar a acetol que, posteriormente, se

hidrogenaría sobre los centros metálicos dando lugar a 1,2-PDO. Considerando la repercusión que las propiedades ácidas de estos catalizadores podrían tener en la capacidad de conversión se llevó a cabo la caracterización de estos centros mediante experimentos de desorción de amoníaco a temperatura programada, **TPD-NH₃** (Figura 5.4.). Las muestras calcinadas no fueron incluidas debido a su similitud con el soporte de partida empleado.

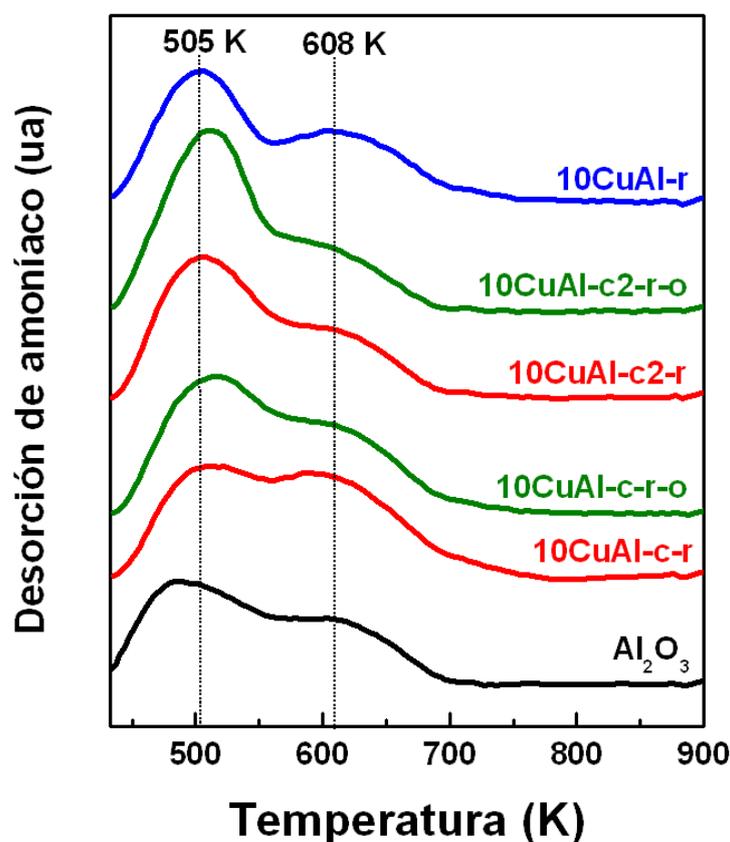


Figura 5.4. Análisis TPD-NH₃ de los catalizadores 10CuAl-x.

En general, todas las muestras 10CuAl-x presentaron un proceso extenso de desorción dentro de un intervalo de temperaturas entre 400 y 700 K. A lo largo de este proceso se pueden distinguir dos picos de desorción de amoníaco. El primero, próximo a los 505 K, fue asociado a centros de acidez débil, mientras que el segundo, alrededor de los 608 K, fue atribuido a aquellos centros con acidez moderada. Por otro lado, en la

Figura 5.5. se han representado los datos cuantitativos correspondientes al número de centros ácidos totales para las muestras 10CuAl-x y para el soporte empleado γ -Al₂O₃, determinados a partir de los experimentos TPD-NH₃. Como podemos observar el soporte presentó una menor cantidad total de centros ácidos en comparación con los catalizadores reducidos y reoxidados. Entre ellos, cabe destacar que los catalizadores reoxidados, 10CuAl-c-r-o y 10CuAl-c2-r-o, presentaron mayor cantidad de centros ácidos que sus análogos reducidos o calcinados. Este dato sugiere que la mayor presencia de especies Cu⁺ en superficie genera mayor cantidad de centros ácidos lo que podría estar asociado con la elevada conversión de glicerol observada en la reacción de hidrogenolisis. Sin embargo, la muestra 10CuAl-c, que presentó una capacidad de conversión de glicerol superior a la del soporte de partida, mostró una acidez muy similar a la de éste. Del mismo modo, las muestras reducidas 10CuAl-c-r, 10CuAl-c2-r y 10CuAl-r presentaron una acidez similar próxima a los 1000 μmol de NH₃/g de catalizador a pesar de las diferencias de comportamiento encontradas en la reacción de hidrogenolisis de glicerol.

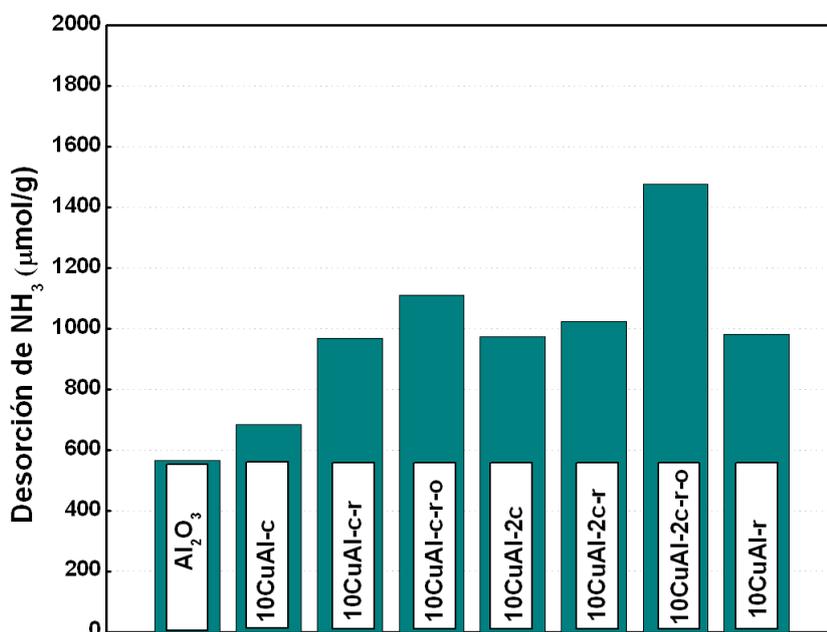


Figura 5.5. Cuantificación del número de centros ácidos superficiales en los catalizadores 10CuAl-x. Datos extraídos de los experimentos TPD-NH₃.

En consecuencia, se considera que la acidez de la superficie no puede explicar estrictamente las diferencias encontradas en los valores de conversión de glicerol determinados para la reacción de hidrogenolisis y que otros factores asociados a las especies de cobre deben ser responsables del comportamiento catalítico. Además, se puede deducir que, bajo nuestras condiciones de reacción, las especies de cobre presentes en el catalizador activado son las principales responsables de la activación de glicerol mientras que los centros ácidos superficiales suministrados por la alúmina, γ -Al₂O₃, presentan una menor capacidad de activación de glicerol.

A continuación se presentan los patrones de **difracción de rayos X (XRD)** de los catalizadores 10CuAl-x (Figura 5.6.) que han sido registrados con objeto de identificar las fases cristalinas formadas después de los distintos protocolos de activación. El difractograma XRD obtenido con el soporte calcinado (Al₂O₃, ICDD 048-0367) también ha sido incluido. Para las muestras calcinadas, 10CuAl-c y 10CuAl-c2, no se observaron picos de difracción correspondientes a cristales de CuO (ICDD 01-080-1917) lo que sugiere que el óxido de cobre está muy disperso en el soporte. No obstante, no se puede descartar que exista superposición de las líneas de difracción correspondientes a CuO y con los picos anchos correspondientes a Al₂O₃ ($2\theta = 38,7, 35,5$ y el $48,7^\circ$). Los patrones de difracción de rayos X de las muestras reducidas (10CuAl-c-r, 10CuAl-c2-r, y 10CuAl-r) y de las muestras reoxidadas (10CuAlc-r-o y 10CuAl-c2-r-o) sugieren la formación de cristales de cobre metálico (ICDD 01-085-1326), cuyos principales reflexiones aparecen a $2\theta = 43,3$ y $50,5^\circ$. A partir de la anchura de los picos de difracción recogidos en los difractogramas XRD se puede deducir que, después de los distintos protocolos de activación, las partículas de cobre fueron bien dispersadas en la superficie catalítica.

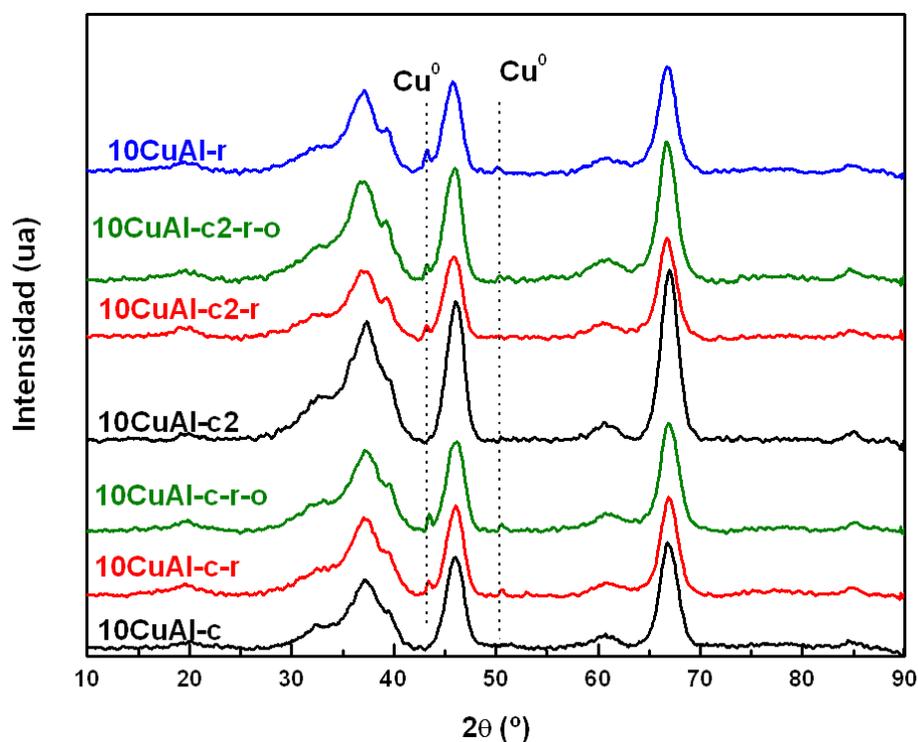


Figura 5.6. Patrones XRD de los catalizadores 10CuAl-x.

Los **espectros fotoelectrónicos de rayos X** (región Cu $2p_{3/2}$, Figura 5.7.) de los diferentes catalizadores 10CuAl-x fueron registrados con el objetivo de identificar el estado de oxidación y estimar la dispersión de especies de cobre. Las energías de ligadura de las bandas espectrales más relevantes en los espectros XPS son mostradas en la Tabla 5.1. Las muestras calcinadas, 10CuAl-c y 10CuAlc2, muestran un único pico en la región Cu $2p_{3/2}$ a 935,5 eV, que se atribuye especies Cu²⁺. Tal asignación se puede confirmar debido a la presencia de un pico satélite centrado a 943,1 eV característico de especies Cu²⁺ (15). En esta misma región se puede observar la presencia de dos componentes para las muestras reducidas (10CuAl-c-r, 10CuAl-c2-r, y 10CuAl-r) y para las muestras reoxidadas (10CuAl-c-r-o y 10CuAl-c2-r-o). El pico minoritario centrado a 935,5 eV fue atribuido a especies de Cu²⁺, mientras que el componente principal centrado a 932,3 eV fue asignado a especies parcial o totalmente reducidas, Cu⁺ o Cu⁰ (15-17). Es importante destacar la existencia de un

desplazamiento del componente principal a mayores energías de ligadura (932,8 eV) observado para los catalizadores reoxidados (10CuAl-c-r-o y 10CuAl-c2-r-o) y para el catalizador reducido (10CuAl-c2-r). Este desplazamiento en la energía de ligadura indica una disminución de la densidad electrónica de las especies reducidas Cu⁺⁰.

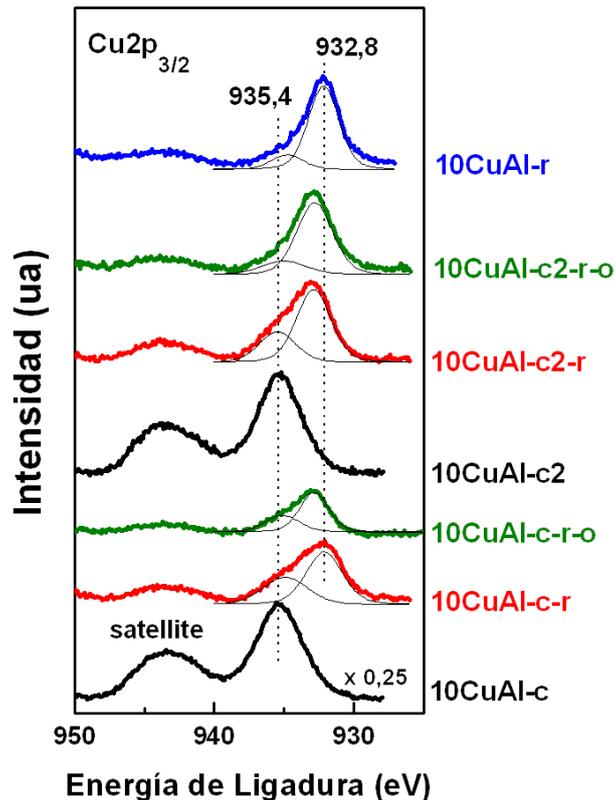


Figura 5.7. Espectros XPS de las muestras 10CuAl-x. Región Cu₂p_{3/2}.

La relación atómica superficial de Cu/Al medida a partir de los datos XPS han sido incluidos en la Tabla 5.1. Si consideramos las muestras calcinadas, la relación atómica Cu/Al disminuyó con el tiempo de calcinación siendo estos valores de 0,71 y 0,21 para 10CuAl-c y 10CuAl-c2, respectivamente, lo que indica que las partículas de CuO sufren un proceso de sinterización durante la etapa de calcinación. En el caso de los catalizadores reducidos, esta relación fue de 0,12, 0,10 y 0,09 para las muestras 10CuAl-c-r, 10CuAl-2c-r, y 10CuAl-r, respectivamente. Estos valores, inferiores a los

encontrados en las muestras calcinadas, destacan que la etapa de reducción conduce a una disminución de la dispersión de las partículas de cobre en comparación con catalizadores calcinados. Los catalizadores reoxidados, 10CuAl-c-r-o y 10CuAl-c2-r-o, presentaron una relación de Cu/Al atómica igual a 0,09, lo que sugiere que el tratamiento de reoxidación, posterior al proceso de reducción, no afecta al tamaño de partículas de cobre. En resumen, podemos deducir que el tiempo de calcinación y, en mayor medida, la etapa de reducción afecta negativamente al grado de dispersión de las partículas de cobre provocando la disminución del mismo debido a un proceso de sinterización. No obstante, la aplicación de un proceso de reoxidación a baja temperatura (353 K) parece no afectar excesivamente a los valores de dispersión de cobre.

Tabla 5.1. Datos cualitativos y cuantitativos extraídos a partir de los experimentos XPS y DRIFT-CO llevados a cabo sobre los distintos catalizadores 10CuAl-x.

| Catalizadores | XPS | | DRIFTS-CO | | | |
|---------------|--|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|---------------------------------------|
| | Energía de Ligadura Cu 2p _{3/2} (eV) ^a | Relación atómica Cu/Al | Cu ⁺ -CO I ₂₁₁₂ | Cu ⁰ -CO I ₂₀₉₆ | I _{TOTAL} | I ₂₀₉₆ /I _{TOTAL} |
| 10CuAl-c | 935,6 | 0,71 | - | - | 13,9 | - |
| 10CuAl-c-r | 934,9(39) 932,1(61) | 0,12 | 26,2 | 24,9 | 56,2 | 0,44 |
| 10CuAl-c-r-o | 935,1(33) 932,8(67) | 0,09 | 33,9 | 15,0 | 60,6 | 0,25 |
| 10CuAl-c2 | 935,4 | 0,21 | - | - | 17,5 | - |
| 10CuAl-c2-r | 935,5(31) 932,9(69) | 0,10 | 30,2 | 22,6 | 59,5 | 0,38 |
| 10CuAl-c2-r-o | 935,4(14) 932,8(86) | 0,09 | 33,0 | 26,1 | 62,8 | 0,42 |
| 10CuAl-r | 934,8(15) 932,2(85) | 0,09 | 11,5 | 10,4 | 33,1 | 0,31 |

^aReferencia XPS, Al 2p = 74,4 eV. Los valores entre paréntesis indican el porcentaje.

Para llevar a cabo una caracterización en mayor profundidad de las especies superficiales de cobre de los catalizadores reducidos y reoxidados se empleó la

espectroscopia DRIFT mediante la adsorción de CO, Figura 5.8. Como ya se comentado anteriormente la molécula de CO ha sido comúnmente utilizada como molécula sonda para realizar la caracterización de las especies de cobre en catalizadores soportados de cobre sobre alúmina (18, 19). Las muestras calcinadas, 10CuAl-c y 10CuAl-c2, también han sido incluidas en la Figura 5.8 por comparación a pesar de que las especies Cu²⁺ no pueden ser determinadas por adsorción de CO a esta temperatura (273 K). En ambas muestras calcinadas encontramos una banda ancha y de baja intensidad centrada a 2110 cm⁻¹ asociada a especies de Cu⁺ originadas como consecuencia de la reducción parcial de Cu²⁺ por CO. Por otro lado, los espectros de los catalizadores reducidos y reoxidados mostraron una banda infrarroja en la que podemos encontrar dos componentes principales cuyo máximo está centrado a 2112 y 2096 cm⁻¹ asignados a especies Cu⁺-CO y Cu⁰-CO, respectivamente (19).

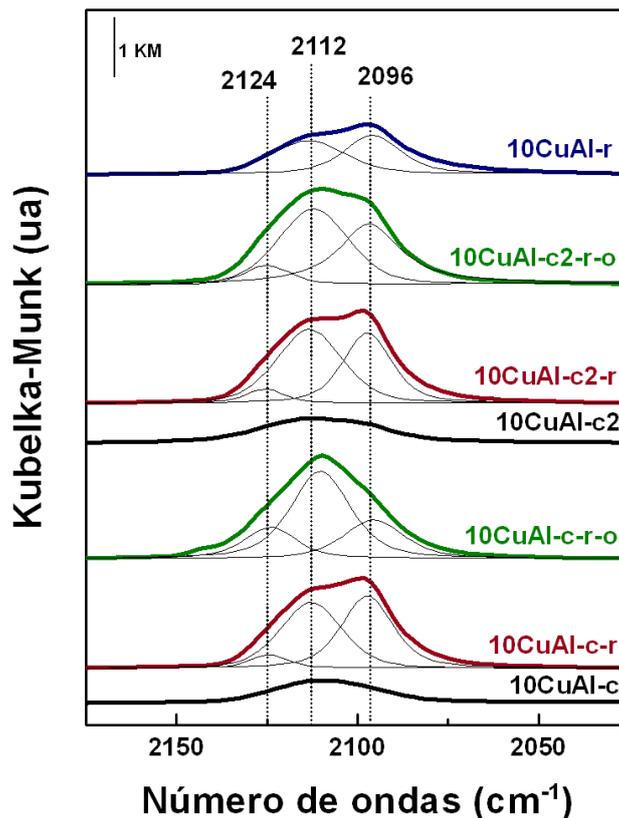


Figura 5.8. Espectros DRIFT-CO de los catalizadores 10CuAl-x.

Adicionalmente, las muestras reoxidadas presentan un tercer componente de menor intensidad que aparece como un hombro y cuyo máximo está centrado a 2124 cm^{-1} . Los catalizadores reducidos mostraron una banda incipiente de características similares aunque de menor intensidad. Esta última banda infrarroja ya fue asociada a especies del tipo Cu^+ con elevada coordinación (20, 21). La formación de este tipo de especies Cu^+ está indudablemente relacionado con la etapa de calcinación, ya que no aparece en la muestra 10CuAl-r, y con la etapa de reoxidación, ya que su intensidad aumenta para las muestras 10CuAl-c-r-o y 10CuAl-c2-r-o. Este tipo de especies podría ser responsable de los elevados niveles de conversión de glicerol observados para los catalizadores reoxidados (Figura 5.2.).

En la Tabla 5.1. se recogen los datos del área integrada bajo la curva de las bandas de los espectros infrarrojos. Suponiendo idénticos los coeficientes de extinción molar de la molécula de CO adsorbida sobre las especies Cu^0 y Cu^+ , encontramos que el área integrada, y también la dispersión de las especies de cobre, son próximas para las muestras reducidas y reoxidadas. A excepción de la muestra reducida directamente (10CuAl-r) que mostró una dispersión similar a las muestras reducidas y reoxidadas pero el área integrada de las bandas DRIFT fue menor. Tal desajuste entre los datos de dispersión medidos mediante XPS y el número de especies de Cu^0/Cu^+ medidos mediante espectroscopia DRIFT podría deberse a que las especies Cu^{2+} no son capaces de adsorber las moléculas de CO a 273 K subestimando así el número de especies de cobre superficiales. De hecho, las muestras calcinadas mostraron una dispersión de cobre muy superior al resto de catalizadores a pesar de que la cantidad de CO adsorbido fue muy inferior. Los datos DRIFT sugieren que las especies de cobre superficial no alcanzan una reducción completa ya que se observan especies parcialmente reducidas Cu^+ en la superficie del catalizador. Por otro lado, el área integrada de las bandas de absorción de CO no permite establecer una correlación con la dispersión del cobre en los catalizadores calcinados ya que las especies Cu^{2+} no son observadas en las condiciones de operación.

5.5. Papel de las especies de cobre sobre la actividad catalítica

De acuerdo con los datos TPD-NH₃, las diferencias en la superficie acidez encontrada para todos los catalizadores fueron consideradas insuficientes para explicar las importantes diferencias encontradas en el comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenolisis de glicerol cuando se emplearon los catalizadores 10CuAl. En particular, la conversión de glicerol aumentó considerablemente, respecto del soporte, cuando el cobre estuvo presente lo que sugiere que las especies de cobre participan en la conversión de glicerol en nuestras condiciones reacción. Tampoco se encontró una relación directa entre la dispersión de cobre (determinada principalmente por XPS y DRIFTS) y la conversión de glicerol. Curiosamente, el catalizador calcinado durante 2h (10CuAl-c2) presenta niveles mayores de conversión que el catalizador calcinado 0,5h (10CuAl-c) en una relación inversamente proporcional a la dispersión de cobre. La contribución de las distintas especies de cobre a la conversión de glicerol parece evidente, ver Figura 5.2 Así, la actividad de los diferentes catalizadores en función del pretratamiento sigue la secuencia: reoxidado > reducido > calcinado. Considerando los datos de caracterización de los catalizadores en función del estado de oxidación del cobre superficial, llegamos a la conclusión de que la mayor concentración de especies Cu⁺ en los catalizadores reoxidados puede estar asociado con los valores superiores de conversión de glicerol observados con estos catalizadores. Por el contrario, las especies Cu²⁺ presentes en los catalizadores calcinados son menos activos, a pesar de que la dispersión mostrada fue mayor (datos XPS en Tabla 5.1.). Más allá de la participación de los centros ácidos en la reacción de hidrogenolisis, se puede concluir que el estado de oxidación de las especies superficiales de cobre es un factor relevante en la conversión de glicerol.

Considerando los datos de selectividad a 1,2-PDO observados se evidencia la necesidad de especies de cobre en los catalizadores para obtener el producto principal de la hidrogenolisis de glicerol. Por este motivo, llevamos a cabo la evaluación de la selectividad en función del estado de oxidación del cobre. Así, observamos que los catalizadores calcinados, 10CuAl-c y 10CuAl-c2, que presentan principalmente especies oxidadas Cu²⁺ mostraron la menor selectividad a 1,2-PDO, a pesar de la

elevada dispersión determinada mediante XPS. Esto indica que las especies oxidadas de cobre presentan una menor capacidad para obtener 1,2-PDO. En el caso de los catalizadores reducidos y reoxidados (10CuAl-c-r, 10CuAl-c-r-o, 10CuAl-c2-r, 10CuAl-c2-r-o y 10CuAl-r), donde la mayoría de las especies superficiales de cobre se encuentran en estado parcial o totalmente reducido (Cu^+ o Cu^0), y cuya dispersión fue similar entre sí, se encontraron diferencias en el comportamiento selectivo a 1,2-PDO durante la reacción de hidrogenolisis glicerol. Así, la selectividad a 1,2-PDO para los catalizadores reducidos (10CuAl-c-r y 10CuAl-c2-r) fue mayor que la obtenida con las correspondientes muestras reoxidadas (10CuAl-c-r-o y 10CuAl-c2-r-o). Podemos considerar que la selectividad debe estar relacionada con la proporción entre las especies de cobre reducidas Cu^0/Cu^+ según los datos obtenidos mediante la técnica DRIFT (ver Figura 5.8.). En este caso las muestras reducidas (10CuAl-c-r y 10CuAl-c2-r) presentaron una relación Cu^0/Cu^+ ligeramente superior a 1, mientras que las muestras reoxidadas (10CuAl-c-r-o y 10CuAl-c2-r-o) mostraron una relación Cu^0/Cu^+ inferior a 1. Estos datos demuestran que las especies de Cu^0 son más selectivas en la reacción hidrogenolisis de glicerol a 1,2-PDO en comparación con las especies Cu^+ .

En el caso excepcional del catalizador reducido directamente (10CuAl-r), que muestra una proporción de Cu^0/Cu^+ similar al catalizador reducido (10CuAl-c-r), se puede concluir que la menor cantidad total de centros metálicos determinados mediante espectroscopia DRIFT conduce a una selectividad menor. Por lo tanto, tanto la relación entre especies de cobre Cu^0/Cu^+ como la cantidad total de cobre superficial es determinante de la selectividad del catalizador en la reacción de hidrogenolisis de glicerol para dar lugar a 1,2-PDO.

5.6. Conclusiones

Los distintos protocolos de activación a los que se ha sometido el catalizador 10CuAl han mostrado tener un efecto significativo en su comportamiento catalítico cuando son empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol para dar lugar a 1,2-

PDO. Esto es debido a las diferencias en las especies superficiales de cobre (Cu^{2+} , Cu^+ , Cu^0) que se han generado durante el proceso de activación. A partir del estudio realizado podemos concluir que las especies de Cu participan en la conversión del glicerol, donde las especies de cobre parcialmente reducido (Cu^+) mejoran los valores de conversión del glicerol. Por el contrario las especies Cu^{2+} presentes en los catalizadores calcinados son menos activas, a pesar de que la dispersión es mayor (datos de XPS) para estas muestras. La actividad intrínseca de los diferentes catalizadores sigue la secuencia: reoxidado (mayor proporción de Cu^+) > reducido (mayor proporción de Cu^0) > calcinado (Cu^{2+}).

Además las especies de cobre son las principales responsables de la selectividad a 1,2-PDO mostrada por los catalizadores estudiados. Esta depende fuertemente de la relación atómica Cu^0/Cu^+ , pero también de la concentración superficial de ambas especies Cu^0 y Cu^+ , donde valores mayores generan mejor selectividad. Estos encuentros sugieren que las especies de Cu^0 son las más selectivas. De acuerdo con esto el protocolo de activación que conduce a la muestra 10CuAl-c-r presentó el mejor comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenolisis de glicerol alcanzando un rendimiento a 1,2-PDO del 10,2 % en las condiciones de reacción ensayadas. Este comportamiento fue debido a una conversión aceptable y elevada selectividad alcanzada por la mayor proporción y cantidad de centros metálicos de cobre en su superficie.

5.7. Bibliografía

1. M. A. Dasari, P. P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, *Applied Catalysis A: General* 281, 225 (2005).
2. J. Chaminand, L. A. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier, *Green Chemistry* 6, 359 (2004).
3. S. Wang, H. Liu, *Catalysis Letters* 117, 62 (2007).
4. L. Guo, J. Zhou, J. Mao, X. Guo, S. Zhang, *Applied Catalysis A: General* 367, 93 (2009).
5. Z. Yuan, J. Wang, L. Wang, W. Xie, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng, *Bioresource Technology* 101, 7088 (2010).
6. A. Alhanash, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Catalysis Letters* 120, 307 (2008).
7. M. Balaraju, V. Rekha, P. S. Sai Prasad, R. B. N. Prasad, N. Lingaiah, *Catalysis Letters* 126, 119 (2008).
8. J. Zheng, W. C. Zhu, C. X. Ma, M. J. Jia, Z. L. Wang, Y. H. Hou, W. X. Zhang, *Polish Journal of Chemistry* 83, 1379 (2009).
9. A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus, *Applied Catalysis A: General* 391, 153 (2011).
10. Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, *Chemistry of Materials* 20, 5090 (2008).
11. R. B. Mane, A. M. Hengne, A. A. Ghalwadkar, S. Vijayanand, P. H. Mohite, H. S. Potdar, C. V. Rode, *Catalysis Letters* 135, 141 (2010).
12. E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, T. Montanari, G. Busca, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. Turco, G. Bagnasco, R. Frattini, *Applied Catalysis A: General* 335, 46 (2008).
13. F. E. López-Suárez, A. Bueno-López, M. J. Illán-Gómez, *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 651 (2008).
14. C. W. Chiu, M. A. Dasari, G. J. Suppes, W. R. Sutterlin, *AIChE Journal* 52, 3543 (2006).
15. J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, I. Melián-Cabrera, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, *Journal of Catalysis* 219, 389 (2003).
16. G. Ertl, R. Hierl, H. Knözinger, N. Thiele, H. P. Urbach, *Applications of Surface Science* 5, 49 (1980).
17. R. M. Navarro, M. A. Peña, C. Merino, J. L. G. Fierro, *Topics in Catalysis* 30-31, 481 (2004).
18. H. Wan, Z. Wang, J. Zhu, X. Li, B. Liu, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, *Applied Catalysis B: Environmental* 79, 254 (2008).
19. A. Dandekar, M. A. Vannice, *Journal of Catalysis* 178, 621 (1998).
20. A. N. Pestryakov, A. A. Davydov, *Kinetics and Catalysis* 37, 859 (1996).
21. M. A. Larrubia Vargas, G. Busca, U. Costantino, F. Marmottini, T. Montanari, P. Patrono, F. Pinzari, G. Ramis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 266, 188 (2007).

Capítulo 6

Efecto promotor del óxido de cerio en los catalizadores de Cu/Al₂O₃

| | |
|---|-----|
| 6.1. Introducción | 133 |
| 6.2. Preparación y activación de los catalizadores ternarios Cu/CeO₂-Al₂O₃ | 137 |
| 6.3. Actividad catalítica en la reacción de hidrogenolisis de glicerol mediante el empleo de catalizadores xCu/nCeAl | 138 |
| 6.4. Caracterización de los catalizadores activados xCu/nCeAl | 141 |
| 6.5. Efecto promotor del óxido de cerio en los catalizadores xCu/nCeAl | 154 |
| 6.6. Conclusiones | 156 |
| 6.7. Bibliografía | 157 |

En los dos capítulos anteriores se ha estudiado el efecto que tienen la variación del contenido de cobre y el proceso de activación de los catalizadores de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento catalítico en la hidrogenolisis de glicerol a 1,2-PDO. En general se observó que estos sistemas presentan una elevada selectividad al producto de interés. Sin embargo en las condiciones de reacción fijadas, que fueron moderadas en comparación con las empleadas por otros grupos en la bibliografía, la conversión de glicerol mostrada por estos catalizadores no fue muy alta.

Por lo tanto, el **objetivo** de este capítulo es **mejorar el comportamiento catalítico de los catalizadores de cobre soportados en alúmina incrementando la capacidad de conversión de glicerol** manteniendo unas condiciones de operación moderadas. Para alcanzar dicho objetivo se ha propuesto la modificación estructural del soporte mediante la incorporación de óxido de cerio y para ello se han preparado tres soportes binarios de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ variando la cantidad de óxido de cerio. Sobre ellos serán soportadas distintas cantidades de un precursor de cobre. Los sólidos resultantes serán caracterizados mediante el empleo de distintas técnicas fisicoquímicas y se determinará su actividad catalítica en la reacción de hidrogenolisis de glicerol bajo condiciones moderadas iguales a las empleadas en los Capítulos 4 y 5. Finalmente la determinación de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores activados permitirá establecer una correlación estructura-actividad y comparar los resultados obtenidos con el catalizador 10CuAl (ver capítulo 4) que presentó el mejor comportamiento en reacción en ausencia de cerio. Esta investigación permitirá determinar el efecto promotor del óxido de cerio.

6.1. Introducción

Como se vio en los dos capítulos anteriores los catalizadores soportados de cobre en alúmina empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol han presentado un buen comportamiento hacia la formación de 1,2-PDO. Es necesario recordar que se han ensayado bajo condiciones de operación moderadas indicando, por tanto, que estos

catalizadores tienen una elevada capacidad para llevar a cabo la hidrogenación selectiva de glicerol a 1,2-PDO. El principal inconveniente que presenta el uso de estos sistemas catalíticos es su relativamente **baja capacidad de conversión de glicerol**. En bibliografía la fase de cobre metálica se ha descrito como la responsable de llevar a cabo la etapa hidrogenación y, por lo tanto, determinante en la selectividad a 1,2-PDO. Si bien los datos recogidos en esta memoria están en consonancia con esta afirmación, se debe destacar que la fase de cobre metálica Cu⁰, al igual que la fase parcialmente reducida Cu⁺, podrían contribuir adicionalmente a la capacidad de conversión de glicerol durante la reacción más allá del efecto asociado a la presencia de centros ácidos. De acuerdo con estos datos se ha considerado razonable la incorporación de un tercer componente promotor a los catalizadores soportados de cobre en alúmina, conservando su estructura básica, capaz de aumentar la capacidad de conversión de glicerol manteniendo su comportamiento altamente selectivo a 1,2-PDO.

Entre los catalizadores basados en cobre con una composición ternaria empleados en la reacción de hidrogenólisis de glicerol se pueden destacar aquellos constituidos por Cu-Zn-Al. Varios autores los han empleado en la reacción de hidrogenólisis de glicerol obteniendo mejoras en la capacidad de conversión y la selectividad a 1,2-propanodiol debidas a un aumento de estabilidad de las partículas de cobre (1-4). Otro promotor ha sido descrito por Zhou *et al.* (5), donde la incorporación de Ag a los catalizadores de Cu/Al₂O₃ permite el uso de los mismos en reacción de hidrogenólisis sin necesidad de someterlos a una etapa previa de reducción manteniendo un comportamiento considerablemente bueno. La incorporación de heteropoliácidos a estos catalizadores también ha sido empleada conduciendo a un incremento de la conversión de glicerol (6). En general, las mejoras en el comportamiento catalítico mencionadas debidas a la incorporación de un tercer componente han sido relacionadas con la mejora de diversos factores que afectan a las propiedades fisicoquímicas de la fase de cobre tales como la disminución del tamaño de las partículas, el incremento de su dispersión, la mayor estabilidad térmica, y también la disminución de la temperatura de reducción de las partículas de óxido de cobre.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente para realizar este estudio se ha considerado oportuna la introducción de **óxido de cerio, CeO₂, como promotor** (tercer componente) de los catalizadores soportados de cobre en alúmina. Existen numerosos artículos donde se ha puesto de relieve la influencia que este óxido posee sobre algunas de las propiedades fisicoquímicas de la fase de cobre soportado. Entre ellas cabe destacar que el CeO₂ permite la formación de partículas de cobre de menor tamaño provocando el aumento de su dispersión. El óxido de cerio también aumenta la resistencia a la sinterización de las partículas de cobre y, por lo tanto, inhiben la pérdida de superficie metálica expuesta. Es bien conocido que el CeO₂ es capaz de influir en el estado de oxidación de la fase cobre mejorando la reversibilidad redox de los pares iónicos Cu²⁺/Cu⁺ y Ce⁴⁺/Ce³⁺ (7-14). El óxido de cerio también es capaz de facilitar la reducción del óxido de cobre disminuyendo la temperatura necesaria para dicho proceso (15, 16). De este modo, en los catalizadores basados en cobre la presencia de óxido de cerio estabiliza las fases de cobre parcial y completamente reducido e inhibe la oxidación completa de las partículas de cobre (10).

A partir de estos datos se ha considerado la incorporación de óxido de cerio a los catalizadores soportados de cobre en alúmina. Los catalizadores de Cu-Ce-Al han sido empleados en numerosas reacciones entre las que destacan la oxidación preferencial de CO (17-25), el reformado de metanol (26-28) y la reducción de NO_x (29, 30). La presencia en los catalizadores de cobre sobre alúmina con CeO₂ ha mostrado tener un efecto positivo sobre las propiedades físico-químicas de las partículas de cobre incrementando su actividad intrínseca por lo que su estudio en esta reacción suscita gran interés. El empleo de catalizadores formados por cobre, cerio y alúmina en la reacción de hidrogenolisis no ha sido descrito en la bibliografía hasta el momento. Cabe destacar el empleo de óxido de cerio como promotor de los catalizadores de níquel soportados sobre carbón activo (31) cuya adición mejora notablemente el comportamiento catalítico y, más recientemente, el efecto promotor del CeO₂ descrito para los catalizadores de Ni/SBA-15 donde se ha responsabilizado de la mejora catalítica a la presencia de centros ácidos asociados a los iones superficiales de Ce⁴⁺ y Ce³⁺ de coordinación insaturada (centros de carácter ácido tipo Lewis) (32). Además,

se puede resaltar la utilización de óxido de cerio como soporte en catalizadores de Na/CeO₂ (33), Cu/CeO₂ (4) y HSiW/CeO₂ (34) empleados en la reacción de deshidratación a acetol que incrementa la capacidad conversión de glicerol.

Distintos **métodos de preparación** han sido descritos en bibliografía para dichos sólidos ternarios, siendo uno de los factores más determinantes de las propiedades texturales de los catalizadores Cu-Ce-Al el orden de incorporación de los componentes. Khristova *et al.* (29) examinaron las modificaciones de las propiedades físico-químicas de estos catalizadores al variar el orden de adición de componentes obteniendo importante mejoras de estas propiedades cuando el precursor de cobre fue añadido en último lugar sobre el sólido binario CeAl formado previamente. El método de impregnación húmeda incipiente para incorporar CeO₂ en una matriz de alúmina ha mostrado restringir excesivamente las propiedades catalíticas ya que mediante este método se obtiene una limitada dispersión de las partículas de cerio (35, 36). Otros métodos más precisos tales como el empleo de microemulsiones permiten la obtención de partículas de CeO₂ de relativamente pequeño tamaño que contribuyen a mejorar las prestaciones catalíticas de este sólido (37). En este trabajo se ha considerado el empleo del método de precipitación-deposición para la obtención de los soportes binarios CeAl (38). Los soportes obtenidos mediante este método han presentado una dispersión de las partículas de cerio superior a la que se obtiene mediante la impregnación húmeda incipiente. Además, el método de precipitación-deposición precisa un sólido de γ -Al₂O₃ como precursor de aluminio lo que nos permitirá utilizar el mismo soporte que fue empleado con los catalizadores de CuAl (ver capítulos 4 y 5). La incorporación de cobre a los soportes binarios de CeAl se llevará a cabo mediante el método de la impregnación húmeda incipiente. Este método de preparación de catalizadores de Cu-Ce-Al descrito en bibliografía ha mostrado dotar a estos sólidos de propiedades fisicoquímicas adecuadas que mejoran su comportamiento catalítico en reacciones de reducción de NO (10). El empleo del método combinado de precipitación-deposición seguido por la impregnación del precursor de cobre permitirá *a priori* obtener catalizadores con mejoras en las propiedades fisicoquímicas y, además, se podrá

realizar una comparación directa con otros catalizadores soportados de cobre sobre alúmina.

6.2. Preparación y activación de los catalizadores ternarios Cu/CeO₂-Al₂O₃

En este apartado se hará una descripción del método de preparación de los catalizadores empleados y del proceso de activación al que fueron sometidos antes de ser utilizados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol.

Para obtener los catalizadores ternarios de cobre empleados en este estudio previamente se prepararon tres soportes binarios CeO₂-Al₂O₃ con distinto contenido en óxido de cerio (5, 10 y 20 % de CeO₂ en peso, que fueron denominados 5CeAl, 10CeAl, y 20CeAl, respectivamente) empleando el método de precipitación-deposición. Para ello se preparó una suspensión acuosa con γ -Al₂O₃ (10 mg·cm⁻³, de alúmina Alfa Aesar, con área de 199 m²·g⁻¹, calcinada a 823 K durante 4 h) y la cantidad adecuada de Ce(NO₃)₃·6H₂O. Esta suspensión se mantuvo con agitación y sobre ella se fue añadiendo gota a gota una disolución amoniacal (NH₃, 0,1 M) hasta la completa precipitación del cerio (pH 9,5-10). Las muestras fueron filtradas, secadas a 353 K durante 12 h, y pretratadas con aire sintético a 673 K durante 4 h. A continuación, los soportes binarios obtenidos por este método fueron impregnados con la cantidad adecuada de una disolución acuosa de Cu(NO₃)₂·3H₂O para obtener distintas carga de cobre (2,5, 5, 10 y 15 % de cobre en peso). Se prepararon un total de 13 muestras (3 soportes binarios de CeO₂-Al₂O₃ y 10 catalizadores ternarios con diferente concentración de Ce y Cu). Los sólidos obtenidos fueron denominados como *x*Cu/*n*CeAl, y los soportes binarios como *n*CeAl, donde *x* y *n* indican el contenido nominal en peso de cobre y óxido de cerio, respectivamente. Antes de ser empleados en reacción, los sólidos fueron secados a temperatura ambiente en aire a 353 K durante 16 h, calcinados bajo un flujo de 100 mL·min⁻¹ al 20 % v/v O₂/Ar a 673 K ($\beta = 10$ K·min⁻¹) durante 1h y, posteriormente, sometidos a una reducción en flujo de 60 mL·min⁻¹ al 5 % v/v H₂/Ar a 573 K ($\beta = 10$ K·min⁻¹) durante 1h. La muestra 10CuAl

incluida en algunos casos como referencia fue preparada y activada del modo descrito en el Capítulo 4 de esta memoria.

6.3. Actividad catalítica en la reacción de hidrogenolisis de glicerol mediante el empleo de catalizadores xCu/nCeAl

La reacción de hidrogenolisis de glicerol se realizó en un reactor de tipo Parr de acero inoxidable descrito anteriormente en el capítulo 3 de esta memoria. Las condiciones de reacción y el procedimiento seguido es el mismo que el descrito anteriormente en el capítulo 4.

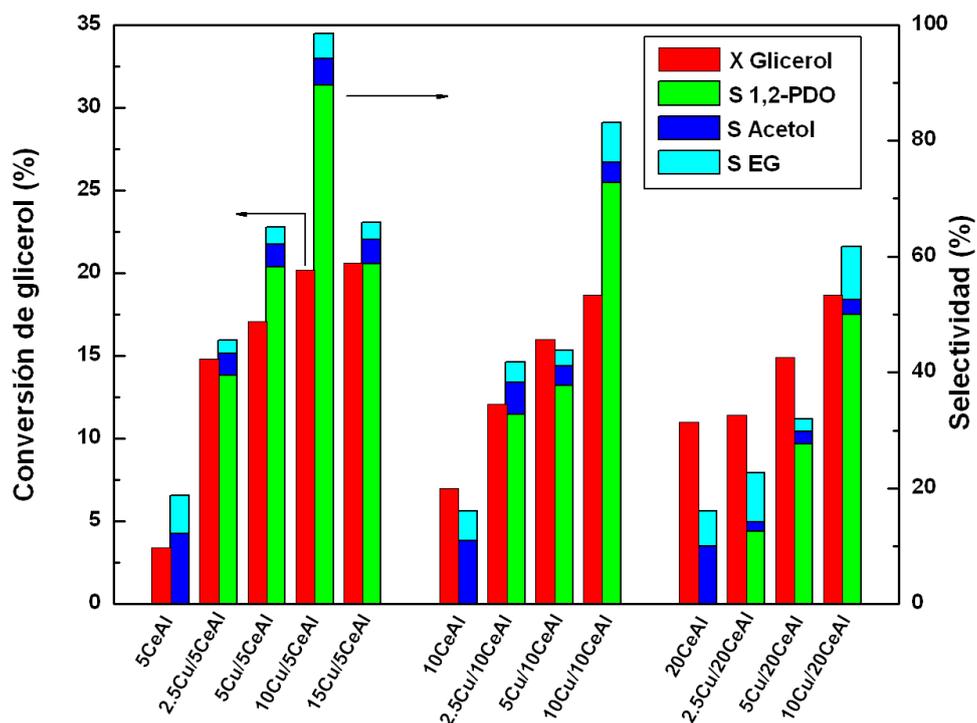


Figura 6.1. Conversión de glicerol y selectividad a productos con catalizadores xCu/nCeAl.

En la Figura 6.1 se muestran los resultados de actividad catalítica obtenidos del empleo de los distintos catalizadores preparados de xCu/nCeAl y de los soportes nCeAl en la reacción de hidrogenolisis. En esta figura los catalizadores han sido divididos en

tres series en función del soporte binario empleado. Se puede observar que los soportes binarios mostraron ser activos en la conversión de glicerol y dicha actividad aumenta con la cantidad de óxido de cerio que pasa del 4 al 11 % para contenidos de CeO_2 en peso del 5 y del 20 %, respectivamente. Sin embargo, los análisis cromatográficos de estas muestras tan solo permitieron detectar pequeñas cantidades de los productos de reacción (acetol y EG).

Si se comparan las tres series catalíticas de $x\text{Cu}/n\text{CeAl}$ se observa que en todas ellas el incremento de la cantidad de cobre incorporado conduce al aumento de la conversión de glicerina y de la selectividad a 1,2-PDO. Este comportamiento, que ya fue observado anteriormente para la serie de catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Capítulo 4), alcanza un máximo para los catalizadores con un contenido nominal de cobre del 10 % en peso. Por otro lado, se puede observar que el aumento en el contenido de óxido de cerio por encima del 5 % en peso conduce a la disminución progresiva de la capacidad de conversión de glicerol y de la selectividad a 1,2-PDO.

En la Figura 6.2 se comparan los rendimientos a 1,2-PDO obtenidos con los distintos catalizadores. Para facilitar la comparación se han incluido los resultados obtenidos previamente con la serie $x\text{CuAl}$ (Capítulo 4). Estos datos muestran que el mejor comportamiento en la reacción de hidrogenolisis de glicerol fue obtenido mediante el empleo de los catalizadores de la serie $x\text{Cu}/5\text{CeAl}$. Podemos observar que la incorporación de CeO_2 a estos catalizadores promueve notablemente el rendimiento al principal producto de interés que alcanza un valor máximo del 18 % para el catalizador $10\text{Cu}/5\text{CeAl}$.

A partir de estos resultados se han propuesto dos estudios paralelos que permitan determinar las causas de la promoción observada con óxido de cerio. Para ello en primer lugar, se ha decidido examinar la serie catalítica **$x\text{Cu}/5\text{CeAl}$** (en la que se mantiene constante la cantidad de CeO_2 y se varía el contenido de Cu) con el objetivo de estudiar el efecto que tiene la **presencia de CeO_2** sobre las propiedades físico-químicas de las partículas de cobre. Por otro lado, con el objetivo de evaluar el efecto del **contenido de CeO_2** en los catalizadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se examinó la serie de

catalizadores **10Cu/nCeAl** que presentan un contenido nominal de cobre del 10 % en peso y en los que se ha variado la cantidad en peso de óxido de cerio. En los casos en que se ha estimado oportuno se han rescatado los resultados obtenidos con el catalizador 10CuAl que servirán de referencia. Los catalizadores de estas series serán caracterizados mediante el empleo de diversas técnicas fisicoquímicas que permitan establecer una correlación estructura-actividad.

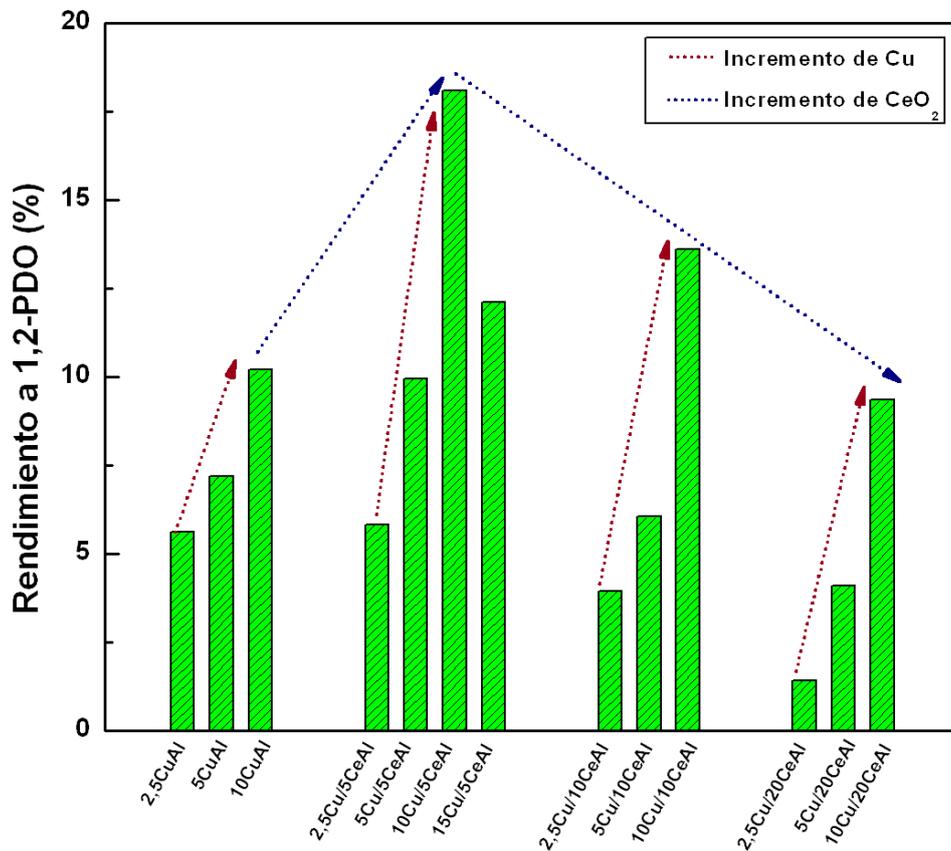


Figura 6.2. Rendimiento a 1,2-PDO con catalizadores xCu/nCeAl. Se han incluido los datos de la serie xCuAl (Capítulo 4).

6.4. Caracterización de los catalizadores activados xCu/nCeAl

Las muestras xCu/nCeAl seleccionadas tras los ensayos catalíticos, así como los soportes de partida, fueron analizadas mediante fluorescencia total de Rayos X (TXRF) con el objetivo de corroborar la eficacia del método de preparación descrito anteriormente. Los resultados del análisis son recogidos en la Tabla 6.1. Podemos comprobar que el contenido de CeO₂ y Cu determinado experimentalmente en los catalizadores fue ligeramente inferior al valor nominal.

Para determinar las propiedades texturales de estos catalizadores se realizaron las **isotermas de adsorción-desorción de N₂** (figura no mostrada). En todos los casos, según la clasificación IUPAC, estas isotermas mostraron perfiles del Tipo IV y ciclos de histéresis de tipo H1 características de materiales mesoporosos con una distribución estrecha de poros. Cabe destacar que no se encontraron diferencias notables en éstas con la adición de óxido de cerio. A partir de los datos expuestos en la Tabla 6.1. se puede observar el área BET registrada para los soportes binarios fue sensiblemente superior a los 199 m²·g de la alúmina de partida. El incremento en la cantidad de óxido de cerio incorporado en los soportes binarios provocó un ligero aumento del área BET en un porcentaje inferior al 5 % respecto del área de la alúmina de partida. Por el contrario, la incorporación de cobre a los soportes binarios provocó la disminución del área BET en un porcentaje que se sitúa entre un 4-19 % respecto del área de la alúmina de partida. Del mismo modo el volumen total de poro y el tamaño de los mismos disminuye con la incorporación de cobre lo que indica que el descenso del área BET determinado mediante las isotermas de adsorción de N₂ podría ser debido al bloqueo parcial de los poros por partículas de cobre. No obstante, las diferencias encontradas entre los distintos catalizadores empleados fueron relativamente bajas y en consecuencia se puede considerar que van a tener un impacto escaso en el comportamiento catalítico determinado para la reacción de hidrogenolisis de glicerol.

Tabla 6.1. Composición y propiedades texturales de los catalizadores empleados.

| Catalizadores | Composición Nominal ^a | | Isotermas N ₂ | | |
|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------|----------------|
| | Cu% peso | CeO ₂ % peso | BET (m ² /g) | Vt poro (cm ³ /g) | Tamaño Poro(Å) |
| Al ₂ O ₃ | - | 0 | 199 | 0,54 | 109 |
| 5CeAl | - | 5 | 208 | 0,53 | 103 |
| 10CeAl | - | 10 | 209 | 0,50 | 96 |
| 20CeAl | - | 20 | 210 | 0,43 | 82 |
| 10CuAl | 10 (8,7) | - | 181 | 0,50 | 83 |
| 2,5Cu/5CeAl | 2,5 (2,3) | 5 (3,9) | 194 | 0,50 | 103 |
| 5Cu/5CeAl | 5 (4,7) | 5 (3,9) | 189 | 0,48 | 102 |
| 10Cu/5CeAl | 10 (7,5) | 5 (3,9) | 170 | 0,44 | 105 |
| 15Cu/5CeAl | 15 (14,5) | 5 (3,9) | 162 | 0,42 | 104 |
| 10Cu/10CeAl | 10 (8,3) | 10 (10,5) | 167 | 0,41 | 99 |
| 10Cu/20CeAl | 10 (10,3) | 20 (22,8) | 162 | 0,36 | 82 |

a. Los valores entre paréntesis indican el contenido experimental medido por TXRF.

Los catalizadores seleccionados fueron caracterizados mediante **difracción de rayos X** con el objetivo de determinar el estado de las fases de cobre y óxido de cerio en los catalizadores (ver Figura 6.3). En todos ellos se pueden apreciar los principales picos de difracción de γ -Al₂O₃ (ICDD 048-0367, $2\theta = 37,4, 37,9, 46,2$ y $67,3^\circ$) y del óxido de cerio (IV) (ICDD 01-075-0390, $2\theta = 28,6, 33,1, 47,5$ y $56,4^\circ$). Considerando los espectros de la serie **xCu/5CeAl** observamos que el aumento en la carga de cobre dio lugar a tres picos de difracción correspondientes con la fase de cobre metálico (ICDD 01-085-1326) a $43,4, 50,5$ y $74,2^\circ$. Estos últimos picos, observados en la muestra con un 15 % en peso de cobre, sugieren la presencia de cristales de cobre de mayor tamaño en esta muestra (tamaño medio de partículas de 23 nm determinado

mediante la ecuación de Scherrer utilizando el pico a $2\theta = 43,4^\circ$). El catalizador con un 10% en peso de cobre presentó también estos picos de difracción de cobre aunque en este caso la intensidad fue muy inferior lo que sugiere la presencia de pequeños cristales de cobre metálico en la superficie (tamaño medio de 11 nm).

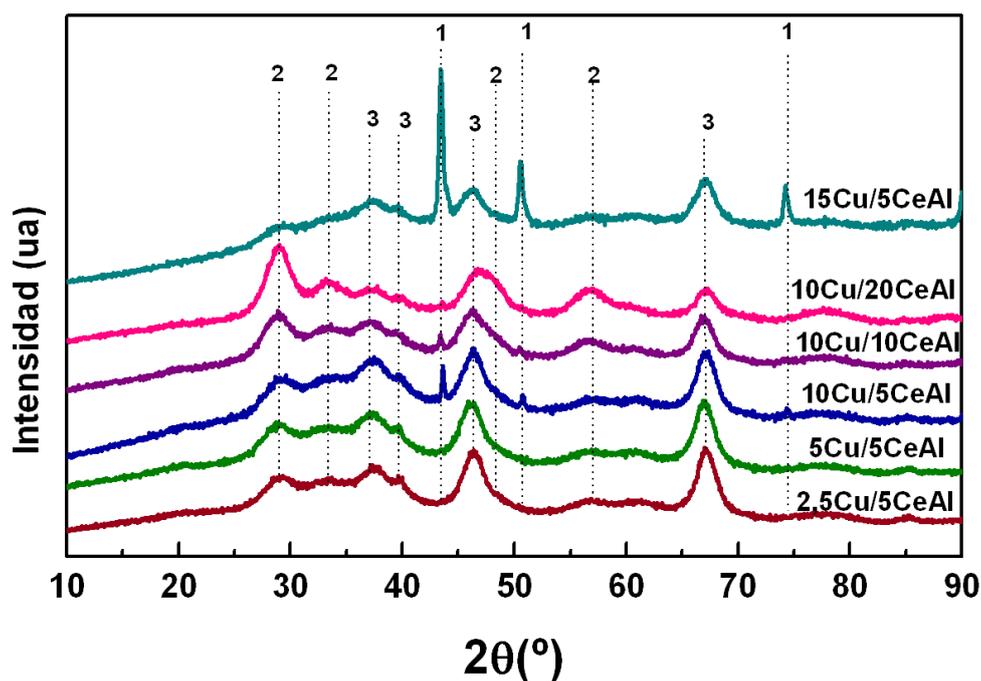


Figura 6.3. Difractogramas de Rayos X de los catalizadores activados $x\text{Cu}/n\text{CeAl}$. 1. Fase Cu metal; 2. Fase CeO_2 ; 3. Fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Dentro de la serie de espectros XRD de los catalizadores $10\text{Cu}/n\text{CeAl}$ se pueden observar los picos de difracción asignados a las fases de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de CeO_2 . El incremento en la cantidad de cerio incorporado provoca el aumento de la intensidad de los picos de difracción correspondiente a la fase de óxido de cerio. Sin embargo, el tamaño de partícula de CeO_2 determinado mediante la ecuación de Scherrer (utilizando el pico a $2\theta = 56,2^\circ$) fue en todos los casos menor de 4-5 nm o inferior al límite de detección del equipo. Estos valores indican que las partículas de óxido de cerio se

encuentran bien dispersas en la superficie del catalizador en forma de cristales de pequeño tamaño o bien en fase amorfa.

A continuación se estudio la reducibilidad de las especies de cobre en presencia del promotor de óxido de cerio. En la Figura 6.4 se muestran los **perfiles TPR-H₂ de los catalizadores xCu/nCeAl** seleccionados. La muestra 10CuAl, que ha sido incluida como referencia, mostró dos procesos de reducción a 457 y 500 K correspondientes con la reducción de óxido de cobre con distintos tamaño de partícula, como ya fue descrito en Capítulo 4. Si consideramos la serie de catalizadores **xCu/5CeAl** encontramos que el aumento en la carga de cobre conduce a una disminución progresiva de la temperatura de reducción. Así, para los catalizadores 2,5Cu/5CeAl y 5Cu/5CeAl la temperatura de reducción presenta su máximo a 485 y 467 K, respectivamente. Este efecto, idéntico al encontrado en la serie de catalizadores xCuAl descritos en el Capítulo 4, fue asociado con la mayor interacción entre el soporte y las partículas de óxido de cobre cuando éstas se encuentran en menor concentración. El catalizador 10Cu/5CeAl presentó un único proceso de reducción a 442 K que es la menor temperatura de reducción mostrada para esta serie de catalizadores lo que indica que la dispersión de las partículas de cobre en este catalizador fue próxima al límite máximo. Una mayor cantidad de cobre incorporado como en el catalizador 15Cu/5CeAl motiva la presencia de dos procesos de reducción a 442 y 460 K. El segundo proceso de reducción a mayores temperaturas encontrado en este catalizador podría estar asociado con la saturación superficial de partículas de cobre provocando la sinterización de las mismas durante la etapa de calcinación.

Por otro lado considerando los perfiles TPR-H₂ de los catalizadores **10Cu/nCeAl** observamos que, a diferencia de la muestra 10CuAl, todos ellos presentan un único proceso de reducción asignada a la reducción de partículas de cobre de menor tamaño. La temperatura de reducción de las partículas de cobre sobre estos catalizadores fue menor que la observada para el catalizador 10CuAl. De hecho, el aumento de la cantidad de óxido de cerio en estos catalizadores conduce a una disminución progresiva de la temperatura de reducción de las partículas de cobre.

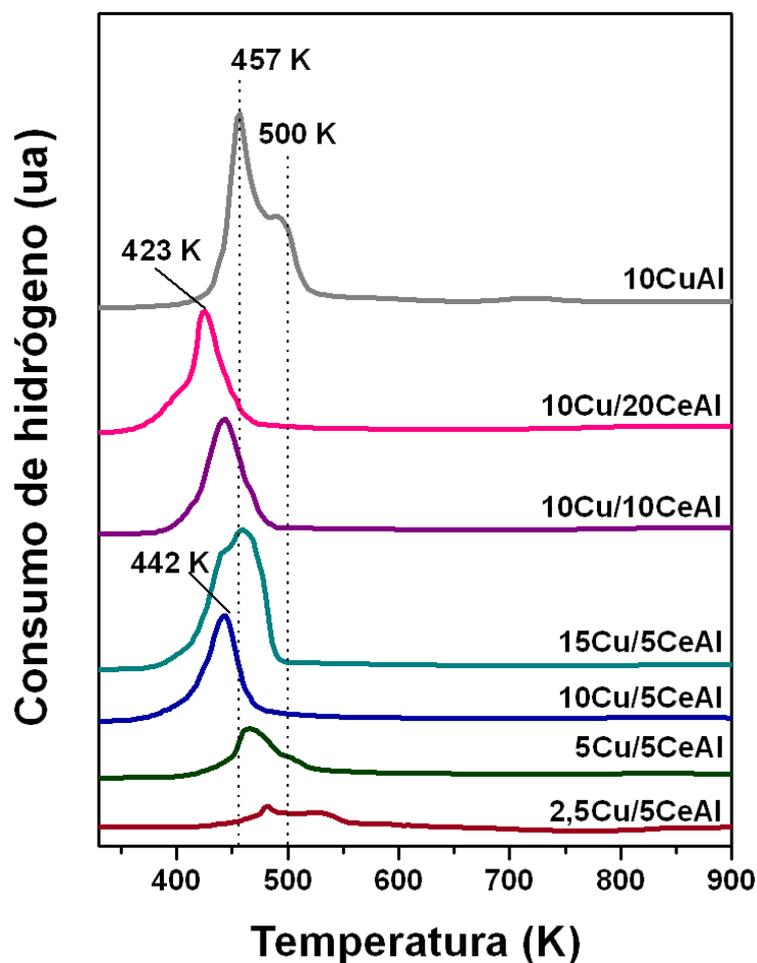


Figura 6.4. Perfiles TPR-H₂ de los catalizadores xCu/nCeAl. El catalizador 10CuAl se ha incluido como referencia.

En resumen, a partir de estos datos se puede deducir que el óxido de cerio presente en los catalizadores **xCu/nCeAl** es capaz de promover la dispersión de las partículas de cobre superficiales, y en consecuencia estabilizar la formación de partículas de menor tamaño cuya reducción se lleva a cabo a temperaturas inferiores.

Los espectros **XPS de los catalizadores xCu/nCeAl** correspondientes con las regiones Cu 2p_{3/2} y Ce 3d son mostrados en la Figura 6.5. En la región correspondiente al nivel Cu2p_{3/2}, para todos los catalizadores, se observa una señal alrededor de los

942,5 eV asignada al pico satélite de las especies de Cu²⁺ que indica que no todo el cobre superficial fue reducido en las condiciones de activación a la que fueron sometidos estos catalizadores. No obstante, el principal pico en esta región fue observado en un intervalo de energía de ligadura entre 931-935 eV. A su vez esta señal puede ser deconvolucionada en dos componentes cuya diferencia en energía de ligadura fue próxima a los 2,0 eV entre sí para todas las muestras. La componente con mayor energía de ligadura fue asignada a especies de Cu²⁺ mientras que la señal a menor energía de ligadura fue asignada a especies de cobre parcial o totalmente reducidas.

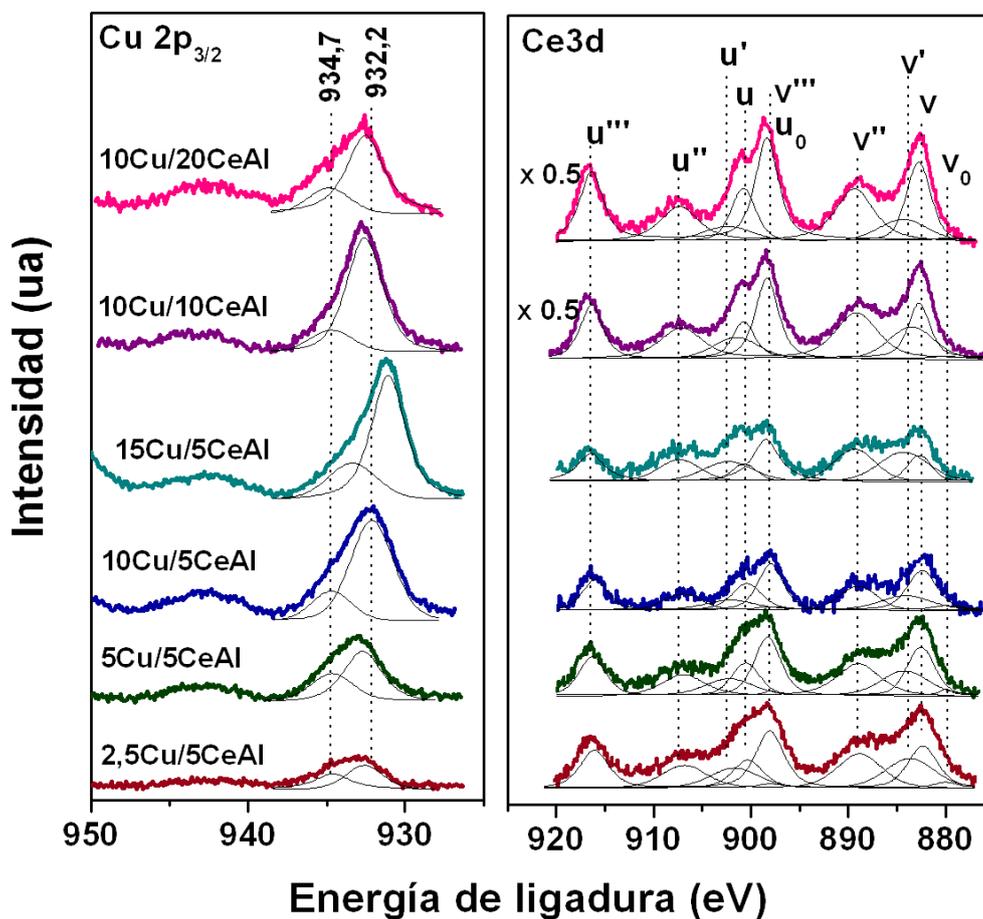


Figura 6.5. Espectros XPS de los catalizadores activados xCu/nCeAl.

En la Tabla 6.2. se resumen los datos obtenidos mediante XPS de energía de ligadura de las distintas componentes encontradas en la región Cu 2p_{3/2} y el porcentaje relativo, así como la relación atómica superficial entre cobre, cerio y aluminio.

Tabla 6.2. Energías de ligadura del nivel Cu 2p_{3/2}, relaciones atómicas superficiales y porcentaje de Ce⁴⁺ y Ce³⁺ para los catalizadores activados xCu/nCeAl.

| Catalizador | XPS | | | | | Ce ⁴⁺ % | Ce ³⁺ % |
|-------------|---|------------------------|------------------------|------------------------|----|--------------------|--------------------|
| | Energía de ligadura Cu 2p _{3/2} (eV) | Relación atómica Cu/Al | Relación atómica Cu/Ce | Relación atómica Ce/Al | | | |
| 10CuAl | 934,9(39) 932,1(61) | 0,12 | - | - | - | - | |
| 2,5Cu/5CeAl | 934,7 (39) 932,8 (61) | 0,06 | 0,98 | 0,60 | 78 | 22 | |
| 5Cu/5CeAl | 934,7 (33) 932,8 (67) | 0,12 | 2,22 | 0,54 | 77 | 23 | |
| 10Cu/5CeAl | 934,7 (21) 932,2 (79) | 0,17 | 4,72 | 0,37 | 64 | 36 | |
| 15Cu/5CeAl | 933,3 (26) 931,0 (74) | 0,20 | 4,54 | 0,42 | 61 | 39 | |
| 10Cu/10CeAl | 934,7 (17) 932,5 (83) | 0,19 | 1,52 | 1,31 | 79 | 21 | |
| 10Cu/20CeAl | 934,8 (28) 932,5 (72) | 0,18 | 1,20 | 1,55 | 84 | 16 | |

Los espectros de la región Ce3d fueron deconvolucionados en 10 señales asignados con los niveles electrónicos Ce3d_{5/2} (v₀, v, v',v'',v''') y Ce3d_{3/2} (u₀, u, u',u'',u''') cuya energía de ligadura puede ser observada en la Tabla 6.3. Las componentes v₀u₀ y v'u' corresponden a una mezcla de configuraciones (5d 6s)⁰ 4f² O2p⁴ y (5d 6s)⁰ 4f₁ O2p₅ de Ce₂O₃; las componentes vu y v''u'' corresponden a una mezcla de configuraciones (5d 6s)⁰ 4f² O2p⁴ y (5d 6s)⁰ 4f₁ O2p₅ de CeO₂; las componentes v''' y u''' corresponden a una única configuración (5d 6s)⁰ 4f⁰ O2p⁶ de CeO₂ (39). A partir de estos espectros podemos deducir la coexistencia en distinta proporción de las especies Ce⁴⁺ y Ce³⁺, éste último debido a la reducción de CeO₂. Utilizando el área de la componente u''', que se observa aislada en los espectros XPS, su pudo determinar la proporción aproximada del estado de oxidación Ce⁴⁺ y, por diferencia, la del estado Ce³⁺ (ver última columna Tabla 6.2.).

Tabla 6.3. Energía de ligadura del nivel Ce 3d de los catalizadores xCu/nCeAl.

| Catalizador | XPS | | | | | | | | | |
|-------------|--------------------------------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| | Energía de ligadura Ce 3d (eV) | | | | | | | | | |
| | u''' | u'' | u' | u | u ₀ | v''' | v'' | v' | v | v ₀ |
| 2,5Cu/5CeAl | 916,1 | 906,8 | 901,7 | 900,3 | 898,1 | 898,0 | 888,8 | 883,7 | 882,3 | 880,1 |
| 5Cu/5CeAl | 916,2 | 906,9 | 902,3 | 900,1 | 898,1 | 898,3 | 889,9 | 884,3 | 882,6 | 880,1 |
| 10Cu/5CeAl | 916,0 | 907,0 | 902,2 | 900,5 | 898,1 | 898,0 | 889,0 | 884,2 | 882,5 | 880,1 |
| 15Cu/5CeAl | 916,4 | 907,3 | 902,3 | 900,7 | 898,0 | 898,5 | 889,2 | 884,3 | 882,7 | 880,0 |
| 10Cu/10CeAl | 916,3 | 907,1 | 901,5 | 900,7 | 898,1 | 898,3 | 889,1 | 883,5 | 882,7 | 880,1 |
| 10Cu/20CeAl | 916,4 | 907,3 | 902,4 | 900,8 | 898,1 | 898,4 | 889,3 | 884,4 | 882,9 | 880,0 |

Si consideramos la serie de catalizadores **xCu/5CeAl** se puede observar que en los espectros XPS: (i) el aumento de la cantidad de cobre provoca la disminución paulatina de la energía de ligadura de ambas componentes asociadas a cobre; y (ii) la proporción de la componente asociada a especies parcial o totalmente reducidas aumenta con el contenido de cobre alcanzando su máximo para el catalizador 10Cu/5CeAl (79 %).

Para evaluar el efecto que tiene el contenido de cerio sobre los espectros XPS se deben considerar los catalizadores **10Cu/nCeAl**. Si se compara con el catalizador 10CuAl se observa que la presencia de cerio tuvo importante consecuencias en los datos obtenidos mediante XPS. Si bien no se detectaron modificaciones en la energía de ligadura de los señales de cobre ($\pm 0,2$ eV) sí que se puede observar que el óxido de cerio promueve la formación de las especies de cobre parcial o totalmente reducidas en la superficie catalítica que alcanza su máximo para el catalizador 10Cu/10CeAl. Del mismo modo, considerando la relación atómica superficial Cu/Al, observamos un **aumento de la dispersión** de las partículas de cobre en presencia de óxido de cerio siendo estos valores de 0,12 y 0,17 para los catalizadores 10CuAl y 10Cu/5CeAl, respectivamente. Cabe destacar que cantidades de óxido de cerio superiores al 10 % en

el soporte binario presentan un efecto negativo. Así, la dispersión de cobre y la proporción de cobre en estado parcial o totalmente reducido disminuyen sensiblemente para el catalizador 10Cu/20CeAl. Por otro lado, se puede ver que la **proporción de las especies Ce^{3+}/Ce^{4+}** varía para los distintos catalizadores. Así, el incremento de cobre en la serie **xCu/5CeAl** provoca un aumento de las especies Ce^{3+} que es máximo para el catalizador 10Cu/5CeAl. Mientras que mayores contenidos de CeO_2 en la serie **10Cu/nCeAl** contribuye al incremento de las especies Ce^{4+} que es máximo para el catalizador 10Cu/20CeAl.

Se puede resumir que los datos XPS muestran que la incorporación de óxido de cerio en los catalizadores CuAl incrementan la dispersión de las partículas de cobre y aumentan el porcentaje de especies de cobre en estado parcial o totalmente reducido. La variación en la proporción de Ce^{3+}/Ce^{4+} indica que existe una interacción entre las partículas de cobre y de cerio. Esta interacción podría ser responsable del incremento de especies de cobre con bajo estado de oxidación.

Como se ha visto anteriormente el óxido de cerio promueve la formación de especies en estado parcial y totalmente reducido. Sin embargo, con la caracterización realizada hasta ahora para estos sistemas no se ha podido discriminar el efecto que tiene sobre las especies Cu^+ y Cu^0 individualmente. Con el objetivo de determinar el estado de oxidación de las especies de cobre se registraron los **espectros DRIFT mediante el empleo de la adsorción de CO** como molécula sonda. Los espectros resultantes así como la deconvolución de los mismos son mostrados en la Figura 6.6. Además se llevaron a cabo los espectros DRIFT-CO de los soportes binarios nCeAl (no mostrados). En estos últimos no se detectó ninguna señal en la región de interés, en nuestras condiciones experimentales, lo que indica que cualquier banda asociado a la molécula de CO quimisorbida lo ha de estar con las especies de cobre. También es necesario recordar que en las condiciones experimentales las especies carbonilo asociadas a especies oxidadas de cobre (Cu^{2+}) no son estables térmicamente y no podrán ser determinadas mediante esta técnica. Así, podemos observar que para todos los catalizadores **xCu/nCeAl** se determinaron hasta cuatro señales diferentes a 2096, 2111, 2117 y 2124 cm^{-1} que están asociadas a partículas de cobre en estado parcial o

totalmente reducido. Basados en los datos bibliográficos la banda a 2096 cm⁻¹ puede ser asociada con la adsorción de moléculas de CO sobre centros metálicos Cu⁰. Bandas similares a ésta fueron descritas para los catalizadores de cobre soportados sobre alúmina. Las componentes restantes se encuentran dentro de un intervalo de número de ondas entre 2110-2143 cm⁻¹ que ha sido asignado a complejos carbonilo asociados a especies Cu⁺. De este modo la banda a 2111 cm⁻¹ ha sido asignada a especies carbonilo de Cu⁺ sobre alúmina mientras que la banda a 2117 cm⁻¹ es asignada a las mismas especies sobre CeO₂ (40). La última componente a 2124 cm⁻¹ ya fue anteriormente relacionada con especies Cu⁺ con mayor índice de coordinación (41, 42).

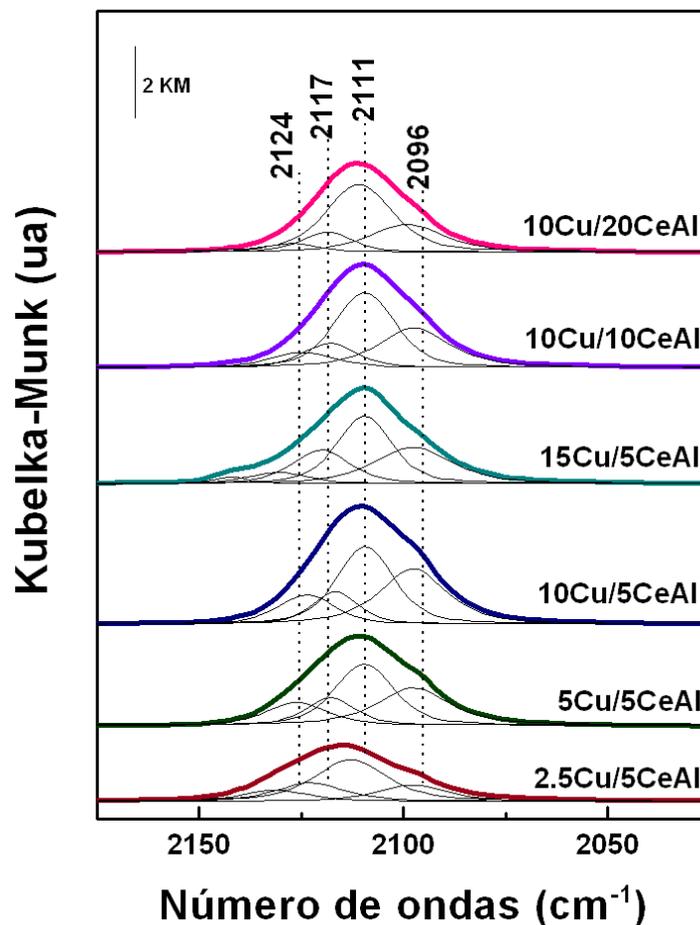


Figura 6.6. Espectros DRIFT-CO de los catalizadores activados xCu/nCeAl.

Si consideramos la serie de catalizadores **xCu/5CeAl** observamos que el aumento en el contenido de cobre incrementa la intensidad total de las bandas asociadas a las especies carbonilo hasta alcanzar un máximo para el catalizador 10Cu/5CeAl (ver Tabla 6.4.). Sin embargo este incremento de intensidad no fue proporcional para todas las componentes del espectro infrarrojo. Así, podemos observar que la relación del área integrada para la componente asignada a Cu metálico respecto al total integrado aumenta considerablemente alcanzando su máximo nuevamente con el catalizador 10Cu/5CeAl. Sin embargo, se puede ver que el aumento en la cantidad de óxido de cerio en los catalizadores **10Cu/nCeAl** promueve una formación en mayor proporción de las especies Cu⁺ frente a las especies de cobre metálico. Además, si se comparan los datos con el catalizador 10CuAl se puede ver que la incorporación de cerio incrementa notablemente el área integrada de las especies Cu⁰ y Cu⁺ lo que corrobora la mayor dispersión encontrada anteriormente mediante XPS.

Tabla 6.4. Recopilación de los datos mediante el empleo de distintas técnicas físico-químicas.

| Catalizadores | Quimisorción N ₂ O | | TPD-NH ₃ | DRIFTS-CO | | | |
|--------------------|--|---|--|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------------|
| | Cu ⁰ (m ² /g) | Cu ⁰ (m ² /g _{Cu}) | Acidez (μmol NH ₃ /g) | Cu ⁺ -CO | Cu ⁰ -CO | I _{Total} | I ₂₀₉₆ /I _{Total} |
| 10CuAl | 10,1 | 116 | 967 | 26,2 | 24,9 | 56,2 | 0,44 |
| 2,5Cu/5CeAl | 1,4 | 61 | 1017 | 48,1 | 10,6 | 59,1 | 0,18 |
| 5Cu/5CeAl | 8,7 | 185 | 1053 | 61,3 | 27,2 | 87,7 | 0,31 |
| 10Cu/5CeAl | 14,7 | 196 | 1086 | 72,9 | 38,6 | 109,9 | 0,35 |
| 15Cu/5CeAl | 10,1 | 147 | 1226 | 66,9 | 27,8 | 98,8 | 0,31 |
| 10Cu/10CeAl | 15,7 | 189 | 1119 | 63,4 | 28,4 | 90,7 | 0,31 |
| 10Cu/20CeAl | 13,3 | 129 | 1129 | 56,6 | 20,3 | 76,2 | 0,27 |

Con el objetivo de determinar el área de cobre metálico expuesto se realizó la **quimisorción de N₂O**, ver Tabla 6.4. Dentro de la serie **xCu/5CeAl** el aumento de la cantidad de cobre soportado provocó el aumento de cobre metálico expuesto hasta alcanzar un máximo para el catalizador 10Cu/5CeAl. Una mayor cantidad de cobre provocó la disminución del área de cobre expuesto determinado mediante esta técnica. Este hecho puede ser debido a un proceso de sinterización de las partículas de cobre en el catalizador 15Cu/5CeAl durante el proceso de activación como consecuencia de una peor dispersión de las partículas de cobre. Considerando estos valores para los catalizadores observamos que el área de cobre metálicos expuesto aumenta con la cantidad de CeO₂. Para realizar la comparación dentro de la serie de catalizadores **10Cu/nCeAl** se determinó el área de cobre metálico por gramo de cobre incorporado a partir de los datos de TXRF. Se puede observar que el área metálica aumenta cuando se incorpora óxido de cerio en las muestras que alcanza su máximo para el catalizador 10Cu/5CeAl. Si se comparan este valor con el obtenido para 10CuAl se observa que en este caso la presencia de CeO₂ prácticamente duplica el área metálica. No obstante, a medida se incorporan mayores cantidades de óxido de cerio se observa una disminución de esta área. Un efecto similar fue observado en los espectros DRIFT que puede ser atribuido a que la adición de mayores cantidades de óxido de cerio disminuye la proporción de especies metálicas de cobre en detrimento de la formación de especies Cu⁺.

Teniendo en cuenta la importancia de las propiedades ácidas de los catalizadores en la reacción de hidrogenólisis de glicerol citada en los capítulos anteriores los catalizadores fueron caracterizados mediante **experimentos TPD-NH₃**. En la Figura 6.7. se representan estos experimentos realizados sobre los catalizadores **xCu/nCeAl**. En ellos se puede observar un proceso principal de desorción de amoníaco para todas las muestras analizadas cuyo máximo está situado a 501 K correspondiente a centros de acidez débil. A partir de los datos obtenidos mediante análisis cuantitativo, y considerando la serie de catalizadores **xCu/5CeAl**, observamos que la cantidad de centros ácidos aumenta con la cantidad de cobre impregnado en las muestras alcanzando un máximo para el catalizador con un 10 % de peso en cobre.

Adicionalmente, el catalizador con un 15 % de peso en cobre mostró un segundo proceso incipiente de desorción a mayor temperatura (628 K) correspondiente con centros de acidez moderada que podría estar relacionado con las partículas de cobre de mayor tamaño. Por otro lado, si consideramos la serie de catalizadores **10Cu/nCeAl** se puede observar que el número total de centros ácidos aumenta con la cantidad de óxido de cerio incorporado. Tales especies promueven únicamente la formación de centros de acidez débil en la superficie catalítica.

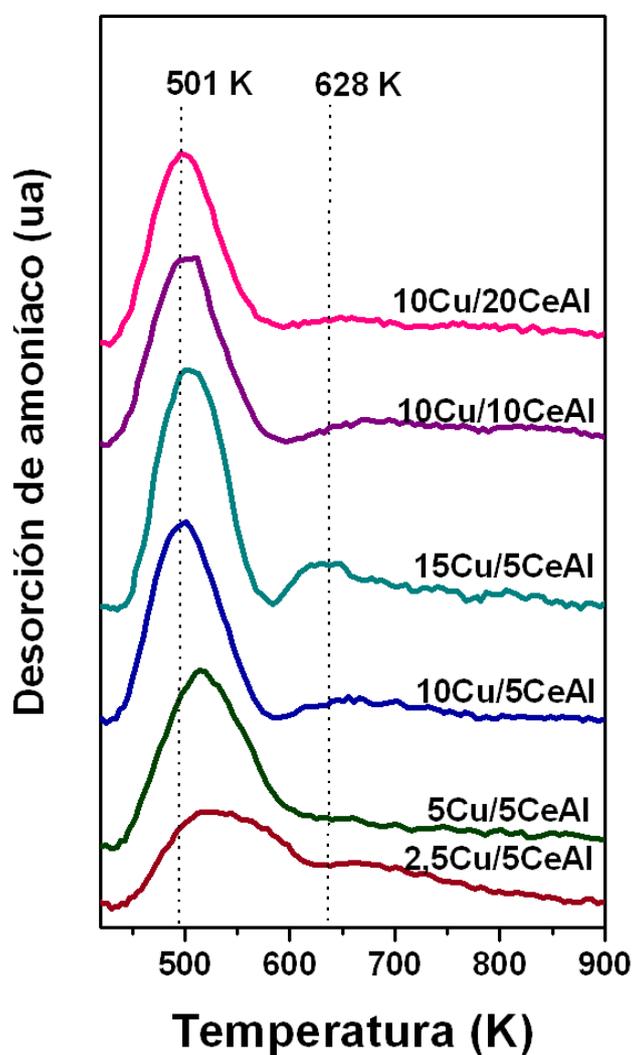


Figura 6.7. Perfiles TPD-NH₃ para los catalizadores $x\text{Cu}/n\text{CeAl}$.

A partir de los datos **TPD-NH₃** podemos deducir que la incorporación de óxido de cerio en los catalizadores Cu/Al₂O₃ incrementa sensiblemente el número total de centros ácidos superficiales. Sin embargo, **este incremento de centros ácidos no fue proporcional a la conversión de glicerol** mostrada por los catalizadores en la reacción de hidrogenolisis ya que los catalizadores con mayor cantidad de CeO₂, y mayor número de centros ácidos, presentaron una capacidad de conversión menor.

6.5. Efecto promotor del óxido de cerio en los catalizadores xCu/nCeAl

A partir de los datos de **actividad catalítica** pudimos comprobar que la presencia de CeO₂ en los catalizadores soportados de cobre en alúmina incrementa notablemente el comportamiento en la reacción de hidrogenolisis de glicerol. Así, el rendimiento a 1,2-PDO aumentó del 10 % aproximadamente para el catalizador 10CuAl (sin CeO₂), al 18 % para el catalizador 10Cu/5CeAl. Este incremento se debe principalmente al aumento de la conversión de glicerol de estos catalizadores. Las propiedades de acidez superficial determinadas a partir de los perfiles de desorción de amoníaco (TPD-NH₃) no mostraron una correlación directa con la conversión de glicerol. A pesar de que la acidez superficial podría contribuir a la conversión de glicerol podemos considerar que esta propiedad no fue determinante bajo las condiciones de operación empleadas para estos sistemas catalíticos.

Basados en la caracterización realizada mediante TPR, XRD, XPS y DRIFT-CO se observó que las partículas de cobre en los catalizadores promovidos con CeO₂ presentan una **dispersión muy superior** a la encontrada en el catalizador 10CuAl. Dentro de la serie **xCu/5CeAl** se observó que la incorporación de cobre promueve su dispersión que es máxima para el catalizador 10Cu/5CeAl. Un resultado similar fue encontrado para la serie **10Cu/nCeAl** en la que mayores cantidades de CeO₂ por encima del 5 % en peso conducen a una ligera disminución de la dispersión de cobre. Si se comparan los datos de actividad catalítica y los valores de dispersión de las partículas de cobre (XPS) se puede alcanzar una buena correlación entre ambas. Por lo

tanto se puede deducir que, en las condiciones de operación utilizadas, **la conversión de glicerol depende principalmente de la dispersión de las partículas de cobre.**

Los datos de **selectividad a productos de interés** en la reacción de hidrogenolisis de glicerol mostraron diferencias de comportamiento notables para los distintos catalizadores. Si consideramos la serie **xCu/5CeAl** se observa que la selectividad a 1,2-PDO presenta un máximo para el catalizador 10Cu/5CeAl pero ésta cae para el catalizador con mayor contenido de cobre, 15Cu/5CeAl. Estos datos pueden ser correlacionados con los resultados de área de cobre metálico expuesto por gramo de cobre incorporado obtenido mediante **quimisorción de N₂O** lo que indica que una mayor cantidad de Cu⁰ superficial conduce a la mayor selectividad a 1,2-PDO. Esta correlación podría ser extraída también para la serie **10Cu/nCeAl**. Sin embargo, el catalizador 10CuAl que presentó un área de cobre metálico menor mostró una selectividad a 1,2-PDO similar a la de otros catalizadores con CeO₂. Este hecho se puede explicar si consideramos la proporción de especies metálicas superficiales obtenidas por DRIFT-CO (ver última columna Tabla 6.2.). Podemos ver que la disminución de esta proporción conduce a la menor selectividad a 1,2-PDO y a un incremento paulatino de la selectividad a EG. Estos datos indican que la mayor presencia de especies de cobre en estado oxidado (Cu²⁺ y Cu⁺) conduce a un descenso en la selectividad que podría deberse a un proceso de degradación de los productos intermedios de reacción. Por lo tanto, se puede deducir que el aumento de la **selectividad a 1,2-PDO depende de la mayor dispersión de las partículas de cobre metálico expuesto y de la menor proporción de especies de cobre en estado oxidado.**

Para explicar el efecto promotor que tiene el CeO₂ sobre los catalizadores Cu/Al₂O₃ es necesario recurrir a los resultados de caracterización. Por un lado, la disminución de la temperatura de reducción de cobre (TPR-H₂) y la presencia de especies Cu⁺-Ce (DRIFT-CO) tras la activación evidencian la existencia de una interacción entre las partículas de cerio y las de cobre. Esta interacción conduce al aumento de la dispersión pero también modifica la proporción de especies de cobre con distinto estado de oxidación. A partir de los resultados obtenidos por XPS y

quimisorción de N₂O se observó que la mayor proporción en superficie de especies Ce³⁺ conduce a la mayor proporción de especies Cu⁰ siendo estas proporciones máximas para el catalizador activado 10Cu/5CeAl, que presentó el mejor comportamiento catalítico. Este efecto podría ser debido a la participación de ciclos redox entre los pares de especies Ce⁴⁺/Ce³⁺ y Cu⁰/Cu⁺. Por lo tanto, podemos deducir que **las especies Ce³⁺** contribuyen a la mayor proporción en superficie de especies de cobre metálico y, por lo tanto, **promueven la mejora del comportamiento catalítico** en la reacción de hidrogenolisis de glicerol para dar 1,2-PDO.

6.6. Conclusiones

La incorporación de CeO₂ a los catalizadores de Cu/Al₂O₃ ha mostrado tener consecuencias importantes en su comportamiento catalítico cuando son empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol. La comparación realizada con la serie de catalizadores Cu/Al₂O₃ (Capítulo 4) permite determinar que el rendimiento catalítico a 1,2-PDO prácticamente se duplica cuando se incorpora CeO₂. La correlación estructura-actividad catalítica permite concluir que el incremento de la capacidad de conversión de glicerol mostrada por estos catalizadores se debe, principalmente, a la mayor dispersión de las partículas de cobre cuando se incorpora CeO₂. La selectividad a 1,2-PDO, y por lo tanto el rendimiento a este producto, es incrementado con la mayor dispersión y proporción de especies de cobre metálico. Las especies de Ce³⁺ son responsables de la mejora de las propiedades catalíticas descritas ya que existe una relación directa entre éstas y la mayor proporción de especies de cobre metálico que podría ser debido a la participación de ciclos redox entre los pares de especies Ce⁴⁺/Ce³⁺ y Cu⁰/Cu⁺.

6.7. Bibliografía

1. L. C. Meher, R. Gopinath, S. N. Naik, A. K. Dalai, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48, 1840 (2009).
2. L. Huang, Y. L. Zhu, H. Y. Zheng, Y. W. Li, Z. Y. Zeng, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83, 1670 (2008).
3. Y. Feng, H. Yin, A. Wang, L. Shen, L. Yu, T. Jiang, *Chemical Engineering Journal* 168, 403 (2011).
4. S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Applied Catalysis A: General* 347, 186 (2008).
5. J. Zhou, L. Guo, X. Guo, J. Mao, S. Zhang, *Green Chemistry* 12, 1835 (2010).
6. S. L. Hao, W. C. Peng, N. Zhao, F. K. Xiao, W. Wei, Y. H. Sun, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 85, 1499 (2010).
7. P. Bera, S. Mitra, S. Sampath, M. S. Hegde, *Chemical Communications*, 927 (2001).
8. J. B. Wang, D. H. Tsai, T. J. Huang, *Journal of Catalysis* 208, 370 (2002).
9. W. Liu, M. Flytzanistephanopoulos, *Journal of Catalysis* 153, 304 (1995).
10. M. Fernández-García, E. Gómez Rebollo, A. Guerrero Ruiz, J. C. Conesa, J. Soria, *Journal of Catalysis* 172, 146 (1997).
11. B. Skårman, D. Grandjean, R. E. Benfield, A. Hinz, A. Andersson, L. Reine Wallenberg, *Journal of Catalysis* 211, 119 (2002).
12. P. G. Harrison, I. K. Ball, W. Azelee, W. Daniell, D. Goldfarb, *Chemistry of Materials* 12, 3715 (2000).
13. X. Wang, J. A. Rodríguez, J. C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, *Journal of Physical Chemistry B* 109, 19595 (2005).
14. E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, T. Montanari, G. Busca, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. Turco, G. Bagnasco, R. Frattini, *Applied Catalysis B: Environmental* 72, 149 (2007).
15. X. Courtois, V. Perrichon, M. Primet, G. Bergeret. (2000), vol. 130 B, pp. 1031-1036.
16. X. Zheng, S. Wang, X. Wang, S. Wu, *Materials Letters* 59, 2769 (2005).
17. J. W. Park, J. H. Jeong, W. L. Yoon, H. Jung, H. T. Lee, D. K. Lee, Y. K. Park, Y. W. Rhee, *Applied Catalysis A: General* 274, 25 (2004).
18. J. B. Wang, W. H. Shih, T. J. Huang, *Applied Catalysis A: General* 203, 191 (2000).
19. E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, S. Polizzi, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Applied Catalysis A: General* 335, 46 (2008).
20. N. R. E. Radwan, G. A. Fagal, G. A. El-Shobaky, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 178, 277 (2001).
21. V. Ramaswamy, S. Malwadkar, S. Chilukuri, *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 21 (2008).

22. R. Cataluña, I. M. Baibich, R. M. Dallago, C. Picinini, A. Martínez-Arias, J. Soria, *Caracterização de catalisadores Cu/CeO₂/Al₂O₃ por redução a temperatura programada e atividade para oxidação de CO* 24, 55 (2001).
23. C. Gu, S. Lu, J. Miao, Y. Liu, Y. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 6113 (2010).
24. C. G. MacIel, L. P. R. Profeti, E. M. Assaf, J. M. Assaf, *Journal of Power Sources* 196, 747 (2011).
25. B. M. Reddy, K. N. Rao, P. Bharali, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48, 8478 (2009).
26. S. D. Jones, H. E. Hagelin-Weaver, *Applied Catalysis B: Environmental* 90, 195 (2009).
27. Y. Men, H. Gnaser, R. Zapf, V. Hessel, C. Ziegler, *Catalysis Communications* 5, 671 (2004).
28. S. Patel, K. K. Pant, *Fuel Processing Technology* 88, 825 (2007).
29. M. Khristova, B. Ivanov, I. Spassova, T. Spassov, *Catalysis Letters* 119, 79 (2007).
30. I. Spassova, N. Velichkova, D. Nihtianova, M. Khristova, *Journal of Colloid and Interface Science* 354, 777 (2011).
31. W. Yu, J. Zhao, H. Ma, H. Miao, Q. Song, J. Xu, *Applied Catalysis A: General* 383, 73 (2010).
32. I. Jiménez-Morales, F. Vila, R. Mariscal, A. Jiménez-López, *Applied Catalysis B: Environmental*.
33. A. K. Kinage, P. P. Upare, P. Kasinathan, Y. K. Hwang, J. S. Chang, *Catalysis Communications* 11, 620 (2010).
34. Y. T. Kim, K. D. Jung, E. D. Park, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 31, 3283 (2010).
35. J. Z. Shyu, W. H. Weber, H. S. Gandhi, *Journal of physical chemistry* 92, 4964 (1988).
36. H. Wan, D. Li, Y. Dai, Y. Hu, Y. Zhang, L. Liu, B. Zhao, B. Liu, K. Sun, L. Dong, Y. Chen, *Applied Catalysis A: General* 360, 26 (2009).
37. T. Masui, K. Fujiwara, K. I. Machida, G. Y. Adachi, T. Sakata, H. Mori, *Chemistry of Materials* 9, 2197 (1997).
38. J. Soria, J. M. Coronado, J. C. Conesa, *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* 92, 1619 (1996).
39. M. Romeo, K. Bak, E. Fallah, F. Le Normand, L. Hilaire, *Surface and Interface Analysis* 20, 508 (1993).
40. C. S. Polster, H. Nair, C. D. Baertsch, *Journal of Catalysis* 266, 308 (2009).
41. A. N. Pestryakov, A. A. Davydov, *Kinetics and Catalysis* 37, 859 (1996).
42. M. A. Larrubia Vargas, G. Busca, U. Costantino, F. Marmottini, T. Montanari, P. Patrono, F. Pinzari, G. Ramis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 266, 188 (2007).

Capítulo 7

*Identificación de las especies intermedias involucradas en
el mecanismo de reacción con catalizadores Cu/Al₂O₃*

| | |
|---|-----|
| 7.1. Introducción | 163 |
| 7.2. Experimental | 166 |
| 7.3. Estudio mediante espectroscopia DRIFT tras adsorción de acetol en las muestras de alúmina y catalizadores 10CuAl-c y 10CuAl-c-r | 167 |
| 7.4. Determinación del estado de oxidación de las especies de cobre previa y posterior a la adsorción de acetol | 176 |
| 7.5. Aproximación de la reacción de hidrogenación de acetol sobre el catalizador 10CuAl-c-r mediante espectroscopia DRIFT | 179 |
| 7.6. Hidrogenolisis de glicerol deuterado y análisis de los productos de reacción mediante RMN-¹H | 181 |
| 7.7. Propuesta de mecanismo para la reacción de hidrogenolisis de glicerol con el sistema Cu/Al₂O₃ | 186 |
| 7.8. Conclusiones | 188 |
| 7.9. Bibliografía | 189 |

Como se ha visto en los capítulos anteriores los catalizadores soportados de cobre en alúmina empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol han mostrado ser muy selectivos hacia la formación del compuesto 1,2-PDO. Este comportamiento fue especialmente favorable cuando los catalizadores fueron sometidos a un proceso secuencial de calcinación-reducción encontrando un valor óptimo cuando se empleo el catalizador con un contenido nominal del 10 % de cobre en peso, 10CuAl-c-r.

El **objetivo de este capítulo** es determinar las causas que originan este comportamiento selectivo hacia la formación de 1,2-propanodiol cuando se emplean estos catalizadores basándonos en el estudio del mecanismo de reacción de la hidrogenolisis de glicerol. Para alcanzar dicho objetivo se ha estudiado la interacción de la molécula de acetol con la superficie del catalizador activado por una simple etapa de calcinación (10CuAl-c, poco selectivo) y mediante la secuencia de activación de dos etapas de calcinación y reducción (10CuAl-c-r, muy selectivo) mediante espectroscopia DRIFT. Adicionalmente, se ha realizado el estudio catalítico comparativo utilizando glicerol ($C_3H_8O_3$) y glicerol deuterado ($C_3D_8O_3$) en la reacción de hidrogenolisis. Mediante el uso de la técnica RMN- 1H se determinarán las especies intermedias de reacción que son hidrogenadas en el transcurso de la reacción para dar lugar al principal producto de interés, 1,2-PDO.

7.1. Introducción

Como se ha visto en los anteriores capítulos de este manuscrito existen dos factores fundamentales que deben ser considerados en los catalizadores soportados de cobre cuando son empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol: (i) uno referido a las especies superficiales metálicas (reducibilidad, dispersión y estado de oxidación; y (ii) el segundo asociado a las propiedades superficiales ácido-base.

Respecto a las **especies metálicas** es comúnmente aceptado que las partículas de cobre reducido son responsables de la hidrogenación selectiva de glicerol que conduce a la formación de 1,2-PDO. Por tanto, estas partículas deberían interactuar con

alguna especie intermedia de reacción para promover la selectividad a dicho producto. Sin embargo, no existen datos en la bibliografía que soporten esta afirmación.

Un segundo aspecto que puede resultar clave en la reacción de hidrogenolisis de glicerol son las **propiedades ácido-base**. En ausencia de aditivos ácidos o básicos al medio de reacción las disoluciones acuosas de glicerol presentan un $\text{pH} \sim 6$ lo que es indicativo de disoluciones ligeramente ácidas o muy próximas a la neutralidad. Por lo que se puede considerar que, en ausencia de aditivos, las condiciones de acidez o basicidad vendrán determinadas por las propiedades ácido-base de la superficie del **catalizador** sólido. En bibliografía se ha descrito que esta reacción puede llevarse a cabo con catalizadores de hidrogenación que presenten tanto carácter ácido como básico aunque existen diferencias respecto del mecanismo de reacción propuesto para obtener 1,2-PDO. Así, el mecanismo de dicha reacción con **catalizadores ácidos** se ha sido descrito en dos etapas: (i) deshidratación de glicerol que conduce a la formación de acetol (1-hidroxiacetona); e (ii) hidrogenación de acetol que conduce a la formación de 1,2-PDO (1). Mientras que el mecanismo con **catalizadores básicos** se ha descrito en tres etapas: (i) deshidrogenación de glicerol a gliceraldehído; (ii) deshidratación del gliceraldehído que conduce a la formación de 2-hidroxiacroleína (en equilibrio con piruvaldehído); y (iii) doble hidrogenación que conduce a la formación de 1,2-PDO. Idénticos mecanismos han sido propuestos mediante el empleo de aditivos ácidos y básicos en el medio de reacción, respectivamente. Cabe destacar que la última etapa del mecanismo en condiciones básicas puede ser dividida, a su vez, en dos etapas consecutivas si consideramos la diferencia en la velocidad de hidrogenación de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{O}$. De este modo, la primera hidrogenación de 2-hidroxiacroleína (o piruvaldehído) conduciría a la formación de una de las especies isómeras de acetol según muestra la Figura 7.1. A partir de estas consideraciones se puede sugerir que la formación de las especies isómeras de acetol, asociadas por equilibrio tautomérico ceto-enólico, podrían ser obtenidas a través de los dos mecanismos de reacción tanto en medio ácido como básico (ver Figura 7.1.).

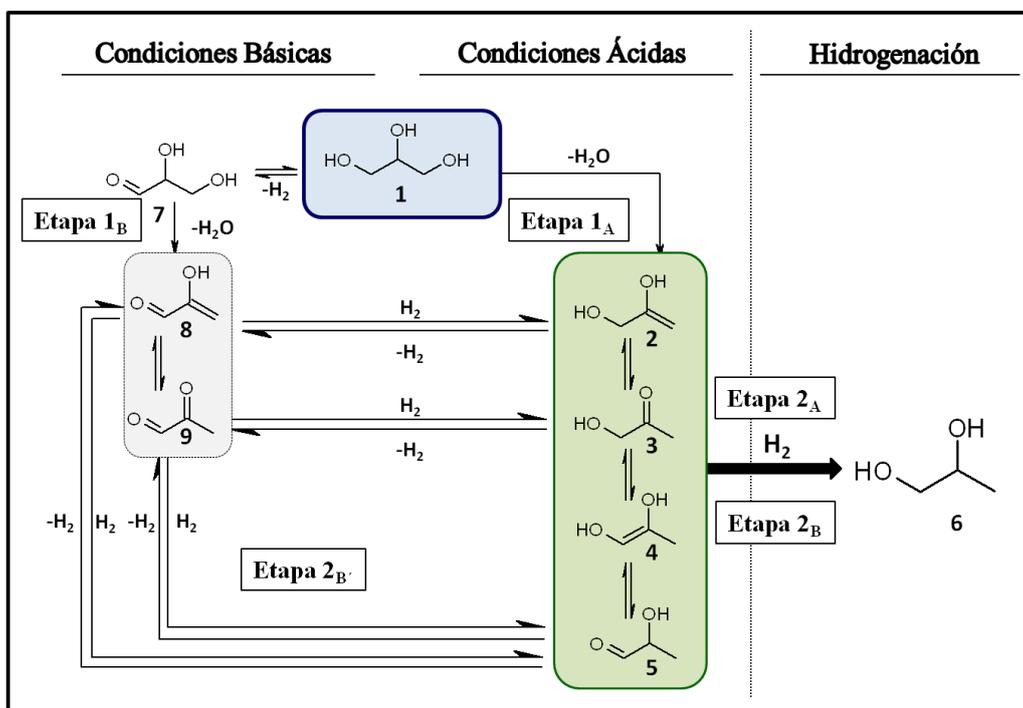


Figura 7.1. Esquema general del mecanismo propuesto para la hidrogenólisis de glicerol en condiciones ácidas y básicas. Nomenclatura: 1) *Glicerol*. 2) *2-propen-1,2-diol (2,3-enol)*. 3) *1-Hidroxipropanona (acetol)*. 4) *1-propen-1,2-diol (1,2-enol)*. 5) *2-Hidroxipropionaldehído*. 6) *1,2-propanodiol*. 7) *Gliceraldehído*. 8) *2-Hidroxiacroleína*. 9) *Pirruvaldehído*.

La participación de las **especies isómeras de acetol** en la reacción de hidrogenólisis de glicerol ya fue propuesta por Limtrakul *et al.* (2). Basados en cálculos teóricos DFT acerca de la primera etapa de la reacción en medio ácido (deshidratación de glicerol) y empleando el catalizador H-ZSM-5 para obtener acetol concluyeron que la deshidratación de glicerol tiene lugar a través de un estado de transición que compromete la formación de la especie *2-propen-1,2-diol (2,3-enol)*. Sautet *et al.* (3) basándose también en cálculos DFT estudiaron la estabilización de los seis posibles isómeros de deshidratación de la molécula de glicerol (cuatro de ellos procedentes de la deshidratación del alcohol primario y dos del alcohol secundario) sobre la superficie catalítica de Ni, Rh y Pd. En fase gaseosa, los isómeros

termodinámicamente más estables fueron *acetol* y *2-hidroxipropanaldehído (1,2-aldol)*, especies 3 y 4 de la Figura 7.1. Sin embargo, la especie *1-propen-1,2-diol (1,2-enol)*, especie 5 en la Figura 7.1. mostró una estabilización mayor sobre los catalizadores de Rh y Pd lo que sugiere que la estabilización de los isómeros de acetol depende de la naturaleza de la fase metálica. De estos datos se puede extraer que cualquiera de los isómeros de acetol podría ser hidrogenado para conducir a la formación del producto de la hidrogenolisis de glicerol, 1,2-PDO. No obstante, la formación de las especies del tipo enol de acetol a partir de la deshidratación de glicerol fue propuesta previamente por Sato *et al.* (4) que llevaron a cabo la reacción de hidrogenolisis de glicerol en fase vapor mediante el empleo de catalizadores soportados de cobre en alúmina.

De acuerdo con esta discusión se ha considerado examinar la interacción entre acetol (como posible intermedio de la reacción de hidrogenolisis de glicerol) y la superficie catalítica de un catalizador soportado de cobre en alúmina. La elevada selectividad que muestran estos catalizadores cuando son empleados en reacción nos permitirá determinar qué papel juegan las especies tautoméricas de acetol. En este capítulo se discutirán estos aspectos por medio del empleo de la espectroscopia DRIFT mediante la adsorción de acetol sobre la superficie de un catalizador. Para ello estudiaremos el efecto de la temperatura de adsorción, de la atmósfera de adsorción y del estado de oxidación previo a la adsorción de acetol. Además, la reacción de hidrogenolisis de glicerol será llevada mediante el empleo de glicerol deuterado (glicerol-d8), marcado isotópicamente y utilizando agua pesada, D₂O, como disolvente. Los productos de reacción serán analizados mediante cromatografía de gases (CG) y Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN-¹H).

7.2. Experimental

La reacción de hidrogenolisis de glicerol (C₃H₈O₃) y glicerol deuterado o glicerol-d8 (C₃D₈O₃) fue llevada a cabo en un reactor de acero inoxidable de tipo *Parr*

(100mL). En estos experimentos 10 mmol de glicerol (o glicerol-d8, 98 % átomos de D) fueron mezclados con 19 mL de agua desionizada (o agua pesada, D₂O, 99,990 % átomos de D) que corresponden con disoluciones acuosas de glicerol al 5% en peso. Cada reacción se realizó añadiendo 0,4 g del catalizador 10CuAl-c-r a la disolución acuosa que fue cargada en el reactor. Éste fue purgado varias veces con nitrógeno gas para eliminar el aire de su interior. El sistema fue presurizado con hidrógeno (presión de trabajo 4,0 MPa) y se mantuvo a esta presión durante el tiempo de reacción alimentándolo con hidrógeno cuando fue necesario. La mezcla fue calentada hasta una temperatura de 493 K y agitada mediante el uso de un agitador mecánico (500 rpm). La reacción fue detenida después de 8 h y los productos líquidos fueron analizados por cromatografía de gases.

7.3. Estudio mediante espectroscopia DRIFT tras adsorción de acetol en las muestras de alúmina y catalizadores 10CuAl-c y 10CuAl-c-r

Para la realización de este estudio se ha seleccionado un precursor con un 10 % en peso de cobre en alúmina. Una alícuota fue sometida a calcinación (10CuAl-c) y otra sometida a una calcinación y posterior reducción (10CuAl-c-r), de acuerdo con el proceso descrito en el Capítulo 5. Para su uso como muestras de referencia se recogieron los espectros DRIFT utilizando el soporte catalítico γ -Al₂O₃ (199 m²·g⁻¹) así como un sólido de baja área α -Al₂O₃ (< 5 m²·g⁻¹). Los dos óxidos de aluminio han sido previamente calcinados en la cámara DRIFT de tratamiento *in situ* a 773 K durante 1 h con el objetivo de limpiar su superficie de gases de la atmosfera ambiente (H₂O, CO₂) o de posibles residuos orgánicos antes de realizar las medidas espectroscópicas mediante DRIFT. Los distintos procedimientos experimentales seguidos para realizar las medidas espectroscópicas fueron descritos en el Capítulo 3 de esta memoria. En este apartado se describen los resultados espectroscópicos obtenidos y la discusión de los mismos. Para ello, ocasionalmente, se recurrirá a los datos de caracterización superficial descritos en el Capítulo 5.

Los espectros **DRIFT-Acetol** recogidos a una temperatura de 298 K para las distintas muestras son mostrados en la Figura 7.2. En primer lugar, se registraron los espectros DRIFT-Acetol para la muestra de referencia $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Figura 7.2.A. El correspondiente espectro DRIFT muestra una banda intensa con máximo situado a 1724 cm^{-1} que puede ser atribuida a la vibración de tensión del enlace doble C=O contenido en la estructura de la molécula de acetol (5, 6). Adicionalmente, se observaron algunas bandas de menor intensidad a 1425 , 1369 y 1358 cm^{-1} que están asociadas a la vibración de deformación de las unidades CH_2 y CH_3 del esqueleto de acetol (5, 6). La intensidad de estas bandas aumenta con el tiempo de adsorción mientras que el número de ondas al que aparecen permanece constante lo que sugiere que el acetol fue principalmente fisisorbido sobre la superficie sólida de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se puede considerar que dichas bandas infrarrojas están asociadas con las vibraciones pertenecientes a la molécula de acetol libre ya que la interacción entre acetol y los centros superficiales de un sólido de baja superficie como la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es despreciable. No obstante, en la región de mayor número de ondas (ver gráfica insertada en la Figura 7.2.A) podemos observar una banda negativa de baja intensidad a 3697 cm^{-1} que puede ser asignada a la interacción entre el grupo carbonilo de acetol y los centros de acidez débil de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta interacción genera un ensanchamiento insignificante de la base del pico infrarrojo a 1724 cm^{-1} que no afectará al resto de la discusión. Por lo tanto, las bandas detalladas anteriormente, y correspondientes con las vibraciones de acetol libre, serán utilizadas como referencia durante la discusión de resultados.

Cuando se llevaron a cabo los espectros DRIFT-Acetol sobre el **soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$** , Figura 7.2.B., el comportamiento observado fue muy diferente al descrito anteriormente para el sólido de referencia $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. En este caso la banda principal aparece con un máximo situado a 1718 cm^{-1} que puede ser asignado con la vibración del grupo carbonilo. Junto a ella aparecen otras bandas a 1430 , 1375 and 1358 cm^{-1} que fueron atribuidas a la vibración de deformación de la cadena alifática de las especies quimisorbidas en la superficie. El desplazamiento al rojo de 6 cm^{-1} que sufre la banda asignada al grupo carbonilo, respecto al pico observado en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sugiere la quimisorción superficial de la molécula de acetol a través del doble enlace C=O.

Además, los dos picos negativos observados en la región de mayor frecuencia a 3746 y 3700 cm^{-1} indican que las especies de acetol son quimisorbidas a través de una interacción con los centros ácidos Brønsted presentes en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ver gráfica insertada en la Figura 7.2.B). Adicionalmente, se observaron dos picos a 1667 cm^{-1} y, con menor intensidad, a 1651 cm^{-1} . Estas dos bandas son impropias de la molécula de acetol por lo que deberán ser asignadas a otro tipo de especie formada en la superficie. Para ello debemos recordar que las cetonas presentan un equilibrio tautomérico entre su forma carbonílica y su forma enólica. El grado de desplazamiento de este equilibrio depende de distintos factores como la naturaleza de la cetona, las condiciones del medio de reacción, o la naturaleza de los centros ácido-base. Yaylayan *et al.* (7) destacaron la presencia de una banda a 1667 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace doble C=C correspondiente a la especie 1-propen-1,2-diol (1,2-enol) en disolución ácida acuosa. A partir de estos datos espectroscópicos se puede sugerir que la adsorción de acetol sobre el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conduce a la interacción con los centros ácidos superficiales que promueven la formación y la estabilización de la especie 1,2-enol de acetol caracterizada por la banda a 1667 cm^{-1} asignada a la vibración del doble enlace C=C asociada con el equilibrio tautomérico ceto-enol. Por otro lado, bandas similares a la encontrada a 1651 cm^{-1} fueron descritas para la especie 1-propen-2-ol (enol de acetona) cuyo máximo oscila dentro del intervalo 1640-1635 cm^{-1} sobre distintos óxidos (8, 9). A partir de nuestros datos consideramos que la banda descrita a 1651 cm^{-1} podría ser asignada al enlace doble C=C de la especie 2-propen-1,2-diol (2,3-enol). De este modo, la asignación propuesta sugiere la presencia predominante de diferentes especies isómeras de acetol procedentes del equilibrio tautomérico ceto-enol en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos datos podrían ser de gran relevancia si consideramos la reacción de hidrogenólisis de glicerol ya que la etapa de deshidratación de glicerol puede conducir a la formación de ambas especies 1,2-enol y 2,3-enol.

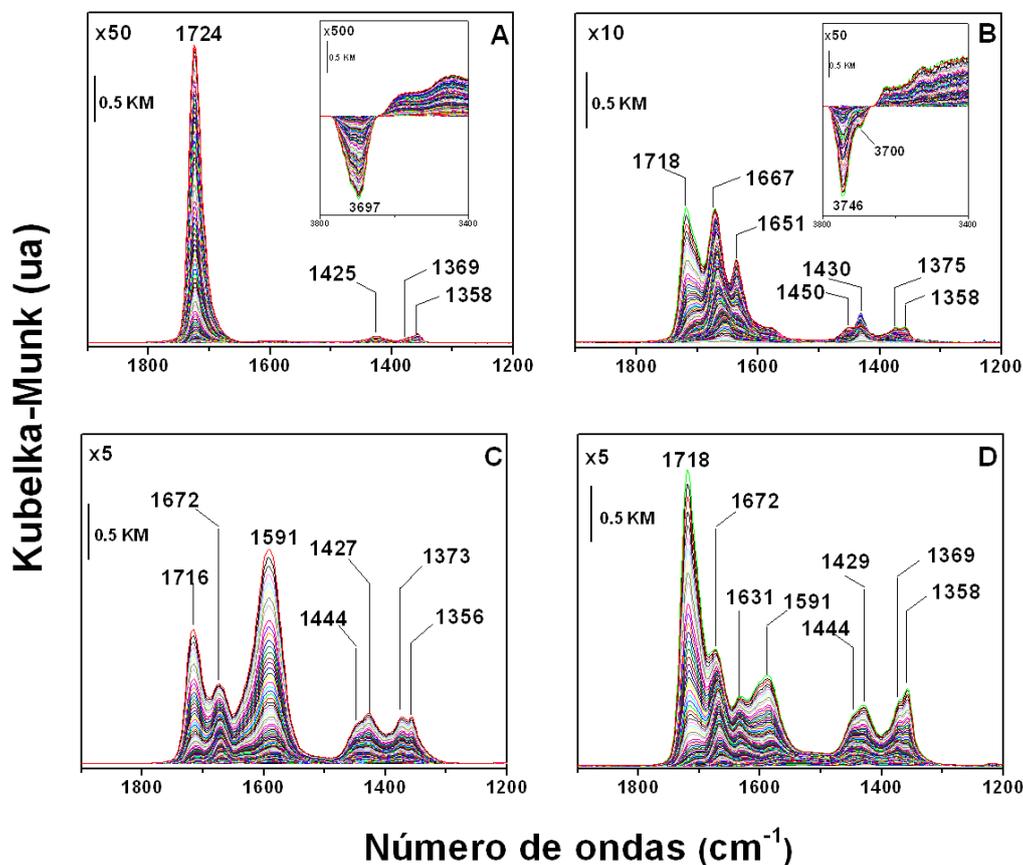


Figura 7.2. Espectros DRIFT-Acetol a 298 K. A) α - Al_2O_3 ; B) γ - Al_2O_3 ; C) 10CuAl-c; D) 10CuAl-c-r.

Los espectros DRIFT-Acetol de las muestras 10CuAl-c y 10CuAl-c-r llevadas a cabo a 298 K son mostradas en la Figura 7.2.C y Figura 7.2.D, respectivamente. En estas muestras se observaron las bandas infrarrojas correspondientes a las vibraciones de acetol quimisorbido en la superficie de γ - Al_2O_3 descritas más arriba. En ambas series de espectros, 10CuAl-c y 10CuAl-c-r, podemos observar la presencia de una banda a 1672 cm^{-1} y, sólo para la muestra 10CuAl-c-r, una banda a 1631 cm^{-1} . Del mismo modo que en el caso anterior, estas bandas fueron asignadas a las especies 1,2-enol y 2,3-enol procedentes de la molécula de acetol a través de un equilibrio ceto-enol. Ambas bandas sufren un desplazamiento del número de ondas en presencia de

cobre, respecto de la frecuencia encontrada para el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que alcanza los 6 cm^{-1} (desplazamiento al azul) y los 20 cm^{-1} (desplazamiento al rojo) para las especies 1,2-enol y 2,3-enol, respectivamente. Este efecto podría ser debido a una interacción entre las especies de cobre y el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ como ya fue descrito en otro lugar (10). Además, la mayor intensidad encontrada para estas bandas sobre las muestras 10CuAl-c y 10CuAl-c-r, respecto del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sugiere la participación de las especies de cobre en la interacción con acetol que conduce a la mayor formación y estabilización de las especies enol. Cabe destacar que la banda correspondiente a la especie 2,3-enol sólo es observada sobre la muestra 10CuAl-c-r donde las especies Cu^0 se encuentran en mayor proporción lo que sugiere que las especies reducidas de cobre son las principales responsables de la mayor estabilización encontrada.

Adicionalmente, los espectros de las muestras con cobre, 10CuAl-c y 10CuAl-c-r presentaron una banda cuyo máximo se encuentra a 1591 cm^{-1} y que no fue observada sobre el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La formación de la misma indica que la presencia de cobre también promueve la transformación de acetol hacia otro tipo de especies quimisorbidas cuya asignación se llevará a cabo más adelante y que, como veremos, siguen un camino secundario. A partir de la relación de intensidades entre las bandas a $1672\text{ cm}^{-1}/1591\text{ cm}^{-1}$ podemos determinar qué tipo de especie es formada preferiblemente en función del pretratamiento aplicado sobre el precursor 10CuAl. Así, se observa que la relación entre estas dos bandas fue muy superior cuando se empleó el catalizador 10CuAl-c-r lo que sugiere que la especie caracterizada por la banda a 1591 cm^{-1} fue predominante para el catalizador 10CuAl-c (donde predominan las especies oxidadas de cobre).

En resumen la presencia de especies de cobre en la superficie de los catalizadores tuvo dos importantes consecuencias en los espectros DRIFT tras la adsorción de acetol: i) las bandas infrarrojas asignadas a especies enol de acetol, caracterizadas por las bandas ~ 1670 y $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$, mostraron una intensidad significativamente mayor cuando el acetol interacciona con las muestras que contienen cobre frente a la intensidad mostrada por el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; ii) además, los catalizadores 10CuAl-c y

10CuAl-c-r presentaron una nueva banda de vibración a 1591cm^{-1} que no fue observada sobre la muestra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y cuya asignación se realizará más adelante.

Cuando la adsorción de acetol se llevó a cabo a 493 K sobre las muestras $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ los espectros infrarrojos mostraron la extinción prácticamente completa de cualquier banda de adsorción (figuras no mostradas). Por otro lado, los espectros DRIFT-Acetol de los catalizadores **10CuAl-c** y **10CuAl-c-r realizados a la temperatura de 493 K** son mostrados en la Figura 7.3.A y Figura 7.3.B, respectivamente. En ambos espectros tan solo se observa la presencia de dos picos con máximo a 1591 y 1450cm^{-1} que están asociados a la misma especie. La asignación de estas bandas es complicada debido a que se encuentran en una región del espectro infrarrojo que es común a distintas especies tales como especies carbonato, bicarbonato o carboxilato. Sin embargo, revisando la bibliografía acerca de esta región espectral se puede proponer la asignación correspondiente de las bandas a 1591 y 1450cm^{-1} a la vibración antisimétrica y simétrica de especies carboxilato, respectivamente. A pesar de ello la presencia minoritaria de otras especies como carbonato o bicarbonato no debería ser completamente descartada (11). Los espectros muestran que las especies carboxilato caracterizadas por las dos últimas bandas son formadas con mayor intensidad sobre el catalizador 10CuAl-c donde las especies de óxido de cobre son mayoritarias. Estos datos sugieren que la formación de estas especies carboxilato es promovida por las partículas de Cu^{2+} . No obstante, el catalizador 10CuAl-c-r mostró una cantidad apreciable aunque minoritaria de estas especies. Este hecho podría parecer en contradicción si tenemos en cuenta que 10CuAl-c-r fue pretratado mediante una etapa de reducción para generar especies metálicas de cobre. Sin embargo, es necesario recordar, para mayor claridad, que el tratamiento de reducción ejercido sobre la muestra 10CuAl-c-r conduce a un enriquecimiento superficial de partículas metálicas que coexisten con partículas oxidadas de cobre (ver Capítulo 5).

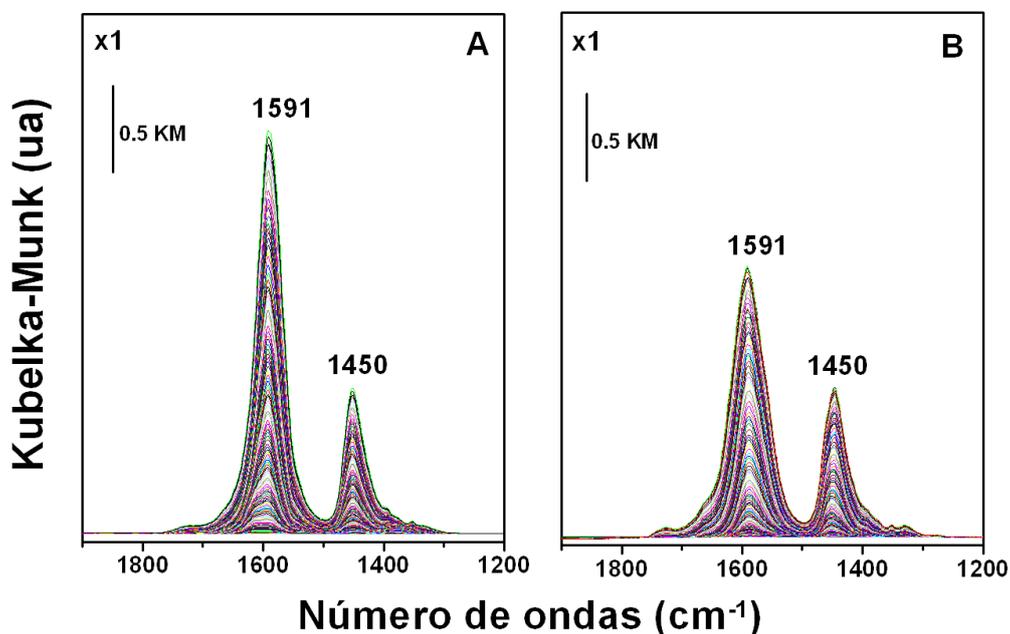


Figura 7.3. Espectros DRIFT-Acetol a 493 K. (A) 10CuAl-c y (B) 10CuAl-c-r.

Si consideramos la reacción de hidrogenólisis de glicerol la formación de especies carboxilato quimisorbidas en la superficie catalítica debe ser entendida como un proceso secundario y competitivo de reacción a productos de interés. Por lo tanto, a partir de estos datos, parece necesario determinar que especie concreta de carboxilato es generada a partir de la molécula de acetol. Además, hay que considerar que dicha transformación implicaría la existencia de un proceso superficial de oxidación de la molécula de acetol.

Es bien conocido que las α -hidroxicetonas, tales como acetol, muestran una capacidad de reducción muy similar a la de los azúcares reductores y, al igual que estos, son capaces de reaccionar con los reactivos de Fehling y Soldaini (basado en sales de Cu^{2+}) (12-14). De este modo si consideramos la reacción entre la molécula de acetol y las especies de Cu^{2+} contenidas en nuestros catalizadores ésta conduciría a la formación de piruvaldehído debido a la deshidrogenación del grupo hidroxilo en posición α al carbonilo. La ruta que se propone consiste en la formación de

piruvaldehído a partir de acetol debido a la interacción con partículas de cobre óxidado que posteriormente, mediante una reacción intramolecular de tipo Cannizzaro, conduciría a la formación de especies lactato quimisorbido (ver Figura 7.4.) Otros mecanismos similares a éste ya fueron propuestos para la formación de ácido láctico a partir de glicerol en medio básico mediante el empleo de catalizadores de cobre soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15). En nuestro caso sugerimos que la ausencia de medio básico necesario para llevar a cabo la reacción de tipo Cannizzaro es suplida por los centros básicos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que es un conocido óxido con propiedades anfóteras (16).

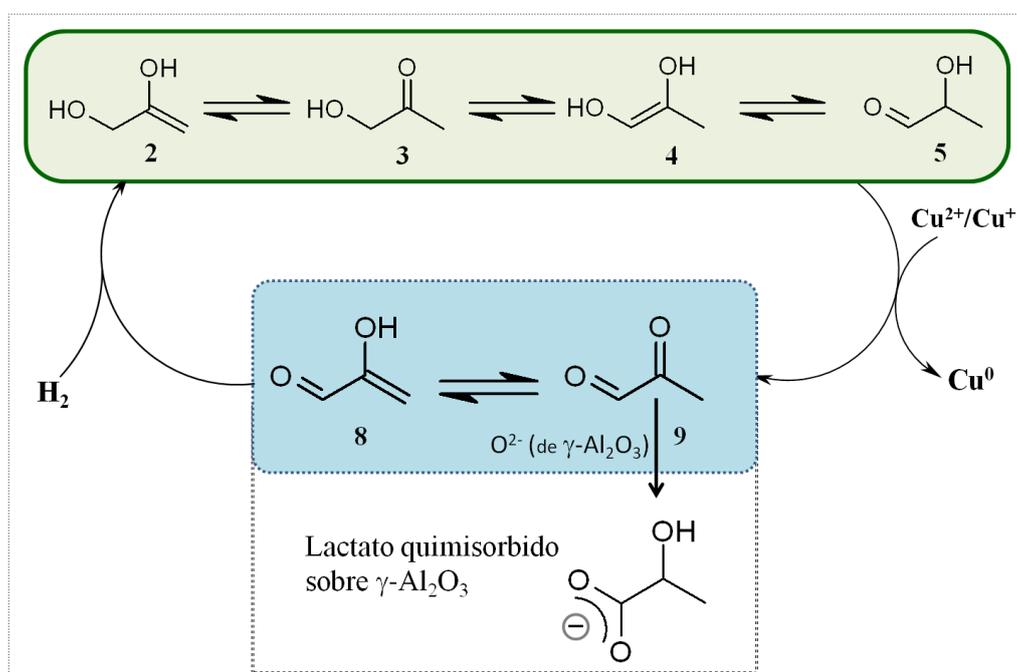


Figura 7.4. Mecanismo propuesto para la formación de lactato a partir de acetol. Nomenclatura: 2) 2-Propen-1,2-diol (2,3-enol). 3) 1-Hidroxiopropanona (acetol). 4) 1-Propen-1,2-diol (1,2-enol). 5) 2-Hidroxiopropanal. 8) 2-Hidroxiacroleína. 9) Piruvaldehído.

Con el objetivo de reforzar la asignación propuesta para las especies carboxilato se llevaron a cabo los espectros **DRIFT-Láctico** de la muestra 10CuAl-c a una temperatura de 493 K (Figura 7.5.). Se puede observar que los dos picos principales a 1591 y 1450 cm^{-1} son muy similares a los descritos previamente en los espectros

DRIFT-Acetol de la misma muestra de 10CuAl-c a 493K (Figura 7.3.A). Las bandas encontradas aquí son asignadas a especies lactato quimisorbidas sobre los centros básicos de la superficie de la alúmina. No obstante, hay que destacar que el pico a 1450 cm^{-1} es una banda compleja que debería estar compuesta por al menos dos contribuciones solapadas correspondientes con la vibración de los enlaces de la cadena alifática ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$) y con la vibración simétrica del grupo carboxilato. A partir de la comparación entre las bandas infrarrojas encontradas para la muestra 10CuAl-c después de la adsorción de acetol y ácido láctico se puede confirmar que las bandas a 1591 y 1450 cm^{-1} descritas en los espectros DRIFT-Acetol para las muestras 10CuAl-c y 10CuAl-c-r pueden ser asignadas a especies lactato quimisorbidas en superficie.

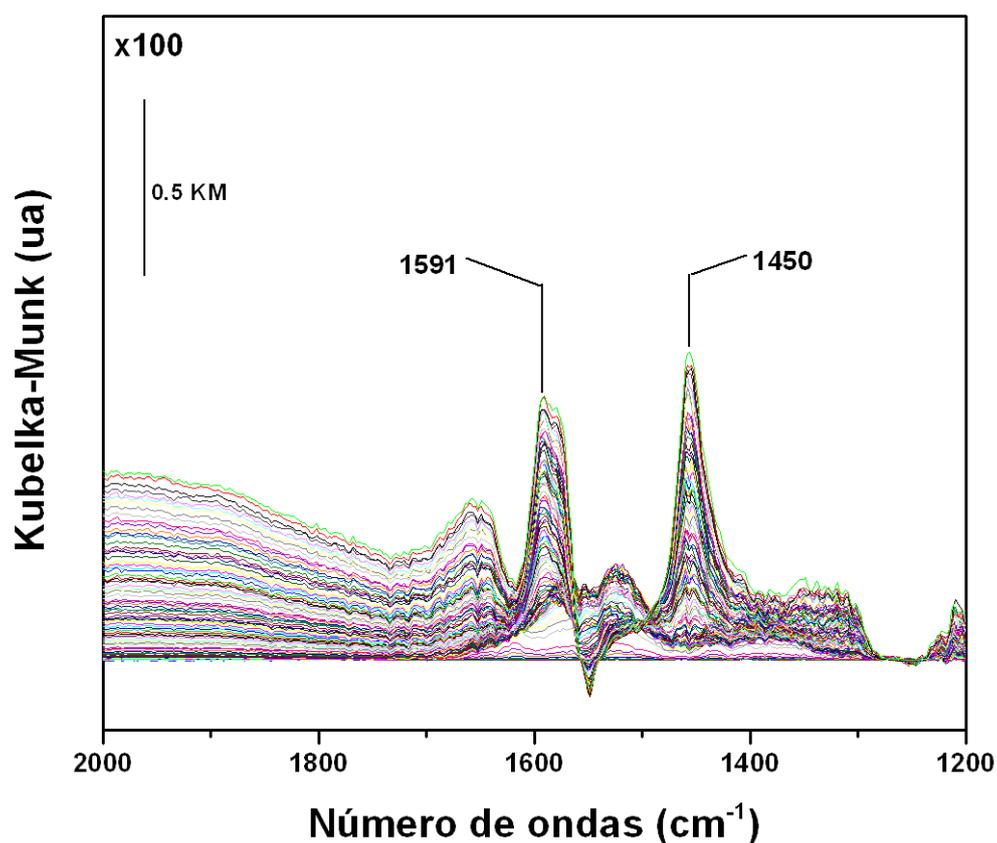


Figura 7.5. Espectros DRIFT-Láctico a 493K sobre la muestra 10CuAl-c.

En la Tabla 7.1. se recogen las bandas más importantes observadas tras la adsorción de acetol sobre los distintos sólidos, incluyendo la frecuencias en cm^{-1} , la asignación de la vibración molecular y las referencias bibliográficas oportunas.

Tabla 7.1. Resumen de las bandas infrarrojas obtenidas por adsorción de acetol.

| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 10CuAl-c | 10CuAl-c-r | Asignación | Especie | Ref. |
|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|----------|--------|
| 1724 | 1718 | 1716 | 1718 | C=O | Acetol | (5, 7) |
| - | 1667 | 1672 | 1672 | C=C | 1,2-enol | (7) |
| - | 1651 | - | 1631 | C=C | 2,3-enol | (9) |
| - | - | 1591 | 1591 | $\nu(\text{CO}_2)^{\text{asim}}$ | Lactato | (17) |
| - | - | 1444 1450 | 1444 1450 | $\nu(\text{CO}_2)^{\text{sim}}$ | Lactato | (17) |
| 1425 1369 1358 | 1430 1375 1358 | 1427 1373 1355 | 1429 1369 1358 | d(H-C-H) | - | (5) |

De este estudio se puede resumir que la especie lactato sólo fue encontrada sobre las muestras que contienen cobre. La formación de esta especie depende del estado de oxidación de las partículas de cobre siendo mucho mayor para las muestras con mayor contenido de Cu^{2+} . Se ha propuesto que la formación de lactato procede a través de la oxidación de acetol en la que participarían las especies de cobre oxidadas lo que supondría la reducción de éstas últimas. Con el objetivo de confirmar la existencia de este proceso se ha considerado llevar a cabo la determinación del estado de oxidación de las partículas de cobre tras la adsorción de acetol.

7.4. Determinación del estado de oxidación de las especies de cobre previa y posterior a la adsorción de acetol

Para corroborar la existencia de una interacción entre acetol y las especies de cobre superficiales se determinó la población de cobre en cada estado de oxidación mediante la espectroscopia DRIFT y el empleo de CO como molécula sonda. Esta

determinación fue realizada previa (DRIFT-CO) y posteriormente (DRIFT-Acetol-CO) a la adsorción de acetol. De este modo podremos evaluar el efecto que causa la adsorción de acetol sobre el estado de oxidación de las partículas de cobre. En la Figura 7.6. se muestran los espectros **DRIFT-CO** y **DRIFT-Acetol-CO**, así como el resultado de la deconvolución para las muestras 10CuAl-c y 10CuAl-c-r. El espectro del soporte ha sido incluido como referencia para mostrar que en ausencia de cobre no se detecta ningún pico asociado a la adsorción de CO. Los espectros DRIFT-CO han sido extraídos del Capítulo 5.

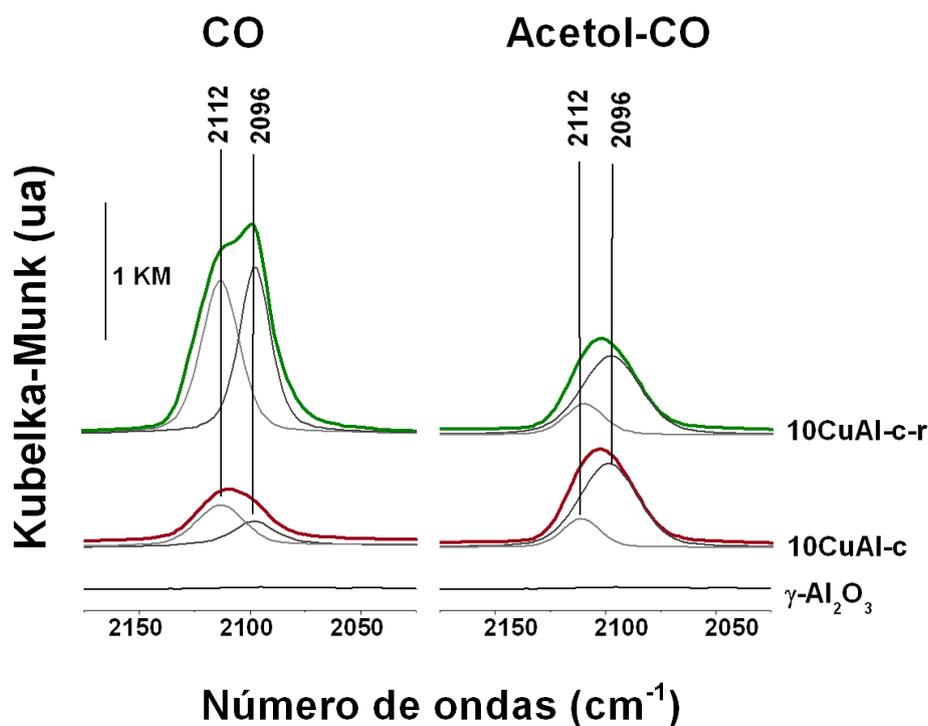


Figura 7.6. Espectros DRIFT-CO (izquierda) y DRIFT-Acetol-CO (derecha) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 10CuAl-c y 10CuAl-c-r.

El espectro **DRIFT-CO** del catalizador 10CuAl-c-r puede ser deconvolucionado en dos componentes principales con máximo a 2112 y 2096 cm^{-1} asignadas a los enlaces $\text{Cu}^+\text{-CO}$ y $\text{Cu}^0\text{-CO}$, respectivamente. La deconvolución del espectro que corresponde a la muestra 10CuAl-c fue llevada a cabo y en ella volvemos a encontrar

dos componentes asignadas a las especies de cobre parcial o totalmente reducido, a pesar de que ningún proceso de reducción fue llevado a cabo sobre esta muestra. Aunque este resultado puede resultar sorprendente es bien conocido que la molécula de CO tiene capacidad, incluso a baja temperatura, para reducir una pequeña cantidad de óxido de cobre. Además, hay que recordar que los espectros XPS llevados a cabo para esta muestra (ver Capítulo 5) no mostraron ninguna señal correspondiente a especies de cobre en estado reducido. En cualquier caso la intensidad de las bandas infrarrojas asignadas a las especies de cobre reducidas, debidas al efecto reductor de la molécula de CO, para la muestra 10CuAl-c fue despreciable frente a la intensidad propia de estas especies en la muestra 10CuAl-c-r.

Los espectros **DRIFT-Acetol-CO** de las muestras 10CuAl-c y 10CuAl-c-r fueron deconvolucionados en dos componentes correspondientes a especies de cobre parcial o totalmente reducidas cuya frecuencia es idéntica a la mostrada en los espectros sin adsorción de acetol. A pesar de no encontrar variación en el número de ondas de las dos componentes podemos observar que, para ambos catalizadores 10CuAl-c y 10CuAl-c-r, la población relativa entre las dos especies de cobre (Cu^0 y Cu^+) fue diferente después de llevar a cabo la adsorción de acetol. En general, la intensidad de los espectros disminuye después de la adsorción de acetol debido a la saturación de los poros del catalizador y, a causa de este llenado de poros, la cuantificación absoluta de las especies de cobre no puede llevarse a cabo. Sin embargo, para la muestra 10CuAl-c la intensidad de las señales correspondientes a la adsorción de CO fue ligeramente superior después de adsorber acetol. Este resultado indica que, más allá del efecto reductor de la molécula de CO, la interacción con acetol genera nuevos centros de cobre parcial o totalmente reducido. Por esta razón se ha considerado examinar la relación del área integrada bajo la curva entre las bandas $2112\text{ cm}^{-1}/2096\text{ cm}^{-1}$, para cada catalizador antes y después de la adsorción de acetol, con el objetivo de determinar el efecto de la interacción de acetol sobre la población relativa de especies reducidas. Utilizando esta relación, y asumiendo que el llenado de poros con acetol afecta indistintamente a la adsorción de CO sobre las especies de cobre parcial o totalmente reducidas, podemos deducir que la interacción de acetol promueve la

formación de especies Cu^0 frente a las especies Cu^+ lo que sugiere la existencia de una ruta de reducción de cobre.

A partir de estos datos podemos deducir que la adsorción de acetol sobre los catalizadores 10CuAl-c y 10CuAl-c-r puede dar lugar a la interacción de acetol con las especies Cu^{2+} o Cu^+ generando moléculas de lactato quimisorbidas y provocando la reducción de estas especies de cobre a Cu^0 . Cabe destacar que las especies de Cu^{2+} y, especialmente, las especies Cu^+ catalizan de forma efectiva la formación de ácido láctico a través de un mecanismo próximo al propuesto en el Figura 7.4. Si consideramos la reacción de hidrogenolisis de glicerol en la que acetol es la especie intermedia se puede sugerir que las especies de Cu^{2+} y Cu^+ catalizan la conversión de acetol hacia la formación de ácido láctico que es quimisorbido en la superficie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

7.5. Aproximación de la reacción de hidrogenación de acetol sobre el catalizador 10CuAl-c-r mediante espectroscopia DRIFT

Para evaluar el efecto de la atmósfera reductora sobre la adsorción acetol se llevaron a cabo los espectros **DRIFT-Acetol** empleando **hidrógeno** como gas de arrastre sobre la muestra 10CuAl-c-r a 298 K y a 493 K. La sustitución de la atmósfera inerte de argón por una atmósfera reductora de hidrógeno puro permite una aproximación a las condiciones experimentales de hidrogenolisis. En la Figura 7.7. se muestran los espectros DRIFT-Acetol con H_2 .

Al igual que ocurría anteriormente a la temperatura de 493 K estos espectros mostraron la presencia de dos bandas con máximo situado a 1591 y 1450 cm^{-1} asignadas previamente a la vibración de especies lactato. En este caso, la intensidad de las bandas fue muy inferior cuando se empleo una atmósfera reductora en comparación a los experimentos realizados en atmósfera inerte (ver Figura 7.3.B.) lo que indica que las especies lactato son quimisorbidas en menor proporción sobre la superficie catalítica debido a la menor producción de las mismas o a causa de una degradación superior en presencia de una atmósfera reductora.

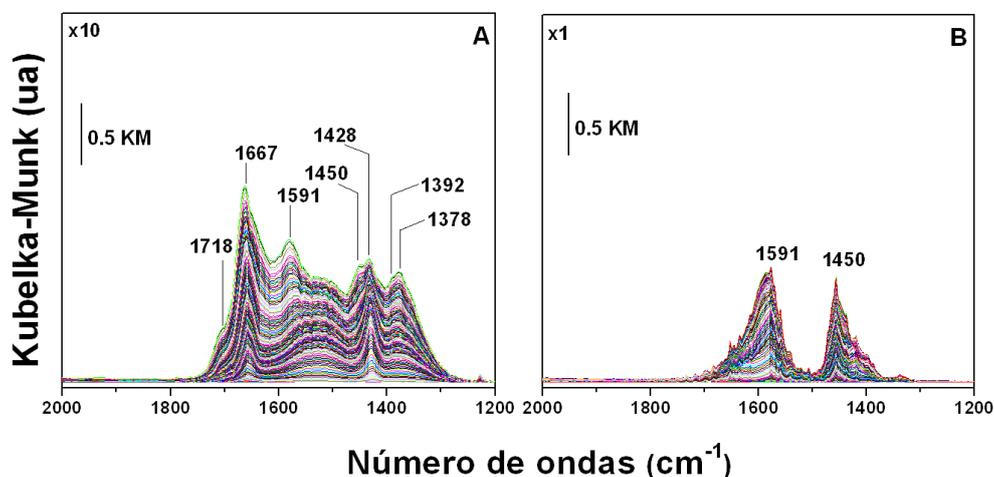


Figura 7.7. Espectros DRIFT-Acetol (H₂) de la muestra 10CuAl-c-r a: A) 298 K; y B) 493 K.

Los espectros DRIFT-Acetol (H₂) de la muestra 10CuAl-c-r llevados a cabo a 298 K son mostrados en la Figura 7.7.A. Si comparamos estos con los espectros DRIFT-Acetol en atmósfera de argón observamos que el pico a 1718 cm⁻¹, asignado a la vibración de carbonilo de la molécula de acetol quimisorbida, mostró menor intensidad cuando se llevó a cabo el experimento en atmósfera reductora. De hecho, este pico aparece como un hombro de la banda remanente situada a 1667 cm⁻¹ y asignada a la especie 1,2-enol sobre γ -Al₂O₃. Esta última banda también disminuyó su intensidad y, en este caso, parece asociada con otra banda a 1428 cm⁻¹ que podría ser asignada a las vibraciones de deformación de la cadena alifática de la especie 1,2-enol band. Ninguna banda de enol asociada a la muestra 10CuAl-c-r fue detectada en atmósfera reductora de hidrógeno. Así se puede considerar que la adsorción de acetol llevada a cabo en atmósfera de hidrógeno simula la segunda etapa de la reacción de hidrogenólisis de glicerol que consiste en la reacción de hidrogenación. Aunque la reacción de hidrogenólisis de glicerol es habitualmente llevada a cabo empleando elevada presión de hidrógeno no debe sorprender que la hidrogenación de acetol pueda conducirse a presión ambiente de hidrógeno sobre catalizadores soportados de cobre sobre alúmina como ya ha sido descrito en otro lugar (18). Por lo tanto, podemos sugerir que la atmósfera reductora conduce a la hidrogenación de alguna de las

especies de acetol procedentes de equilibrio tautomérico hacia la formación del producto 1,2-PDO. Sin embargo, para determinar cuál es la especie de acetol que es hidrogenada se ha considerado necesario realizar un estudio isotópico mediante el empleo de la técnica RMN-¹H.

7.6. Hidrogenolisis de glicerol deuterado y análisis de los productos de reacción mediante RMN-¹H

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante el empleo de la espectroscopia DRIFT pudimos determinar que la molécula de acetol es estabilizada sobre la superficie de los catalizadores 10CuAl-c y 10CuAl-c-r en forma de **especies enol** a través de su equilibrio tautomérico. Estas especies enol podría tener un papel fundamental como compuestos intermedios en la reacción de hidrogenolisis de glicerol. Habitualmente, los mecanismos de reacción propuestos para esta reacción sugieren la hidrogenación del grupo carbonilo (C=O) de la molécula de acetol. En nuestro caso sugerimos que tal hidrogenación podría ocurrir preferiblemente sobre los enlaces dobles carbono-carbono (C=C) de las especies enol. Para corroborar esta hipótesis se llevó a cabo la reacción de hidrogenolisis de glicerol deuterado, glicerol-d8 marcado isotópicamente (98% átomos de D) en agua pesada, D₂O (99,990% átomos de D). Las condiciones de reacción (baja concentración de glicerol, elevada presión de hidrógeno y carga de catalizador) fueron seleccionadas para promover el mayor rendimiento a 1,2-PDO manteniendo una selectividad tan elevada como fuera posible. El catalizador empleado fue 10CuAl-c-r con el objetivo de evitar la mayoría de los procesos secundarios. Después de reacción los productos líquidos fueron analizados mediante CG y RMN-¹H. A partir de los resultados obtenidos mediante CG observamos que en ambas reacciones con glicerol y con glicerol-d8 se obtuvo una elevada selectividad a 1,2PDO (cercana al 100%) indicativo de la ausencia de subproductos. La conversión de reactivo de partida fue del 44,9 % y del 21,7 % para glicerol y glicerol-d8, respectivamente. Estos valores nos permiten determinar el efecto cinético isotópico debido al empleo de glicerol deuterado si asumimos que: (i) el

mecanismo consta de dos etapas en el que la deshidratación de glicerol es la etapa limitante de reacción como ya ha sido descrito en otro lugar (19); (ii) que la relación entre conversiones es igual a la relación entre las constantes de velocidad (y por lo tanto, asumimos que la conversión de glicerol es lineal con el tiempo en las condiciones de reacción descritas); (iii) no existen efectos isotópicos debidos al cambio de disolvente (D_2O). Bajo dichos supuestos esta relación fue cercana a un valor de ($k_H/k_D= 2.07$) que se corresponden con un efecto cinético isotópico de segundo orden.

En el caso de la hidrogenolisis de glicerol deuterado los productos de reacción y los compuestos líquidos puros de glicerol y 1,2-PDO fueron analizados mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN- 1H). Los compuestos líquidos puros fueron diluidos previamente en D_2O . La muestra de reacción fue analizada sin ningún pretratamiento adicional. Los espectros fueron recogidos a temperatura ambiente con una frecuencia de 500 MHz. El desplazamiento químico fue indicado en partes por millón (ppm) usando la fracción protónica de D_2O (4,699 ppm) como referencia. Mas detalles experimentales son dados en el correspondiente apartado del Capítulo 3 de este manuscrito.

Las distintas regiones del espectro RMN- 1H de los productos de reacción empleando **glicerol-d8** son mostrados en la Figura 7.8. Los espectros RMN- 1H de los líquidos puros de **glicerol** [3,69 ppm (*tt*, 5,9 Hz, 4,4 Hz, 1H); 3,56 ppm (*dd*, 11,7 Hz, 4,4 Hz, 2H); 3,47 ppm (*dd*, 11,7Hz, 5,9 Hz, 2H)] y **1,2-PDO** [3,79 ppm (*dq*, 4,8 Hz, 6,4 Hz, 1H); 3,45 ppm (*dd*, 11,2 Hz, 4,8 Hz, 1H); 3,35 ppm (*dd*, 11,2 Hz, 6,4 Hz, 1H); 1,05 ppm (*d*, 6,4Hz, 3H)] fueron incluidos como referencia. Podemos ver que el espectro de la muestra de reacción con glicerol-d8 está dominado por las señales protónicas de los productos sin marcaje isotópico de glicerol y 1,2-PDO. Estas señales proceden 2 % de moléculas de glicerol sin marcaje isotópico que se encuentran en la glicerol-d8 de partida y de su reacción de hidrogenolisis.

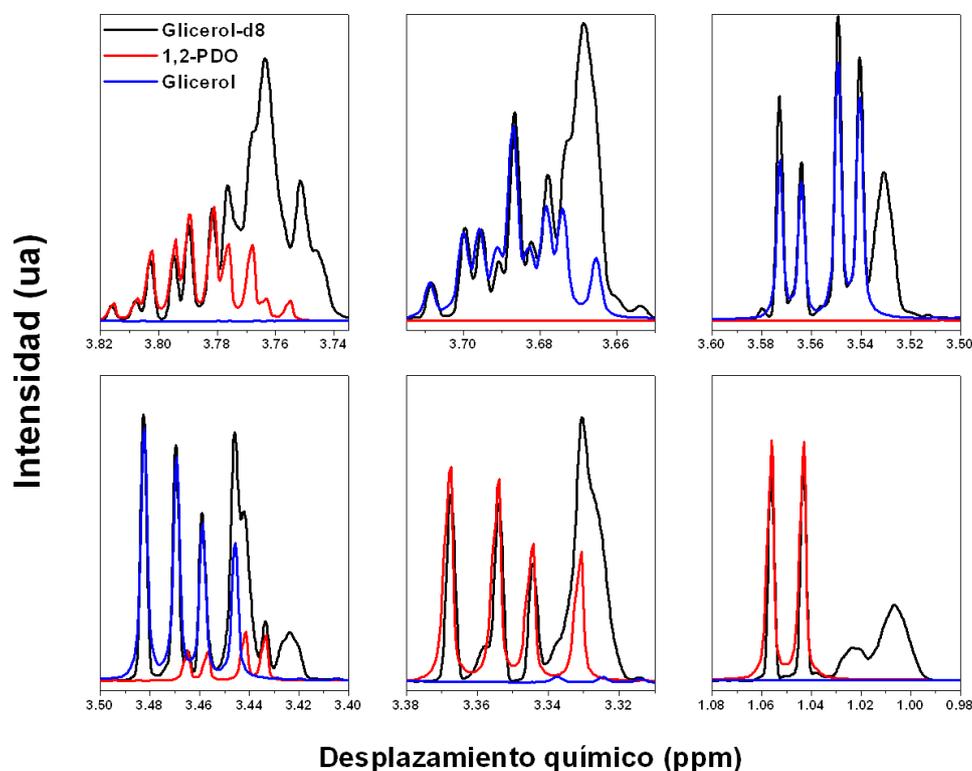


Figura 7.8. Distintas regiones de los espectros RMN- ^1H correspondientes a los líquidos puros glicerol (azul) y 1,2-PDO (rojo), y de la muestra de reacción empleando glicerol -d8 (negro).

Para **aislar las señales protónicas** correspondientes a la etapa de hidrogenación los espectros de glicerol y 1,2-PDO fueron restados del espectro de la muestra de reacción (glicerol-d8). El espectro sustracción de la muestra de reacción glicerol-d8 en la Figura 7.9. mostró siete señales protónicas diferentes. Estas señales fueron divididas en dos grupos: (i) 3,67, 3,53 y 3,44 ppm fueron asociadas con especies basadas en glicerol; y (ii) 3,76, 3,42, 3,32 y 1,01 ppm fueron asociada con especies basadas en 1,2-PDO. La asignación de las señales protónicas en el espectro RMN- ^1H es resumida en la Tabla 7.2. Basándonos en la multiplicidad el primer grupo de señales fueron asignadas a protones aislados sobre las moléculas $\mathbf{1}_B$, $\mathbf{1}_A$ y $\mathbf{1}_A'$. La relación del área integrada para estos protones (1:1:1) sugiere que la molécula de glicerol está en

equilibrio con gliceraldehído y con dihidroxiacetona a través de un proceso de deshidrogenación-hidrogenación bajo las condiciones de reacción. Por otro lado los picos a 3,42 y 3,32 ppm del segundo grupo fueron asignados a las moléculas **6_A** y **6_{A'}** debido a la ausencia de dobletes para esos protones. Estas especies podrían ser formadas a partir de la hidrogenación de la especie 1,2-aldol descrita más arriba a través del equilibrio tautomérico a partir de acetol. Los dos picos restantes a 3,76 y 1,01 ppm fueron asignados a la misma especie **6_{BC}** considerando el acoplamiento protónico y la relación de áreas integrada (próximo a 1:1). Esta especie debería ser formada a través de la hidrogenación de 2,3-enol.

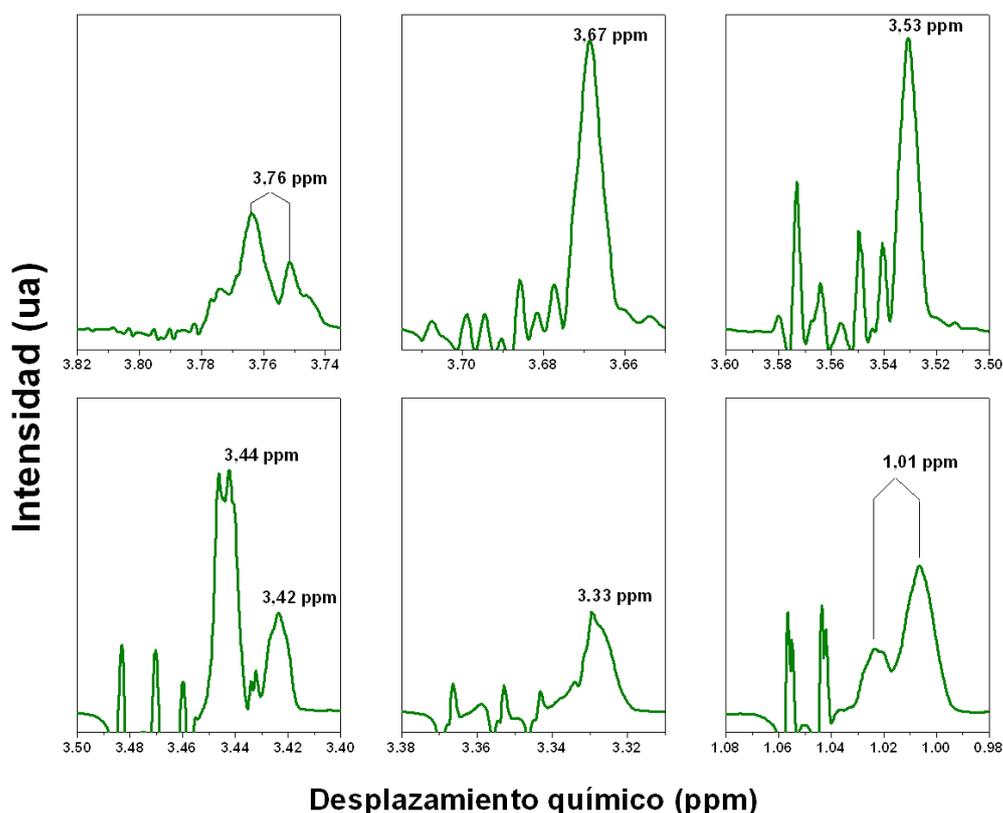


Figura 7.9. Espectro RMN-¹H sustracción de la muestra de reacción empleando glicerol-d₈ (verde). Los espectros RMN-¹H glicerol y 1,2-PDO han sido restados de la muestra de reacción.

Tabla 7.2. Desplazamiento químico y asignación estructural de las señales RMN-¹H obtenidas en el espectro sustracción de la muestra de reacción con glicerol-d8.

| Señales RMN- ¹ H | | | | | |
|-----------------------------|---|---|------------------------|---|------------------|
| No. | Desplazamiento químico (ppm) | Producto hidrogenado | Intermedio hidrogenado | | |
| | | Estructura | Estructura | Nombre | |
| 1 _B | 3,67 (m) | $\begin{array}{c} \text{DO} \quad \text{ODOD} \\ \quad \quad \\ \text{D} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{D} \\ \quad \quad \\ \text{D} \quad \text{H}_b \quad \text{D} \end{array}$ | ← | $\begin{array}{c} \text{DO} \quad \text{O} \quad \text{OD} \\ \quad \quad \\ \text{D} - \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{D} \\ \quad \quad \\ \text{D} \quad \text{D} \quad \text{D} \end{array}$ | Dihidroxiacetona |
| 1 _A | 3,53 (m) | $\begin{array}{c} \text{DO} \quad \text{ODOD} \\ \quad \quad \\ \text{D} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{D} \\ \quad \quad \\ \text{H}_a \quad \text{D} \quad \text{D} \end{array}$ | ↙ ↘ | Gliceraldehído | |
| 1 _{A'} | 3,44 (m) | $\begin{array}{c} \text{DO} \quad \text{ODOD} \\ \quad \quad \\ \text{H}_{a'} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{D} \\ \quad \quad \\ \text{D} \quad \text{D} \quad \text{D} \end{array}$ | ↙ ↘ | | |
| 6 _A | 3,42 (m) | $\begin{array}{c} \text{DO} \quad \text{ODD} \\ \quad \quad \\ \text{D} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{D} \\ \quad \quad \\ \text{H}_a \quad \text{D} \quad \text{D} \end{array}$ | ↙ ↘ | 1,2-aldol | |
| 6 _{A'} | 3,32 (m) | $\begin{array}{c} \text{DO} \quad \text{ODD} \\ \quad \quad \\ \text{H}_{a'} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{D} \\ \quad \quad \\ \text{D} \quad \text{D} \quad \text{D} \end{array}$ | ↙ ↘ | | |
| 6 _{AB} | H _b : 3,76 (dm, 7,6Hz) H _c : 1,01 (dq, 7,6Hz, 1,5Hz) | $\begin{array}{c} \text{DO} \quad \text{ODD} \\ \quad \quad \\ \text{D} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{D} \\ \quad \quad \\ \text{D} \quad \text{H}_b \quad \text{H}_c \end{array}$ | ← | 2,3-enol | |

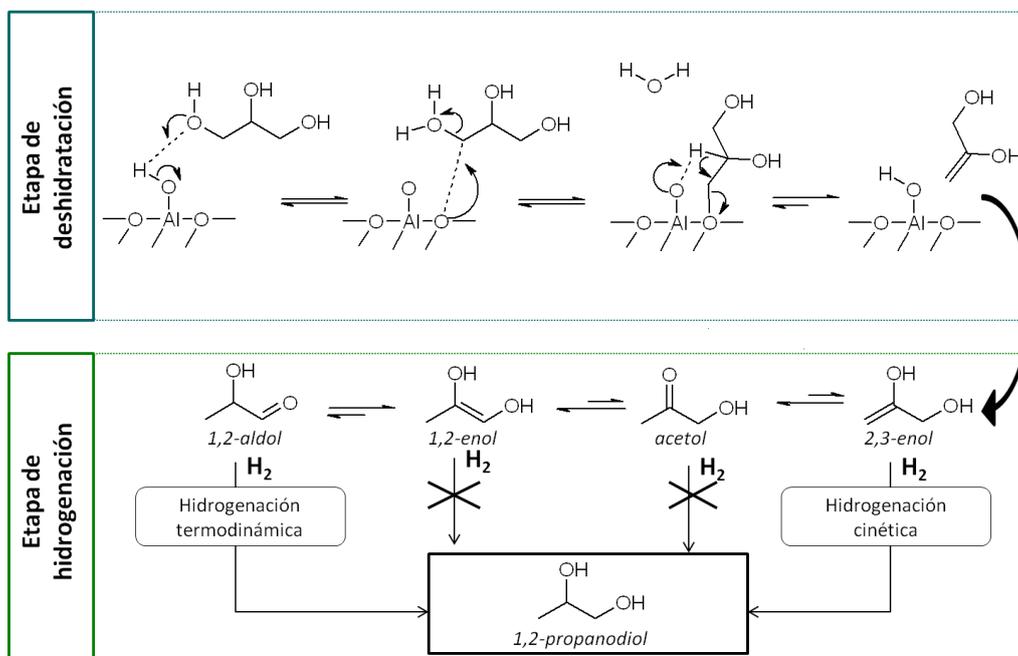
La relación de áreas integrada entre las señales correspondientes a 1,2-PDO procedente de la hidrogenación de 2,3-enol y 1,2-PDO procedente de la hidrogenación de 1,2-aldol fue 3:2 lo que indica que la hidrogenación de la especie 2,3-enol fue la ruta preferente, aunque no única, para la formación del producto de reacción. El resultado de los espectros RMN-¹H más sorprendente fue la ausencia de señales protónicas de 1,2-PDO procedentes de la hidrogenación de la especie 1,2-enol si consideramos la elevada estabilización determinada mediante espectroscopia DRIFT.

Del mismo modo tampoco se encontraron señales protónicas de 1,2-PDO debidas a la hidrogenación propia del grupo carbonilo en la molécula de acetol. No obstante, consideramos que la especie 1,2-enol podría estar relacionada con la elevada selectividad mostrada por el catalizador 10CuAl-c-r cuando es empleado en la reacción de hidrogenolisis de glicerol.

7.7. Propuesta de mecanismo para la reacción de hidrogenolisis de glicerol con el sistema Cu/Al₂O₃

Como hemos visto anteriormente a partir de los datos bibliográficos la mayoría de los autores admiten un mecanismo en dos etapas para la reacción de hidrogenolisis de glicerol que consiste en una etapa de deshidratación de glicerol (que es considerada la etapa limitante de la reacción) y, posteriormente, una etapa de hidrogenación para formar 1,2-PDO. A partir de los nuestros resultados de conversión mediante el empleo de glicerol-d8 el efecto cinético isotópico determinado fue de segundo orden lo que implica que ningún enlace D-C ni D-O de la molécula de glicerol-d8 fue destruido durante la etapa limitante. Este resultado nos invita a sugerir que el glicerol adsorbido sobre el catalizador pierde un grupo OH primario en forma de agua debido a la interacción con los centros ácidos Brønsted del catalizador 10CuAl-c-r y al ataque simultáneo de un oxígeno de red procedente de la alúmina empleada como soporte dando lugar a un nuevo enlace C₁-O_{red} (ver Figura 7.10.). Este ruta de deshidratación de glicerol propuesta anteriormente por Limtrakul *et al.*(2) mediante el empleo de zeolitas mostró tener una energía de activación de 42,3 kcal·mol⁻¹. A continuación, la especie de glicerol asociada a la red del catalizador 10CuAl-c-r pierde un protón del carbono 2 regenerando la forma de los centros ácidos Brønsted y dando lugar a la especie 2,3-enol de acetol. Según los datos mostrados por Limtrakul *et al.* este proceso tiene una energía de activación de 26,8 kcal·mol⁻¹ confirmando que la deshidratación de glicerol es la etapa limitante de reacción.

Figura 7.10. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de hidrogenolisis de glicerol mediante el empleo del catalizador 10CuAl-c-r.



Considerando los resultados espectroscópicos DRIFT anteriores se determinó que la molécula de acetol se adsorbe sobre los catalizadores 10CuAl-c y 10CuAl-c-r formando distintos isómeros que proceden de su equilibrio tautomérico. La hidrogenación de cualquiera de ellos podría conducir a la formación de 1,2-PDO. No obstante a partir de los espectros RMN-¹H comprobamos que únicamente dos de ellos, 2,3-enol y 1,2-aldol, son hidrogenados en las condiciones de reacción ensayadas sobre el catalizador 10CuAl-c-r. Si observamos la etapa de deshidratación de glicerol propuesta en el Figura 7.10. se puede ver que la formación de la especie 2,3-enol es inmediata. Sin embargo, la especie 1,2-aldol se obtiene a través de un equilibrio tautomérico que compromete la formación de los isómeros acetol y 1,2-enol, los cuales no son hidrogenados. Así, tanto la formación de la especie 1,2-aldol como su posterior hidrogenación dependerán de la estabilidad de la especie acetol y 1,2-enol en la superficie del catalizador 10CuAl-c-r. Podemos considerar que la obtención de 1,2-

PDO a través de la especie 1,2-aldol es una hidrogenación termodinámica, mientras que la obtención a partir de 2,3-enol es una hidrogenación cinética (3). De este modo, sugerimos que la elevada selectividad hacia la formación de 1,2-PDO mostrada por el catalizador 10CuAl-c-r se debe a la capacidad de las partículas metálicas de cobre para estabilizar las especies 2,3-enol y 1,2-enol, a través de una interacción con el doble enlace C=C.

7.8. Conclusiones

A partir del estudio realizado acerca del mecanismo de reacción en la hidrogenolisis de glicerol se puede concluir que la **adsorción de acetol** como intermedio de reacción en la hidrogenolisis de glicerol sobre las especies metálicas de cobre, Cu^0 , presentes en el catalizador 10CuAl-c-r conduce a la formación de distintos **isómeros de tipo enol** a través de su equilibrio tautomérico que son estabilizados en la superficie. La estabilización de estos isómeros fue considerada determinante en el comportamiento selectivo hacia la formación de 1,2-PDO mostrado por dicho catalizador en la reacción de hidrogenolisis de glicerol. El análisis por RMN- ^1H de los productos de reacción utilizando glicerol deuterado, junto con los resultados obtenidos por espectroscopia DRIFT, permitieron proponer un **mecanismo de reacción** para la hidrogenolisis de glicerol a 1,2-PDO utilizando el sistema catalítico $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que consta de dos etapas: (i) deshidratación de glicerol debido a la interacción simultánea de ésta con los centros ácidos de tipo Brønsted y los oxígenos de red de la alúmina; (ii) hidrogenación de las especies **2,3-enol (hidrogenación cinética)** o hidrogenación de **1,2-aldol (hidrogenación termodinámica)**, dando lugar a la formación de 1,2-PDO. Por otro lado, la adsorción de acetol sobre las especies de cobre total o parcialmente oxidadas presentes en los catalizadores 10CuAl-c y 10CuAl-c-r provoca la reducción de éstas incrementando la población de especies metálicas de cobre y dando lugar a la formación de ácido láctico que es quimisorbido en la superficie catalítica en forma de lactato.

7.9. Bibliografía

1. M. A. Dasari, P. P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, *Applied Catalysis A: General* 281, 225 (2005).
2. K. Kongpatpanich, T. Nanok, B. Boekfa, M. Probst, J. Limtrakul, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 6462 (2011).
3. D. Coll, F. Delbecq, Y. Aray, P. Sautet, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 1448 (2011).
4. S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Applied Catalysis A: General* 347, 186 (2008).
5. V. Mohaček-Grošev, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61, 477 (2005).
6. A. Sharma, I. Reva, R. Fausto, *Journal of Physical Chemistry A* 112, 5935 (2008).
7. V. A. Yaylayan, S. Harty-Majors, A. A. Ismail, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 2335 (1999).
8. R. Kakkar, P. N. Kapoor, K. J. Klabunde, *Journal of Physical Chemistry B* 110, 25941 (2006).
9. J. F. Sanz, J. Oviedo, A. Marquez, J. A. Odriozola, M. Montes, *Angewandte Chemie - International Edition* 38, 506 (1999).
10. E. Broclawik, P. Rejmak, P. Kozyra, J. Datka, *Catalysis Today* 114, 162 (2006).
11. A. M. Turek, I. E. Wachs, E. DeCanio, *Journal of Physical Chemistry* 96, 5000 (1992).
12. W. B. Clark, *The Journal of the American Chemical Society* 40, 1759 (1918).
13. F. Zerban, *Journal of the American Chemical Society* 30, 1456 (1908).
14. O. Varela. (2003), vol. 58, pp. 307-369.
15. D. Roy, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, *ACS Catalysis* 1, 548 (2011).
16. T. Yamanaka, K. Tanabe, *Journal of Physical Chemistry* 79, 2409 (1975).
17. M. T. Hernández, M. González, *Journal of the European Ceramic Society* 22, 2861 (2002).
18. M. Akiyama, S. Sato, R. Takahashi, K. Inui, M. Yokota, *Applied Catalysis A: General* 371, 60 (2009).
19. Z. Zhou, X. Li, T. Zeng, W. Hong, Z. Cheng, W. Yuan, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 18, 384 (2010).

Capítulo 8

Conclusiones

En la presente Tesis se ha realizado un amplio estudio sobre sistemas catalíticos soportados de cobre en alúmina en la reacción en fase líquida de hidrogenolisis de glicerol para obtener 1,2-propanodiol. Se ha procedido a la preparación, activación y caracterización de dichos catalizadores mediante el empleo de distintas técnicas, y cuando ha sido posible la correlación estructura-actividad ha sido establecida. Se ha mejorado su comportamiento catalítico con el empleo de óxido de cerio como promotor. Además, se ha prestado especial atención a la identificación de los intermedios de reacción y como estos se estabilizan en función de las especies de cobre presentes en la superficie del catalizador. Una propuesta de mecanismo de reacción para estos sistemas catalíticos ha sido realizada. Aunque en cada capítulo se han presentado las conclusiones del mismo, a continuación se recopilan de manera agrupada las **conclusiones generales deducidas de los resultados de la presente memoria**, que son las siguientes:

El **contenido de cobre en los catalizadores de Cu/ γ -Al₂O₃** ha mostrado un importante efecto tanto en la conversión de glicerol como en la selectividad a 1,2-PDO. A partir de los datos de las medidas de actividad y caracterización se han establecido las siguientes conclusiones:

1. La **conversión de glicerol** no parece estar asociada exclusivamente a la acidez superficial, responsable según el mecanismo deshidratación-hidrogenación más ampliamente aceptado en medio o con catalizadores ácidos. En este estudio se ha deducido que la conversión de glicerol debe estar asociada también a la **dispersión de las especies de cobre** en la alúmina soporte. Así la conversión crece con el contenido de cobre hasta la muestra con un 10 % en peso de cobre para alcanzar un valor prácticamente constante a mayores concentraciones de cobre, sugiriendo que a esos valores se alcanza la monocapa experimental.
2. En relación con la **selectividad a 1,2-PDO** se puede confirmar que está asociada principalmente a la **presencia de especies Cu⁰ en la superficie**, alcanzando un máximo en la muestra de 10 % en peso de Cu, para contenidos superiores la selectividad a los productos de interés cae moderadamente.

Los distintos **protocolos de activación** a los que se ha sometido el mejor **precursor catalítico del sistema Cu/ γ -Al₂O₃**, 10 % de peso de cobre, tienen gran impacto en su comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenolisis de glicerol. Esto es debido a la diferente dispersión y enriquecimiento superficial de las especies de cobre (Cu²⁺, Cu⁺, Cu⁰) generadas durante los diferentes procesos de activación aplicados. En relación con los resultados obtenidos se puede concluir que:

3. La conversión catalítica de glicerol en la reacción de hidrogenolisis en estos sistemas catalíticos depende de la cantidad de centros ácidos superficiales y, en mayor medida, de la presencia de especies de cobre. Las **especies de cobre participan de la conversión de glicerol**, donde las especies de cobre parcialmente reducido (Cu⁺) mejoran los valores de conversión del glicerol. Por el contrario las especies Cu²⁺ presentes en los catalizadores calcinados son menos activas, a pesar de que la dispersión es mayor (datos de XPS) para estas muestras. La **actividad intrínseca de los diferentes catalizadores sigue la secuencia: reoxidado (mayor proporción especies Cu⁺) > reducido (mayor proporción de Cu⁰) > calcinado (Cu²⁺)**.
4. Además **las especies de cobre son principalmente las responsables**, y en concreto su estado de oxidación, **de los valores de selectividad a 1,2-PDO** observados para estos sistemas catalíticos de Cu/ γ -Al₂O₃. Existe una fuerte dependencia de la relación atómica Cu⁰/Cu⁺, pero también de la concentración superficial de ambas especies (Cu⁰ y Cu⁺), valores más elevados para estos dos parámetros proporcionan mejor comportamiento catalítico. Estos resultados confirman que **las especies Cu⁰ son las más selectivas**.
5. De acuerdo con anteriores afirmaciones, el protocolo de activación que conduce a **la muestra 10CuAl-c-r presentó el mejor comportamiento catalítico** en la reacción de hidrogenolisis de glicerol alcanzando un rendimiento a 1,2-PDO del 10,2 % bajo las condiciones moderadas de reacción empleadas en este trabajo.

A la vista de los resultados obtenidos en los catalizadores de Cu/ γ -Al₂O₃ se ha propuesto la incorporación de **óxido de cerio** como promotor. El propósito era mejorar el comportamiento catalítico, y más en concreto la conversión de glicerol, donde queda un amplio margen, manteniendo o mejorando incluso la selectividad a 1,2-PDO bajo las mismas condiciones de reacción. Las conclusiones que pueden extraerse del estudio del **sistema catalítico ternario Cu/CeO₂/ γ -Al₂O₃** en la reacción de hidrogenolisis de glicerol son:

6. La **incorporación de CeO₂ a los catalizadores de Cu/Al₂O₃** ha mostrado tener consecuencias importantes en su comportamiento catalítico cuando son empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol. La comparación realizada con los catalizadores Cu/Al₂O₃ permite determinar que **el rendimiento catalítico prácticamente se duplica** cuando se incorpora CeO₂.
7. Si comparamos los resultados del contenido de cobre sobre el soporte CeAl con respecto al soporte alúmina (Capítulo 4) concluimos que necesitamos menos carga de cobre en el primer soporte para obtener los mismos resultados en cuanto a rendimiento a 1,2-PDO a pesar de que se alcance en ambos sistemas un máximo de dispersión para la muestra nominal de 10 % de cobre. Estos resultados junto con los de la serie donde se incrementa la cantidad de cerio permiten concluir que **el incremento de la conversión de glicerol mostrada por estos catalizadores se debe, principalmente, a la mayor dispersión de las partículas de cobre cuando se incorpora CeO₂** (en cantidades no superiores al 5% en peso).
8. La **selectividad a 1,2-PDO**, y por lo tanto el rendimiento a este producto, es **incrementado con la mayor dispersión y proporción de especies de cobre metálico**. Las **especies de Ce³⁺** son responsables de la mejora de las propiedades catalíticas descritas ya que **estabilizan la formación de las especies de cobre metálico en el catalizador activado**.

Finalmente se ha llevado a cabo un estudio más académico con objeto de explicar la elevada selectividad que presentan estos sistemas catalíticos 1,2-PDO. Se trata de identificar los **intermedios del mecanismo de reacción** y cómo evolucionan con las diferentes especies de cobre en la superficie del catalizador. Para este estudio se ha seleccionado el catalizador **10CuAl-c-r**, y se han usado la espectroscopia DRIFT y el análisis de los productos de reacción por RMN-¹H tras la hidrogenolisis de glicerol deuterado (estudio isotópico con glicerol-d8). La información más relevante extraída de este estudio se resume a continuación:

9. La **adsorción de acetol** como intermedio de reacción en la hidrogenolisis de glicerol sobre las partículas metálicas de cobre presentes en el catalizador 10CuAl-c-r conduce a la formación de distintos **isómeros de tipo enol a través de su equilibrio tautomérico que son estabilizados en la superficie**. La estabilización de estas especies fue considerada determinante en el comportamiento selectivo hacia la formación de 1,2-PDO mostrado por dicho catalizador en la reacción de hidrogenolisis de glicerol.

10. La **adsorción de acetol sobre las especies de cobre total o parcialmente oxidadas** presentes en los catalizadores 10CuAl-c y 10CuAl-c-r provoca la reducción de éstas incrementando la población de especies metálicas de cobre y **dando lugar a la formación de ácido láctico que es quimisorbido sobre el catalizador en forma de lactato**.

11. El **mecanismo propuesto para la reacción de la hidrogenolisis de glicerol** para dar 1,2-PDO en estos sistemas catalíticos y bajo nuestras condiciones de reacción consta de dos etapas: (i) **deshidratación de glicerol** debido a la interacción simultánea de ésta con los centros ácidos de tipo Brønsted; (ii) **hidrogenación de las especies 2,3-enol (hidrogenación cinética) o 1,2-aldol (hidrogenación termodinámica), dando lugar a la formación de 1,2-PDO**.

Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod



Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol with Cu/ γ -Al₂O₃: Effect of the activation process

F. Vila, M. López Granados, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, R. Mariscal*

Group of Sustainable Energy and Chemistry (EQS), Institute of Catalysis and Petrochemistry (ICP-CSIC), C/Marie Curie 2, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 15 July 2011
Received in revised form 11 October 2011
Accepted 24 October 2011
Available online xxx

Keywords:
Glycerol
Hydrogenolysis
Pretreatment
DRIFT-CO
Cu species

ABSTRACT

We have used Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts submitted to different activation protocols (calcination, reduction in H₂/Ar, and reoxidation in N₂O/N₂) in order to investigate the role of the different copper surface species and acid properties in glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol (1,2-PDO) under mild reaction conditions (493 K, 2.4 MPa H₂). The activated catalysts have been characterized by temperature-programmed reduction (TPR), temperature-programmed desorption of NH₃ (TPD-NH₃), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy of adsorbed CO (DRIFT-CO). The significant different catalytic performance obtained with the Cu/ γ -Al₂O₃ solids is not integrally related to their acid properties, surface Cu species also participate in the glycerol conversion. Partially reduced copper species (Cu⁺) promotes glycerol conversion rates. Activated catalysts follow the sequence: reoxidation > reduction > calcination, when glycerol conversion is compared. Moreover, Cu species are mostly responsible for the observed 1,2-PDO selectivity values. It is strongly dependent on the Cu⁰/Cu⁺ atomic ratio and on the surface concentration of both Cu⁰ and Cu⁺ species. Accordingly, 10CuAl-c-r catalyst showed the best behavior in glycerol hydrogenolysis to 1,2-PDO.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Biodiesel production via transesterification reactions has experienced a rapid increase worldwide in the last years because of its attractiveness to replace petroleum-derived diesel fuel. Glycerol is inevitably formed as a by-product in the transesterification process; roughly, 1 kg of crude glycerol is generated for each 9 kg of biodiesel prepared. Consequently, glycerol is currently a highly available low cost building block with high potential to prepare other chemical with high added value. Among the different alternatives, glycerol hydrogenolysis to propanediols by heterogeneous catalysis is a relevant and attractive valorization route [1–3]. Cu-based catalysts, either as bulk [4–8] or supported [9–12] materials, have shown excellent catalytic properties for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol (1,2-PDO). Nonetheless, supported Cu-based catalysts are preferred because these solids have been reported to show a higher availability of the active components to the reactant molecules, as well as higher selectivity values to 1,2-PDO [13,14].

On the other hand, much better catalytic behaviors in glycerol hydrogenolysis have been described when the Cu-based systems are previously submitted to a reduction step. Thus, in the case of

bulk Cu–ZnO catalysts, the reduction step leads to relatively small Cu and ZnO particles, which favor glycerol conversion and 1,2-PDO selectivity values [6,7]. Previous reports have also investigated the effect of reduction temperature in H₂ of Cu/Al₂O₃ systems and found a maximum in glycerol conversion when this pretreatment step was performed at 573 K [13].

However, more detailed and complete investigations about the influence of the activation process (not only temperature, but the composition of the pretreatment mixture) on the Cu chemical state are lacking in the literature. The use of different oxidizing or reducing agents during the pretreatment of Cu catalysts may lead to Cu species of different chemical nature (Cu⁰, Cu⁺, or Cu²⁺); the role of these different species on glycerol hydrogenolysis remain still unclear and mostly unexplored. Therefore, our goal here is to investigate and determine the influence of different Cu/Al₂O₃ pretreatment protocols on its catalytic performance for glycerol hydrogenolysis to 1,2-PDO in relation to the formation of different Cu species with different oxidation state.

2. Experimental

2.1. Preparation and pretreatments of Cu/Al₂O₃ catalysts

Cu/Al₂O₃ precursor (10 wt.% Cu, denoted here as 10CuAl) was prepared by incipient wetness impregnation of γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar, 220 m² g⁻¹) with a Cu(NO₃)₂·6H₂O (Sigma–Aldrich) solution. The

* Corresponding author. Tel.: +34 91 5854938; fax: +34 91 5854760.
E-mail address: r.mariscal@icp.csic.es (R. Mariscal).

Artículos enviados o en preparación

- 1) “*Determination of intermediate species involved in the reaction mechanism of glycerol hydrogenolysis by spectroscopic techniques*”. F. Vila, M. López Granados, R. Mariscal; enviada a JACS (2012).

- 2) “*Promoter effect of CeO₂ in glycerol hydrogenolysis with Cu/CeO₂-Al₂O₃ catalysts*”, F. Vila, M. López Granados, M. Ojeda, R. Mariscal; enviada a Journal of Catalysis (2012).

- 3) “*Effect of copper loading on glycerol hydrogenolysis by using Cu/Al₂O₃ under mild conditions*”, F.Vila, M. López Granados, M. Ojeda, J. L. G. Fierro, R. Mariscal; en preparación.

Breve Curriculum Vitae

Francisco Manuel Vila Ortiz nació en 1982 en Madrid. En 2008 se licenció en *Ciencias Químicas* por la Universidad Autónoma de Madrid. Ese mismo año fue contratado con cargo a proyecto en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica lo que le permitió iniciar su carrera investigadora bajo la dirección del Dr. D. Rafael Mariscal López, dentro del grupo de investigación liderado por el Prof. Dr. D. José Luis García Fierro. Es coautor de 8 publicaciones científicas, 5 de ellas publicadas en revistas SCI y otras tres de ellas en preparación o enviadas para su aceptación. Ha participado en 7 congresos con un total de 9 comunicaciones, 5 internacionales (5 comunicaciones) y 2 nacionales (4 comunicaciones). Durante su estancia en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica ha participado en 7 Proyectos de Investigación. Durante tres años consecutivos ha impartido clases prácticas de espectrometría de masas dentro del curso “Técnicas de caracterización para el estudio de materiales” perteneciente al gabinete de formación del CSIC. En Junio de 2012 tiene prevista su incorporación con contrato en el grupo del Prof. Dr. Mr. James A. Dumesic en la Universidad de Madison-Wisconsin.