



Facultad de Ciencias

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y  
Mineralogía

*“Catalizadores ácidos basados en  $Nb_2O_5$  para procesos  
sostenibles en biorrefinerías: producción de biodiésel,  
acroleína y furfural”*

**TESIS DOCTORAL**

Cristina García Sancho

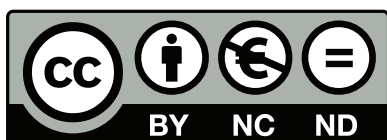
MÁLAGA, 2014



**Publicaciones y  
Divulgación Científica**

AUTOR: Cristina García Sancho

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está sujeta a una licencia Creative Commons:

Reconocimiento - No comercial - SinObraDerivada (cc-by-nc-nd):

[Http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es)

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): [riuma.uma.es](http://riuma.uma.es)

**CATALIZADORES ÁCIDOS BASADOS EN Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PARA PROCESOS  
SOSTENIBLES EN BIORREFINERÍAS: PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL,  
ACROLEÍNA Y FURFURAL**

MEMORIA presentada por la Ingeniera Química D<sup>a</sup> Cristina García Sancho  
para aspirar al grado de Doctora en Ciencias, Sección de Químicas, con la  
mención de “**Doctorado Internacional**”

Fdo.: Cristina García Sancho

Los Directores,

Fdo.:

Dr. D. Pedro J. Maireles Torres  
Catedrático de Química Inorgánica

Fdo.:

Dr. D<sup>a</sup> Josefa M<sup>a</sup> Mérida Robles  
Prof. Titular de Química Inorgánica

Fdo.:

Dr. D. Ramón Moreno Tost  
Investigador Doctor de Química Inorgánica



D. PEDRO J. MAIRELES TORRES, Catedrático de Química Inorgánica, D<sup>a</sup> JOSEFA M<sup>a</sup> MÉRIDA ROBLES, Profesora Titular de Química Inorgánica, y D. RAMÓN MORENO TOST, Investigador Doctor de Química Inorgánica, todos pertenecientes al Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga, certifican:

Que la presente memoria realizada por D<sup>a</sup> Cristina García Sancho, titulada: “Catalizadores ácidos basados en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para procesos sostenibles en biorrefinerías: producción de biodiésel, acroleína y furfural”, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga, Unidad Asociada al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC. Este trabajo reúne, a nuestro juicio, contenido científico suficiente y las condiciones necesarias para ser presentado y defendido ante el tribunal correspondiente para optar al Grado de Doctora.

Málaga a 10 de Junio de 2014

Fdo.:

Dr. D. Pedro J. Maireles Torres  
Catedrático de Química Inorgánica

Fdo.:

Dr. D<sup>a</sup> Josefa M<sup>a</sup> Mérida Robles  
Prof. Titular de Química Inorgánica

Fdo.:

Dr. D. Ramón Moreno Tost  
Investigador Doctor de Química Inorgánica



D. PEDRO JESÚS MAIRELES TORRES, Catedrático de Química Inorgánica y Director del Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

Informa:

Que la presente memoria realizada por D<sup>a</sup> Cristina García Sancho, titulada: “Catalizadores ácidos basados en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para procesos sostenibles en biorrefinerías: biodiésel, acroleína y furfural”, ha sido realizada bajo mi dirección y la de la Profesora Titular D<sup>a</sup> Josefa M<sup>a</sup> Mérida Robles y el Investigador Doctor D. Ramón Moreno Tost, en el Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga, Unidad Asociada al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC. Este trabajo constituye la Memoria de Tesis Doctoral de la interesada, cuya presentación autorizo en Málaga a 10 de Junio de 2014.

Fdo.: D. Pedro Jesús Maireles Torres.





## AGRADECIMIENTOS

Tras varios años de trabajo, esfuerzo, ilusión, constancia, llenos de buenos y malos momentos, esta etapa torna a su fin. Si algo he aprendido, es que una actitud positiva es fundamental (aunque a veces se me olvide y alguien tenga que recordármelo). Muchas personas me han ayudado en el transcurso de este camino y no puedo terminar este período sin darles las gracias a todos ellos.

En primer lugar, quiero dar las gracias al Ministerio de Economía y Competitividad (proyectos de investigación ENE2009-12743-C04-03 y CTQ2012-38204-C03-02), la Junta de Andalucía (proyecto de excelencia P09-FQM-5070) y los fondos FEDER, por la financiación, sin la que no habría sido posible realizar este trabajo.

A continuación, quiero agradecerles a mis directores de tesis el Catedrático Pedro J. Maire'les Torres, la Profesora Josefa M<sup>a</sup>. Mérida Robles y el Investigador Dr. Ramón Moreno Tost toda su ayuda y dedicación durante estos años. A Pedro J. Maireles Torres probablemente tenga mil cosas que agradecerle. En primer lugar, haber confiado en mí para la realización de este trabajo; pero sobre todo, quiero agradecerle todo lo que me ha enseñado durante este tiempo y no me refiero sólo a nivel científico que ha sido bastante, sino a ser un buen ejemplo como director y, lo que es más importante, como persona, ya que conozco poca gente con los mismos valores. A Josefa M<sup>a</sup>. Mérida Robles quiero darle las gracias por su amabilidad en todo momento y por su orientación en la realización del presente trabajo. A D. Ramón Moreno Tost quisiera agradecerle todo lo que me ha enseñado en el laboratorio y a la paciencia que siempre ha mostrado conmigo.

Quiero agradecer al Catedrático D. Antonio Jiménez López su confianza en mí al concederme la beca para realizar la tesis doctoral.

Me gustaría agradecer al Profesor D. José Santamaría González todo el apoyo que me ha dado durante este tiempo. Porque me ha visto reír, pero también me ha visto llorar desesperada, y siempre ha sabido transmitirme la ilusión que necesitaba para seguir peleando. Muchísimas gracias por tu confianza y, sobre todo, por motivarme en cada experimento esperando a que salga el pico correspondiente en el cromatograma con la mayor de las ilusiones, aunque a veces tenga que explotar alguna campana un minuto después de que saquemos la cabeza. Es la emoción que tiene la ciencia y tú has sabido siempre transmitírmela.

Quisiera agradecer también al resto de profesores del departamento toda su colaboración y amabilidad. En particular, dar las gracias a D. Enrique Rodríguez Castellón por ayudarme aquel día que me vió llorando y que estaba sin proyecto fin de carrera, porque a partir de ese día, mi vida cambió por completo. A D. Aurelio Cabeza Díaz por no perder nunca las buenas formas y la sonrisa, y muchas gracias Aurelio por las figuras. A D. Enrique Ramírez Losilla por su buen humor y por los ratos divertidos que nos hace pasar y, sobre todo, por preocuparte siempre por mí, incluso cuando estaba fuera que es cuando más se agradece.

Quisiera dar las gracias a los profesores que me han permitido realizar las distintas estancias y su inestimable ayuda en las diversas investigaciones, como son D. Manuel López Granados, D. Franck Dumeignil, D. Benjamin Katryniok, D. Pedro Luis Arias y D<sup>a</sup> M<sup>a</sup>. Belén Güemez.

A D. Antonio Jiménez Morales tengo que agradecerle también muchas cosas, porque me ha ayudado en muchos aspectos siempre que lo he necesitado. Sé que tienes un gran corazón y espero que te recuperes pronto del todo y que vuelvas lo más pronto posible. A D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup>. Cresencia Mota Ariza por no perder nunca la sonrisa y ayudarme siempre que ha sido necesario.

Quiero agradecer a todos los técnicos del SCAI su eficiencia en las medidas realizadas. Tampoco puedo olvidarme del servicio de limpieza y mantenimiento, principalmente de Ana, por alegrarnos todos los días con su sonrisa y sus “temazos” y por sus estupendos bizcochos.

A mi familia de catalisis (Juan, Enrique, Álvaro, Juanmi y Ana) que me han hecho venir cada día con ganas porque hemos pasado juntos grandes momentos y por apoyarme en los momentos no tan buenos, porque eso es lo que hacen las familias y lo habéis demostrado con creces. A Ana Arango, porque para mí sigues siendo de catalisis, aunque a veces estés en tierra de nadie; gracias por nuestras charlas, por preocuparte por mí y por ser una amiga, porque aunque somos muy distintas, sabes comprenderme. A Juanmi, por ser mi amigo desde hace muchos años y seguir demostrándomelo día a día, porque si me ves caer, vienes corriendo a levantarme y eso lo hacen los grandes amigos, gracias. A Álvaro Romero Pérez, “er guate”, porque aunque te hayas vuelto a tu país, no hay día que no mire a tu mesa con nostalgia esperando verte con tus gafas de sol y un guante delante del portátil y riéndonos como siempre hacíamos; te extraño mucho guate. A Enrique, “mi hijito” o “el pollo”, no puedo describir con palabras lo que significas para mí; eres posiblemente la persona más noble que conozco y sabes que te quiero un montón. Por catalisis pasan muchos compañeros y quiero darles las gracias a todos ellos, en especial a Sandra porque tiene un corazón enorme. Quiero dar las gracias también a Toñi por como siempre se ha portado conmigo y por todas las cosas que aprendí de ella en el proyecto fin de carrera. A los compañeros que han estado este curso (Rosana, Alejandro, Emelie, Elisa, Juan, Fran y Esther), agradecerles su simpatía día a día y las risas que nos pegamos, sobre todo con el relato de Fran.

Al resto de compañeros del departamento por los buenos ratos que pasamos y por ayudarme cuando lo he necesitado: Marta, Ana, Rosario,

Montse, Mercedes, Maria José, Lucía, Nacho... Y Gema no me olvido de ti, porque un sol como tú se merece que le dé las gracias aparte, porque eres una gran amiga y me has ayudado un montón, mil gracias. Asimismo, quiero dar las gracias a todos los compañeros que me ayudaron durante las estancias, en especial a Irantzu e Iker.

A mis grandes compañeros de la carrera: Mari Carmen, Ana, Dani y el Plasti, porque echo de menos las risas y los buenos momentos. ¡Qué grandes sois! Mari Carmen, te echo mucho de menos, es una pena vernos tan poquito. Y Ana, un millón de gracias por todo, por acogerme en tu casa en Madrid y por estar ahí todo este tiempo, que aunque ahora estas muy lejos, te sigo sintiendo bien cerca; recuerda: CVs grapados.

A mis amigas Estrella, Lola, Lidia, Lourdes, Marta, Virginia y Marina, porque las quiero como a hermanas, porque si todo el mundo tuviese amigas como vosotras, valorarían tanto como yo la amistad. Y gracias a ti Quique, porque sé que estás ahí y eres un gran amigo. Gabri, gracias por ser como eres, porque aunque sienta que es el peor día de mi vida, tú consigues que me ría.

A mis hermanos (Laura, Esperanza y Jose), a mi tita Paqui, a mi madre Ángela y a mi padre José Luis, por estar siempre conmigo, por apoyarme y comprenderme, porque hemos pasado algunos momentillos no muy buenos, pero lo importante es que seguimos todos juntos y esas cosas ya quedaron atrás. No seremos la típica familia, pero sois mi familia y os quiero mucho.

Y a ti Juan, gracias, gracias y gracias. No puedo decir otra cosa. Gracias por estar ahí conmigo día a día, por ser mi bastón, por darme tu cariño y cuidarme siempre. Desde luego, si haber entrado al departamento merece la pena por algo, es por haberte conocido y por haber despertado en mí todo lo que siento.

A los que siempre han estado a mi lado

*“Don't count the days, make the days count”*

Muhammad Ali



## ÍNDICE

<b>0. SUMMARY</b>	1
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	23
<b>1.1. Aspectos fundamentales sobre las biorrefinerías</b>	25
1.1.1. Contexto energético actual	25
1.1.2. La biomasa como fuente de energía renovable	26
1.1.3. Concepto de biorrefinería	27
1.1.4. Clasificación de las biorrefinerías	29
<b>1.2. La plataforma oleoquímica</b>	33
1.2.1. Aspectos generales sobre la plataforma oleoquímica: biodiésel y glicerol	33
1.2.2. Transesterificación de triglicéridos para la producción de biodiésel	42
1.2.3. Deshidratación de glicerol para la obtención de acroleína	62
<b>1.3. La plataforma de azúcares</b>	76
1.3.1. Aspectos generales sobre la plataforma de azúcares: furfural	76
1.3.2. Deshidratación de D-xilosa a furfural	81
<b>1.4. El óxido de niobio y su empleo como catalizador</b>	92
1.4.1. Aspectos generales sobre el óxido de niobio	92
<b>Referencias</b>	98
<b>2. OBJETIVOS</b>	111
<b>3. EXPERIMENTAL</b>	115
<b>3.1. Reactivos comerciales empleados</b>	117
<b>3.2. Preparación de soportes y catalizadores</b>	119
3.2.1. Materiales mesoporosos tipo MCM-41	119
3.2.2. Materiales mesoporosos tipo SBA-15	121
3.2.3. Óxido de niobio soportado	122
3.2.4. Tratamiento con ácido fosfórico de un catalizador basado	122

en óxido de niobio soportado	
3.2.5. Óxido de niobio mesoporoso	123
<b>3.3. Técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores</b>	<b>123</b>
3.3.1. Difracción de rayos X	124
3.3.2. Análisis químico de carbono, hidrógeno y nitrógeno	125
3.3.3. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico	125
3.3.4. Adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C	126
3.3.5. Microscopía electrónica de transmisión	127
3.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	128
3.3.7. Desorción térmica programada de amoníaco	129
3.3.8. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	130
3.3.9. Estudio de la adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	131
3.3.10. Espectroscopía Raman	133
3.3.11. Fluorescencia de rayos X	134
3.3.12. Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo	134
3.3.13. Análisis de gases emitidos mediante espectrometría de masas	135
<b>3.4. Descripción de las reacciones catalíticas y su análisis</b>	<b>136</b>
3.4.1. Transesterificación de triglicéridos para la producción de biodiésel	136
3.4.2. Deshidratación de glicerol a acroleína	138
3.4.3. Deshidratación de D-xilosa a furfural	141
<b>Referencias</b>	<b>145</b>
<b>4. PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL</b>	<b>147</b>
<b>4.1. Catalizadores basados en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre una sílice tipo MCM-41</b>	<b>149</b>
4.1.1. Difracción de rayos X	149



4.1.2. Adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C	152
4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión	155
4.1.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	156
4.1.5. Espectroscopía Raman	159
4.1.6. Desorción térmica programada de amoníaco	161
4.1.7. Estudio de la adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	163
4.1.8. Actividad catalítica	164
4.1.8.1. <i>Influencia del tiempo y la temperatura de reacción</i>	165
4.1.8.2. <i>Influencia del contenido en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y el método de síntesis</i>	167
4.1.8.3. <i>Influencia de la relación catalizador:aceite</i>	169
4.1.8.4. <i>Influencia de la acidez y del contenido en agua del aceite</i>	170
4.1.8.5. <i>Reutilización del catalizador</i>	172
4.1.9. Conclusiones	174
<b>Referencias</b>	176

## **5. DESHIDRATACIÓN DE GLICEROL A ACROLEÍNA** 177

### **5.1. Catalizadores basados en una sílice mesoporosa tipo MCM-41 dopada con circonio** 179

5.1.1. Difracción de rayos X	180
5.1.2. Adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C	181
5.1.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	183
5.1.4. Desorción térmica programada de amoníaco	184
5.1.5. Estudio de la adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	185
5.1.6. Actividad catalítica	188
5.1.6.1. <i>Influencia del contenido de circonio y evolución con el tiempo de reacción</i>	188
5.1.6.2. <i>Influencia de la temperatura de reacción</i>	194
5.1.6.3. <i>Caracterización de los catalizadores MCMZrX tras la reacción</i>	195

5.1.7. Conclusiones	200
<b>5.2. Catalizadores basados en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre una sílice mesoporosa SBA-15 dopada con circonio</b>	201
5.2.1. Difracción de rayos X	202
5.2.2. Adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C	204
5.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	207
5.2.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	212
5.2.5. Espectroscopía Raman	215
5.2.6. Desorción térmica programada de amoníaco	217
5.2.7. Estudio de la adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	220
5.2.8. Actividad catalítica	223
5.2.8.1. Comparación entre las sílices mesoporosas MCM-41 y SBA-15 dopadas con circonio	223
5.2.8.2. Influencia del contenido en Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y el tiempo de reacción	224
5.2.8.3. Influencia de la temperatura de reacción	227
5.2.8.4. Caracterización del catalizador tras la reacción	228
5.2.8.5. Estudio de reutilización del catalizador	230
5.2.8.6. Influencia del tratamiento del catalizador con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	231
5.2.9. Conclusiones	234
<b>Referencias</b>	236
<b>6. DESHIDRATACIÓN DE D-XILOSA A FURFURAL</b>	241
<b>6.1. Catalizadores basados en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre una sílice mesoporosa tipo MCM-41</b>	243
6.1.1. Actividad catalítica	243
6.1.1.1. Influencia del contenido en Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y de la cantidad de catalizador	244
6.1.1.2. Influencia del tiempo y la temperatura de reacción	246
6.1.1.3. Influencia de la adición de NaCl	250
6.1.1.4. Estudio de la estabilidad del catalizador y su reutilización	252

6.1.2. Conclusiones	256
<b>6.2. Caracterización físico-química y actividad catalítica del óxido de niobio mesoporoso</b>	257
6.2.1. Difracción de rayos X	257
6.2.2. Adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C	259
6.2.3. Microscopía electrónica de transmisión	262
6.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	263
6.2.5 Espectroscopía Raman	265
6.2.6. Desorción térmica programada de amoníaco	266
6.2.7. Actividad catalítica	267
6.2.7.1. <i>Influencia de la temperatura y del tiempo de reacción</i>	267
6.2.7.2. <i>Influencia de la carga de catalizador</i>	269
6.2.7.3. <i>Comparación con un óxido de niobio comercial</i>	270
6.2.7.4. <i>Estudio de la estabilidad y caracterización del catalizador usado</i>	272
6.2.8. Conclusiones	274
<b>6.3. Catalizadores basados en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> incorporado sobre diferentes soportes</b>	275
6.3.1. Difracción de rayos X	276
6.3.2. Adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C	279
6.3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	281
6.3.4. Espectroscopía Raman	284
6.3.5. Desorción térmica programada de amoníaco	285
6.3.6. Estudio de la adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	288
6.3.7. Actividad catalítica	289
6.3.7.1. <i>Influencia del soporte empleado y del uso del tolueno como co-disolvente</i>	289
6.3.7.2. <i>Influencia del contenido en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre el soporte SBA</i>	295
6.3.7.3. <i>Estudio del stripping de N<sub>2</sub> como agente de extracción del furfural</i>	297

6.3.7.4. <i>Caracterización de huminas y estudio de la estabilidad y regeneración de los catalizadores</i>	298
6.3.8. Conclusiones	301
<b>6.4. Comparación entre los catalizadores empleados para la deshidratación de D-xilosa a furfural</b>	303
<b>6.5. Conclusiones</b>	304
<b>Referencias</b>	306
<b>7. CONCLUSIONS</b>	309
<b>ANEXOS</b>	313
Lista de siglas	315
Índice de esquemas	317
Índice de figuras	319
Índice de tablas	325
<b>Publicaciones asociadas a la Tesis Doctoral</b>	327

## 0. Summary



Currently, fossil fuels are responsible for the most of the energy world consumption. However, due to the limited crude-oil reserves and their increasing prices along with environmental concerning, the focus has recently turned towards the utilization of renewable energy resources. In this sense, the use of biomass, as a renewable source of carbon for the production of biofuels and valuable chemicals, is a promising alternative and will lead to the development of biorefinery facilities. The biorefinery concept is analogous to the current petroleum refinery so that integrates biomass conversion processes and equipment to produce fuels, power, heat and value-added chemicals from biomass. The biorefineries can be classified according to the platforms, which are intermediates between feedstocks and final products. The main platforms are the following: biogas, syngas, hydrogen, C<sub>6</sub> sugars, C<sub>5</sub> sugars, lignin, pyrolysis liquid, oil, organic juice and electricity and heat. Oleochemical and sugars platforms will be studied in depth in the present PhD Thesis research work.

The oleochemical platform is considered as one of the most important to obtain biofuels and bioproducts. In this platform, *biodiesel* can be produced from transesterification of vegetable oils or animal fats with methanol. Biodiesel is rather similar to petroleum-derived diesel and is compatible with conventional diesel engines, so it can be blended with fossil-based diesel. Nowadays, biodiesel is commonly produced using homogeneous base catalysts, but these catalysts do not exhibit good results when the feedstock contains water and free fatty acids because they cause the soap formation and the separation step becomes difficult. In this case, it is more interesting the use of acid catalysts, although the experimental requirements are more severe than those involving basic ones. Moreover, heterogeneous acid catalysts are

preferred over homogeneous catalysts because they can be easily separated and therefore reused.

In addition, *glycerol* is the major by-product of biodiesel manufacturing process in such a way that, for every tonne of biodiesel around 0.1 tonne of crude glycerol is simultaneously produced. Due to the incessant increment of the worldwide production of biodiesel, large surpluses of glycerol have been generated causing a drop in its price. Hence, new uses of glycerol are required to improve the economic viability of this process. In this way, glycerol can be transformed into value-added products. In this context, catalytic dehydration of glycerol can yield *acrolein*, which is a versatile intermediate largely employed by the chemical industry. However, acid catalysis is needed to provide good control of the reaction and to obtain a significant acrolein yield.

On the other hand, the major components of plant-derived biomass are carbohydrates, being of great interest the development of efficient and green approaches to their valorization by transformation into high value-added products. Thus, sugar platform gives access to a great variety of important chemicals. Nowadays, *furfural* is regarded as one of the most outstanding building blocks, because of its large spectrum of industrial applications and its versatility as platform compound for the synthesis of a broad range of chemicals. Furfural is usually obtained from dehydration of D-xylose, which is derived from pentoses, present in hemicellulose, by acid hydrolysis. The traditional processes are based on a homogeneous acid-catalyzed reaction, which uses mineral acids such as sulphuric acid. These acids are highly toxic, corrosive and pose environmental risks. Recently, much attention is being paid to the use of greener solid acid catalysts to solve these disadvantages of furfural production.



Therefore, it is necessary to develop new solid acid catalysts for these processes of biomass conversion. In last years, there is an increasing interest in niobium-containing materials to be employed in heterogeneous catalytic processes. Niobium based catalysts are becoming important and have proven to be active in several reactions, such as dehydration of alcohols, dehydrogenation, oxidation and ammoxidation, esterification, alkylation, isomerization, hydrogenation, hydrogenolysis,... Niobium oxide shows acidic properties, which allows it to be used as solid acid catalyst. This metal oxide also takes advantage of its high insolubility in water, which is a key parameter in some reactions. However, niobium oxide possesses a low specific surface area. The number of available active sites can be enhanced by supporting niobium oxide over high surface area solids or by the synthesis of a mesoporous niobium oxide. Moreover, although niobium oxide exhibits Lewis acid sites associated to Nb species deficiently coordinated, it has been reported that supported niobium oxide on silica shows both Brønsted and Lewis acid sites, which are preserved even in the presence of water.

In consequence, the main goals of this PhD Thesis are: the synthesis and characterization of different Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based catalysts, and the study of their catalytic behavior in biodiesel production from sunflower oil, dehydration of glycerol to acrolein and dehydration of D-xylose to furfural, since these reactions require the presence of acid catalysts. In addition, the physicochemical characterization of catalysts will allow establishing structure-activity-stability relationships, which will help to optimize not only the characteristics of catalysts, but also the experimental conditions to attain the maximum yield in the desired product. Bearing this in mind, the fresh and used catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms at -196 °C, Transmission Electron Microscopy (TEM), X-

Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy, Temperature-programmed Desorption of Ammonia (NH<sub>3</sub>-TPD), FTIR spectra of adsorbed pyridine, Differential Thermal and Thermogravimetric Analysis (DTA-TG) and Evolved Gas Analysis by Mass Spectrometry (EGA-MS).

### **Transesterification of sunflower oil with methanol to produce biodiesel**

#### *Production of biodiesel on niobium-containing MCM-41 silica catalysts*

This research focuses on the synthesis and characterization of mesoporous niobosilicate molecular sieves and their catalytic activity in biodiesel production by transesterification of sunflower oil with methanol. Catalysts were prepared by two different procedures: impregnation of a mesoporous MCM-41 silica with different amounts of niobium oxalate (MCM-yNb) and structural incorporation of Nb into MCM-41 silica during the synthesis step (Nb-MCM).

The mesoporous nature of this family of niobium-containing silica has been confirmed by XRD, adsorption-desorption isotherms of N<sub>2</sub> at -196 °C and TEM. Although the BET surface area and pore volumes of supported catalysts slightly decrease with the niobium oxide loading, this reduction can be justified by the increase of the sample density after the incorporation of Nb species, which are homogeneously dispersed on the mesoporous framework. The niobosilicate obtained by structural incorporation (Nb-MCM) showed better textural properties than those obtained by the impregnation method, which is in agreement with the higher structural ordering observed by TEM. On the other hand, niobium oxide species located on the silica surface create acid sites, which have been detected by NH<sub>3</sub>-TPD and adsorption of pyridine

coupled to FTIR spectroscopy, in such a way that both Lewis and Brønsted acid sites have been found.

The methanolysis of edible sunflower oil was performed by using a Parr high pressure reactor with 100 mL capacity and a stirring rate of 300 rpm. Catalysts were used without activation. In a typical experiment, 10 g of sunflower oil were incorporated to the reactor together with methanol (the methanol/oil molar ratio was 12) and different amounts of catalyst. The products were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC). The reaction temperature was 200 °C, for a period of 4 h, since under these experimental conditions the contribution of the non-catalytic process was much lower. A catalytic screening of all niobium-based catalysts was carried out by using 5 wt.% of catalyst respect to oil. The biodiesel yield increased with the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> loading from 3 to 8 wt.%, achieving a value of 86.5 % for the MCM-8Nb. However, the biodiesel yield slightly decreased for higher loading. This evolution of the catalytic performance in biodiesel production was in agreement with the acid properties of this family of supported niobium catalysts, since the NH<sub>3</sub>-TPD study has demonstrated that MCM-8Nb exhibited the highest acidity value. The catalytic behavior of the Nb-MCM catalyst, prepared by incorporating the niobium species in the synthesis gel, was similar, although total conversion of triglycerides was not attained. Biodiesel yields increased with the catalyst concentration, attaining a value of 95 % with a 7.5 wt.% of a MCM-41 silica impregnated with 8 wt.% of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, after 4 h of reaction at 200 °C and a methanol/oil molar ratio of 12.

On the other hand, the reduction of biodiesel production costs can be achieved by using low-cost feedstocks, such as used frying oils and animal fats, usually with a high content of water and free fatty acids. The potential of this

family of catalysts to treat low-grade oils has been demonstrated by increasing the acidity of the sunflower oil by adding oleic acid (1.1 wt.%) and water (0.2 wt.%) to the reaction mixture, as the biodiesel yield is maintained close to 80%. Therefore, mesoporous niobiosilicates are able to catalyze simultaneously the esterification of oleic acid and the transesterification of sunflower oil, even in the presence of a 0.2 wt.% of water.

Moreover, this family of catalysts can be reutilised, without regeneration, at least during five catalytic runs, maintaining biodiesel yields close to 70%, even in presence of oleic acid (1.1 wt%) and water (0.2 wt%), without leaching of the active phase.

### **Dehydration of glycerol to acrolein**

#### *Production of acrolein with zirconium doped mesoporous silica catalysts*

Prior to the incorporation of niobium oxide, a series of zirconium doped mesoporous silica (MCMZrX), with different Si/Zr molar ratios, has been synthesized and tested in the gas-phase dehydration of glycerol. These catalysts possess analogous textural properties, but different acidic properties depending on the degree of zirconium doping. Their influence on the catalytic activity, selectivity and stability has been evaluated. An analogous catalyst has also been prepared by dispersing ZrO<sub>2</sub> on a pure MCM-41 silica. Thus, a mesoporous MCM-41 has been impregnated with 30 wt.% ZrO<sub>2</sub> (MCM-30ZrO<sub>2</sub>), a Zr content similar to that of the MCMZr5 catalyst.

The presence of Zr in the framework of the mesoporous silica has been proven by means of XRD and XPS techniques, since not segregation of crystalline ZrO<sub>2</sub> phases or low surface Si/Zr atomic ratio have been obtained,

respectively, thus pointing to the existence of amorphous or  $ZrO_2$  species of small size into the silica walls. The surface characterization of these solids by using temperature programmed desorption of ammonia and pyridine adsorption coupled to Fourier Transform Infrared spectroscopy has revealed the existence of well dispersed acid sites, mainly of Lewis type, associated to zirconium(IV) species deficiently coordinated located on the pore walls of the siliceous framework. However, the BET surface and pore volume values were lower when the zirconium was incorporated by impregnation of a mesoporous MCM-41 silica (MCM-30 $ZrO_2$ ).

The gas-phase dehydration of glycerol was performed at atmospheric pressure, in a fixed-bed continuous-flow stainless steel reactor operated in the down-flow mode. For the activity tests, 0.3 g of catalyst, diluted with SiC to 3 cm<sup>3</sup> volume, were used and catalysts were pre-treated in situ at atmospheric pressure under a N<sub>2</sub> flow of 30 ml·min<sup>-1</sup> at 325 °C for 30 min. The glycerol solution (10 wt.% in water) was supplied by a piston pump at 0.05 ml·min<sup>-1</sup> feed rate in a N<sub>2</sub> flow (30 ml·min<sup>-1</sup>). The reaction products were analyzed by means of a gas chromatograph equipped with a flame ionization detector.

MCMZrX catalysts are active in the glycerol dehydration, increasing the conversion with zirconium content until values higher than 90 mol% for a Si/Zr molar ratio of 4, after 5 h of reaction at 325 °C. However, the catalysts suffer deactivation, which is more drastic when zirconium oxide is incorporated by impregnation of mesoporous MCM-41 silica (MCM-30 $ZrO_2$ ). The main reaction products were acrolein, acetaldehyde and hydroxyacetone. The MCMZr4 catalyst was the most active and stable, but it is not the most selective to acrolein since its selectivity to acrolein attains 14 % after 24 h of TOS, being the MCMZr5 catalyst the most selective to acrolein with a value of

31%. Along with acrolein, acetaldehyde was the major reaction product, which has been proposed as a decomposition product of 3-hydroxypropanaldehyde. The MCMZr5 catalyst is also very selective to acetaldehyde; however, the selectivity to hydroxyacetone reached a minimum for this catalyst. The selectivity towards acrolein and hydroxyacetone can be explained by considering the influence of the nature of active sites, since the MCMZr5 catalyst is the most selective to acrolein due to its higher B/(L + B) acid sites ratio among the tested catalysts, and the MCMZr10 catalyst is the most selective to hydroxyacetone since it possesses the highest concentration of Lewis acid sites.

Acrolein yields were, in all cases, lower than 15% after 24 h of TOS, but a pretreatment under a helium flow saturated with water steam at 315 °C for 4 h allowed reaching an acrolein yield of 28% and the stability of the MCMZr5 catalyst was ameliorated. This pretreatment led to an important increase of the concentration and strength of acid sites.

*Production of acrolein with niobium oxide supported over zirconium doped mesoporous SBA-15 silica*

By considering that the maximum acrolein yield is obtained for a Si/Zr molar ratio of 5, different amounts of niobium oxide (1-12 wt.%) were incorporated to a zirconium doped SBA-15 silica (SBAZr-yNb) in order to create new acid sites. This mesoporous SBA-15 support has higher thermal stability and acidity than MCM-41, resulting in better catalytic activity in the gas-phase dehydration of glycerol. Moreover, the catalyst with 8 wt.% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was treated with phosphoric acid in such a way that the Nb/P molar ratio was 0.2. The niobium-phosphorous catalysts were prepared following two different

strategies: calcination of precursors (niobium oxalate and phosphoric acid) in one or two stages at 400 °C. All these catalysts were tested in the dehydration of glycerol to acrolein.

The mesoporous nature of catalysts was confirmed by XRD and nitrogen isotherms. However, the presence of niobium species provoked a decrease of BET surface and pore volume values for niobium oxide loading higher than 8 wt.%. The acidity of catalysts increased when the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content exceeded above 4 wt%., reaching its maximum value for the catalyst with 8 wt.%. Both types of acid sites, Brønsted and Lewis, were detected in these catalysts by pyridine adsorption coupled to FTIR spectroscopy. The treatment with phosphoric acid enhanced considerably the acidity, achieving a much higher C<sub>B</sub>/C<sub>B</sub>+C<sub>L</sub> ratio. However, the textural properties were damaged, since the BET surface area and pore volumes largely decreased.

The dehydration of glycerol was carried out under similar experimental conditions, by using 0.5 g of catalyst, a N<sub>2</sub> flow of 15 ml·min<sup>-1</sup> and 0.1 ml·min<sup>-1</sup> of glycerol solution (10 wt.% in water). After 8 h of time-on-stream, all tested catalysts exhibited some degree of deactivation, being more affected the SBAZr-8Nb sample because of its higher acidity. Although the conversion of glycerol decreased with the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> loading, the acrolein selectivity increased, reaching the highest acrolein yield (31.6 %) for the SBAZr-8Nb catalyst. This material also displayed a low acetaldehyde selectivity. The increase of the reaction temperature ameliorates the glycerol conversion and acrolein selectivity. Moreover, selectivity towards *Others* (non detected products) decreased at higher temperatures.

The SBAZr-8Nb catalyst suffered deactivation, but it can be regenerated *in situ* by thermal treatment, under air, at 550 °C for 4 hours to

burn the carbonaceous deposits. The treated catalyst was further reused under the same experimental conditions. However, the calcination temperature affected to its catalytic behavior, increasing glycerol conversion and reducing acrolein selectivity. Nevertheless, these values were maintained after several cycles alternating with a regeneration step.

Regarding catalysts obtained after phosphoric acid treatment, glycerol conversion and acrolein yield were both improved, reaching a yield of 56.2% after 2 hours of TOS when the calcination occurred at one stage, and keeping a value of 45.8% after 8 hours. If the calcination is undertaken in two phases, the catalytic behavior slightly worsens. This could be expected because the  $C_B/C_{B+C_L}$  ratio was lower when the catalyst was calcined in two stages. The treatment with phosphoric acid also affected acetaldehyde selectivity, which became negligible after phosphoric acid incorporation. Therefore, it could be concluded that the concentration and nature of acid sites are key parameters in this reaction, being more relevant than the textural properties.

### **Dehydration of D-xylose to furfural**

#### *Production of furfural with niobium oxide supported over mesoporous silica MCM-41*

Niobium oxide supported over MCM-41 silica was also investigated as a water-tolerant acid solid catalyst for the dehydration of D-xylose into furfural, by using a biphasic water-toluene reaction medium. A series of niobium-containing mesoporous silica was synthesized by incipient wetness impregnation of a MCM-41 silica with niobium oxalate to incorporate different amounts of  $Nb_2O_5$  on the support (3-33 wt%).



The catalysts preserved the mesoporous structure after the incorporation of the niobium precursor and subsequent calcination at 550 °C, and crystalline Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phases were not detected by X-ray diffraction, except for the catalyst with 33 wt.%, where diffraction peaks associated to the presence of hexagonal niobium oxide are observed and the diffraction peak in the low-angle region disappears. Regarding the acidity, all catalysts displayed a high Lewis acid sites concentration, with the highest values found for the MCM-16Nb and MCM-33Nb catalysts.

The dehydration of D-xylose to furfural was performed in a glass pressure tube with magnetic stirring and a thermostatically controlled oil bath. In a typical procedure, 150 mg of D-xylose, 50 mg of catalyst, 1.5 ml of deionized water and 3.5 ml of toluene were placed into the reactor. The analysis of products was performed in both phases by high performance liquid chromatography (HPLC). Firstly, the influence of the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> loading on the conversion and furfural yield was studied at 170 °C. All the supported niobium catalysts exhibited D-xylose conversion and furfural yield values higher than those obtained with bulk niobium oxide. Conversion of D-xylose increased with the loading of niobium oxide, reaching a value of 74.3% for a 16 wt.% loading, together with a furfural yield of 36.5%. This yield increased until 46.2% when a xylose:catalyst weight ratio of 3:2 was used. This catalytic behavior was in agreement with the highest concentration of Lewis acid sites of the MCM-Nb16 catalyst, as deduced from pyridine adsorption coupled to FTIR spectroscopy. However, the furfural yield decreased for higher niobium oxide loading (MCM-33Nb), which can be explained by the presence of crystalline Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> particles and the loss of long-range order in this catalyst, as inferred from XRD and nitrogen sorption.

Therefore, the use of MCM-16Nb largely improved the catalytic results, in terms of xylose conversion and furfural yield. Thus, for a reaction time of 100 min, xylose conversion at 190 °C increased from 29.8%, in the absence of catalyst, until 82.8% in the presence of the MCM-16Nb catalyst, whereas the furfural yield enhanced from 22.7 to 46.2%. However, the influence of reaction temperature is more important on the conversion values, since the furfural selectivity is barely affected.

On the other hand, the addition of NaCl significantly ameliorates the furfural yield, increasing from 36.5%, without salt, to approximately 60% after adding 0.25–0.5 g<sub>NaCl</sub>·g<sub>water</sub><sup>-1</sup>. This beneficial effect lies in the increase of the partition coefficient of furfural between the aqueous and organic phases, from 5.5 until 9.2 in the presence of NaCl. The amelioration of the extraction of furfural by the organic phase makes secondary reactions, leading to the formation of humins and soluble polymers, disadvantaged. Moreover, this catalyst could be reutilized for a minimum of three catalytic runs at 170 °C for 120 min, in the presence of 0.25 g<sub>NaCl</sub>·g<sub>aq.sol</sub><sup>-1</sup>, with a xylose:catalyst weight ratio of 1. No intermediate calcination step to remove carbonaceous deposits was required to regenerate the catalyst. The leaching of niobium species was almost negligible and did not contribute to the catalytic activity. This demonstrates the stability of niobium species due to the strong interaction with the mesoporous MCM-41 silica support. Moreover, despite of the amount of carbon deposited on the catalyst after the catalytic run, as evidenced by CHN and XPS analyses, the low-angle X-ray diffraction peak, characteristic of the MCM-41 support, is maintained after the catalytic study.

*Production of furfural with mesoporous niobium oxide*

Last years, much attention has been paid to the tuning of the surface and textural properties of mesoporous materials to prepare active and selective catalysts for many different catalytic processes. In this sense, the synthesis of mesoporous transition metal oxides has allowed to provide highly active solid acid catalysts. Thus, a niobium oxide with an ordered 3D mesoporous structure has been prepared via a neutral templating route, which exhibited suitable characteristics to be employed in this dehydration process, such as large pore diameter, water-tolerance and acid properties. Two different temperatures were used in the calcination stage (450 and 550 °C) to remove the structure-directing agent, and to study its influence on the catalytic behavior.

After calcination at 450°C, the existence of a mesoporous structure was proven by different characterization techniques, such as XRD and nitrogen sorption. However, the thermal treatment at 550 °C provoked the destruction of the mesoporous framework, as inferred from the disappearance of the low-angle diffraction peak, and concomitantly new diffraction peaks associated to orthorhombic phase of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> of low intensity are visible in the high angle region. As regards the total acidity, the NH<sub>3</sub>-TPD curve revealed the presence of acid sites with a broad range of strength, which can be explained by the existence of different niobia environments on the surface of the amorphous walls of mesoporous niobia. These different environments agree well with the results obtained from Raman spectroscopy.

The dehydration of D-xylose to furfural was studied under the same experimental conditions employed to study the supported niobium catalysts, previously described. Firstly, the influence of the reaction temperature on the catalytic performance was studied in the range 140–170 °C, revealing that

xylose conversion and furfural yield increased with reaction temperature and time. Thus, at 170 °C, a xylose conversion higher than 90% was reached after only 30 min, with a furfural yield higher than 30%, which increased until 53.5% after 90 min. However, it is noteworthy that a high furfural yield (41.1%) was already achieved at 150 °C, with a similar reaction time. Although similar xylose conversion and furfural yield were obtained previously with other catalysts, this mesoporous niobium oxide required a shorter time to give rise to similar values, even at 150°C.

The catalytic behavior of the mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst was compared with those of the same catalyst calcined at 550 °C (Nb\_550) and a bulk commercial Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Nb\_C). The use of Nb\_450 allowed to reach a high xylose conversion (76.9 %) and furfural yield (22.3%) at 150 °C after 45 minutes. These results were much better than those of Nb\_C and Nb\_550. Therefore, the textural properties had a strong influence on the catalytic activity, since the mesoporous structure facilitated the accessibility of xylose molecules to the acid sites located in the pores and the output of furfural molecules. On the other hand, the total amount of niobium detected in solution was lower than 0.5 wt% of the niobium initially present in the solid catalyst, thus demonstrating the stability of this acid solid catalyst.

#### *Production of furfural with niobium oxide supported over different supports*

Finally, it has been considered of great interest to perform a more detailed study of supported niobia catalysts, by evaluating the influence of the nature of support on the catalytic performance. With this aim, niobia has been supported on different solids: commercial SiO<sub>2</sub> and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and mesoporous MCM-41 y SBA-15 silicas, and these catalysts have been tested in the

dehydration of D-xylose to furfural. Moreover, bearing in mind that the last objective is the use of these acid solid catalysts in the industrial process of furfural production, instead of sulfuric acid, currently employed, the dehydration of D-xylose has been carried out on a larger scale and longer reaction time to corroborate their stability. In this context, the use of a biphasic liquid system formed by water and toluene, under batch conditions, and nitrogen as stripping agent for water-furfural mixtures have been evaluated as possible methods to avoid the furfural yield loss in water, attributed to secondary reactions of furfural with intermediates and with itself.

All these supported niobium oxide catalysts exhibited Type IV isotherms according to the IUPAC classification, as well as average pore sizes centered in the mesoporous range, thus confirming their mesoporous character. However, the BET surface areas and pore volumes generally decreased, as expected, when niobium oxide was incorporated on the support. On the other hand, the total acidity of catalysts was largely ameliorated with respect to the pristine support, except for the catalyst supported over alumina. Likewise, the total acidity increased when the Nb content raised from 4 to 12 wt%, corroborating the suitable dispersion of the active Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phase. However, the acidity of SBA-20Nb was lower than that of SBA-12Nb, which may be due to the formation of large niobia clusters for the highest Nb content. The NH<sub>3</sub>-TPD profiles revealed the presence of acid centers with a broad range of strength, finding stronger acid sites for the catalysts supported over SBA-15 and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Besides, the highest C<sub>L</sub>/(C<sub>B</sub>+ C<sub>L</sub>) ratios were found for SBA-12Nb and Al-12Nb, which exhibited characteristic bands of niobium species associated to Lewis acid sites, in the corresponding Raman spectra.

The catalytic tests were performed in batch at 160 °C, by using a temperature-controlled stainless-steel reactor, stirred at 500 rpm, and pressurized at 15 bar. The biphasic system was formed by water:toluene in a volume ratio of 1:1. An initial D-xylose loading of 20 g·L<sup>-1</sup> was added and catalyst loading was fixed at 20 wt% with respect to initial xylose load. It was demonstrated that, under these experimental conditions, the addition of toluene barely affected the D-xylose dehydration activity, although increased significantly the furfural yield due to its extraction efficiency, since furfural selectivity enhanced between 20-30% compared to the monophasic aqueous system. The D-xylose conversion and furfural yield were related to the textural properties and nature and density of acid sites. The deactivation was stronger for the Al-12Nb catalyst, which could be explained by the enhancement of secondary reactions due to the higher acid site density when  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was used as support. The micro-mesoporous structure of SBA-12Nb and MCM-12Nb provided higher D-xylose dehydration rates to furfural than commercial silica, achieving a xylose conversion of 85% and furfural selectivity of 93% at 160 °C and 24 h, in water/toluene, with the SBA-12Nb catalyst. Although other niobium oxide contents were studied (SBA-4Nb and SBA-20Nb), the highest amount of acid sites was found in SBA-12Nb, which displayed the best furfural selectivity.

SBA-12Nb was also reused after regeneration by thermal treatment at 500 °C under oxygen, thus allowing the elimination of the carbonaceous deposits responsible of the activity loss. The regenerated catalyst could be reused under the same reaction conditions (160 °C and 20 g·L<sup>-1</sup>). Both the initial xylose conversion and furfural selectivity values were completely recovered after the regeneration step, proving the high stability of the acid sites associated to niobia species present on the surface of this mesoporous SBA-15

silica. These properties confirm the potential of niobia supported on mesoporous supports, as suitable heterogeneous acid catalysts for the conversion of D-xylose to furfural.

Although toluene is a very efficient extracting agent, its potential for biomass processing at an industrial scale is limited due to the required additional purification stages. In this sense, alternative separation techniques such as N<sub>2</sub>-stripping become promising, even applicable at industrial scale with minimal modifications of the current process. The N<sub>2</sub>-stripping tests were carried out in a 2 L reactor with controlled electric heating and stirred at 500 rpm. During the N<sub>2</sub>-stripping tests, mass-flow controlled nitrogen was bubbled into the liquid bottom at 150 mL·min<sup>-1</sup> at room temperature. This gas flow stripped the water-furfural vapor stream. In this context, the SBA-12Nb catalyst showed a D-xylose conversion of 84% and a furfural selectivity of 60% at 180 °C. It is worth mentioning that the GC-MS analyses of the stripped streams displayed a furfural selectivity of nearly 98%. The absence of by-products in the condensate stream would facilitate and reduce further furfural purification stages compared to the current steam stripping process.

### **Conclusions**

Different niobium oxide-containing catalysts have been synthesized and characterized by techniques such as XRD, N<sub>2</sub> sorption at -196°C, FTIR and Raman spectroscopies, TEM, XPS and acidity measurements (NH<sub>3</sub>-TPD and pyridine adsorption coupled to FTIR spectroscopy). The mesoporous character of the silica support (MCM-41 and SBA-15) was preserved after the incorporation of niobium oxide. In general, the total acidity of the catalysts increased with the niobium oxide content up to a certain percentage, after which decreases. Although niobium oxide is considered as a typical Lewis acid

solid, both types of acid sites, Lewis and Brønsted, were found for all supported niobia catalysts. These acid sites were also detected by Raman spectroscopy, since absorption signal of niobium(V) species associated to these types of acid sites were observed in the corresponding Raman spectra.

- Mesoporous niobosilicates have been active in methanolysis of sunflower oil to obtain biodiesel. The catalytic activity is related to the acidity of the catalysts, attaining a biodiesel yield of 95% by using a 7.5 wt% of a MCM-41 impregnated with a 8% of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at a reaction temperature of 200 °C, after 4 h of reaction with a methanol:oil molar ratio of 12. Moreover, this catalyst can be reused, without activation, at least during five catalytic runs in the presence of oleic acid and water in the sunflower oil, without leaching of the active phase.
- Zirconium doped mesoporous silica catalysts have demonstrated to be active in gas-phase dehydration of glycerol, attaining the highest acrolein yield (23%) after 5 h of TOS with the Si/Zr=5 ratio. A pretreatment with water vapor at 315 °C for 4 h improved this yield. When niobium oxide is supported over zirconium doped mesoporous SBA-15, glycerol conversion decreased but acrolein selectivity was enhanced, with a maximum acrolein yield (31.6%) for the catalyst with 8 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, which possessed a higher total acidity. Moreover, the treatment with phosphoric acid improved the catalytic performance and the stability, reaching an acrolein yield of 45.8% after 8 h of TOS.
- A series of niobium oxide supported on MCM-41 silica catalysts has been tested for the dehydration of D-xylose to furfural, finding out that D-xylose conversion increased with the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content up to 16 wt% loading.



A D-xylose conversion of 74.5% and a furfural yield of 36.5% were achieved for MCM-16Nb at 170 °C after 3 h. The presence of NaCl ( $0.25 \text{ g}_{\text{NaCl}} \cdot \text{g}_{\text{aq.sol.}}^{-1}$ ) improved furfural yield until approximately 60%. The MCM-16Nb catalyst could be reused for three catalytic runs.

- A mesoporous niobium oxide has required short reaction time to get interesting catalytic results, in such a way that, at 170 °C, xylose conversion was higher than 90% after only 30 min, with furfural yield higher than 30%, which increased until 53.3% after 90 min. A notable furfural yield (41.1%) was also attained at 150 °C with a similar reaction time.
- Finally, the influence of the support's nature on the dehydration activity has been studied by preparing niobia supported on different mesoporous solids, confirming that  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  promotes the secondary reactions and the micro-mesoporous structure of SBA-15 and MCM-41 provides higher D-xylose dehydration rates to furfural than a commercial silica, achieving a xylose conversion of 85% and furfural selectivity of 93% at 160 °C, after 24 h for SBA-12Nb. These catalysts have demonstrated to be active in a larger scale reactor and for longer reaction time, and they can be used with  $\text{N}_2$  as stripping agent.



# 1. Introducción



## 1.1. Aspectos fundamentales sobre las biorrefinerías

### 1.1.1. Contexto energético actual

En la actualidad, la humanidad se enfrenta a una creciente demanda energética, basada principalmente en el uso de recursos fósiles (petróleo, carbón y gas natural), ya que en ellos se basa un 75% del consumo de energía primaria mundial [1]. La evolución del precio del petróleo y la distribución geográfica de estas reservas energéticas condicionan las opciones energéticas de los países desarrollados desde hace más de tres décadas. Si se tiene en cuenta, además, que estos recursos son susceptibles de agotarse y son responsables de numerosos problemas ambientales, tales como el aumento de gases de efecto invernadero o la lluvia ácida, se llega a la conclusión de que hay que fomentar el uso de fuentes de energía alternativas, como son las energías renovables. Con este fin, se están adoptando una serie de medidas que ayuden a paliar estos problemas, como son las que se recogen en el protocolo de Kyoto (1997) [2] para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero o el “paquete 20/20/20”(2008) de la Unión Europea [3], que pretende a escala europea disminuir dichas emisiones, de tal forma que para el año 2020, el 20% de la energía consumida provenga de fuentes renovables, y que el consumo de biocarburantes alcance un 10%.

Por otra parte, los combustibles fósiles se emplean como materia prima en multitud de procesos para la síntesis de una gran variedad de productos químicos. A diferencia de otras fuentes energéticas renovables, la biomasa puede emplearse tanto para la producción de energía como para la obtención de combustibles y productos químicos. En este contexto, los países industrializados han comenzado a reconsiderar la biomasa como una materia

prima de enorme potencial, dado su carácter renovable, su amplia distribución geográfica y su alto contenido en carbono, que permitiría desarrollar a partir de ella toda una industria química similar a la que deriva de los combustibles fósiles, principalmente el petróleo, en las actuales refinerías.

### **1.1.2. La biomasa como fuente de energía renovable**

La *biomasa*, desde un punto de vista energético, se define como la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, que puede utilizarse como fuente de energía, es decir, cualquier sustancia orgánica de origen vegetal o animal. La energía contenida en la biomasa es energía solar almacenada a través de la fotosíntesis, proceso mediante el cual las plantas convierten el agua y el dióxido de carbono en compuestos orgánicos, con la participación de la radiación solar. Así pues, AENOR utiliza la definición de la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588 para catalogar la biomasa como *“todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización”*, entre los que estarían el petróleo, el carbón y el gas natural, cuya formación ocurrió hace millones de años [4]. Por tanto, cualquier materia orgánica de carácter renovable puede considerarse biomasa, siendo el caso de la madera y los residuos generados en su manufactura, cultivos agrícolas y sus residuos, cultivos energéticos, residuos urbanos, residuos animales, residuos procedentes del procesado de alimentos y plantas acuáticas (Figura 1.1). Actualmente, la mayor parte de la energía procedente de la biomasa se produce a partir de la madera y sus residuos (64%) [5].

La biomasa tiene una composición bastante compleja, por lo que son necesarios tratamientos previos de separación en los principales grupos de

componentes. El posterior tratamiento y procesamiento de estas sustancias da lugar a toda una gama de productos [6]. Por tanto, surge la necesidad de una instalación en la que puedan realizarse este tipo de operaciones, donde se emplee la biomasa como fuente renovable de energía, productos químicos y biocombustibles, surgiendo así el concepto de **biorrefinería**.

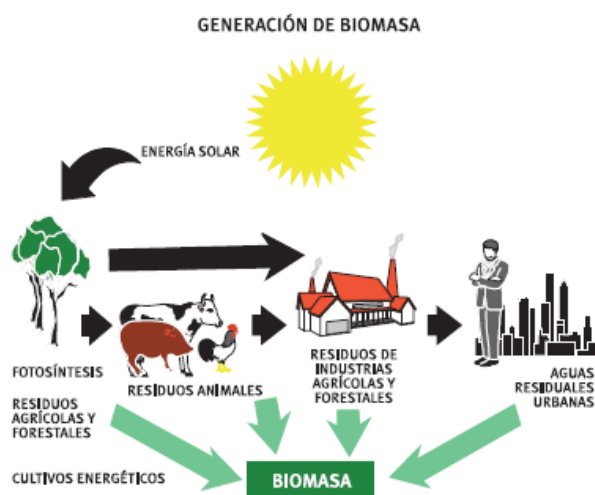


Figura 1.1. Diferentes fuentes de obtención de biomasa [4].

### 1.1.3. Concepto de biorrefinería

El concepto de *biorrefinería* va adquiriendo cada vez un mayor protagonismo en el área de las nuevas tecnologías sostenibles. Existen diversas definiciones de biorrefinería, siendo relevante la formulada por la IEA, asociada al tratamiento sostenible de la biomasa para la obtención de bioproductos y bioenergía: una *biorrefinería* se basa en un conjunto de procesos que utilizan fuentes biológicas o materias primas renovables para producir un producto o productos finales, de manera que la cantidad de residuos sea mínima, y a través de la cual cada componente del proceso se convierte o

utiliza de forma que incremente su valor, mejorando así la sostenibilidad de la planta. Por lo tanto, la definición de biorrefinería es análoga a la de una refinería de petróleo convencional, con la diferencia de que se utiliza biomasa como materia prima en lugar de petróleo [7].

Existen numerosas razones para impulsar hoy día el desarrollo de las biorrefinerías, como es la disminución de la dependencia del petróleo y la reducción considerable de las emisiones de gases de efecto invernadero, ya que el dióxido de carbono generado proviene de plantas que en su origen captaron CO<sub>2</sub> de la atmósfera, evitando de esta forma que se incremente el valor neto de dióxido de carbono en la atmósfera, aunque éste es un aspecto controvertido (Figura 1.2).

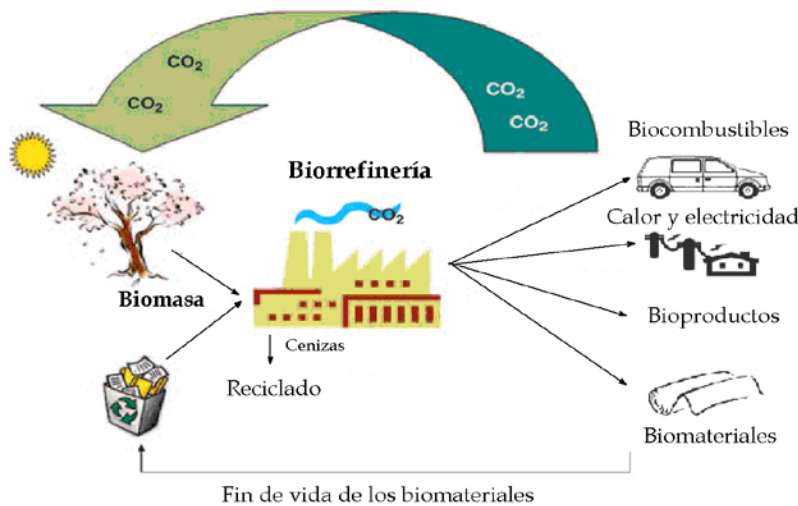


Figura 1.2. Tecnología sostenible de una biorrefinería integrada, adaptado de Arthur *et al.* [8]



El concepto de biorrefinería ha evolucionado con el paso del tiempo, ya que inicialmente se trataba de instalaciones que procesaban un único tipo de materia prima, que se sometía a un proceso y se obtenía un único producto (biorrefinerías de 1ª generación). Posteriormente, se comenzaron a desarrollar biorrefinerías similares a las anteriores, pero que permitían la obtención de distintos productos en función de diferentes factores externos, como pueden ser la demanda o el precio (biorrefinerías de 2ª generación). Actualmente, aunque se encuentran en investigación y desarrollo, la tendencia se dirige a la implantación de biorrefinerías que procesen diferentes tipos de materias primas, las cuales se someten a distintos procesos de transformación y se genera una extensa variedad de productos (biorrefinerías de 3ª generación), de manera que puedan llegar a ser equiparables a las refinerías convencionales [9]. De esta forma, las aplicaciones futuras de la biomasa se basarán en una única instalación, denominada  *biorrefinería integrada* , donde se aprovecharán todas las fracciones y subproductos de la biomasa para producir energía (electricidad, calor), biocombustibles, bioproductos químicos y biomateriales. Así aumentará la rentabilidad del empleo de la biomasa como materia prima y se logrará una mayor flexibilidad frente a posibles fluctuaciones de mercado.

#### 1.1.4. Clasificación de las biorrefinerías

El número de diferentes tipos de biorrefinerías está actualmente en continuo crecimiento, por lo que dar una clasificación general es complicado. Recientemente, la IEA ha desarrollado una clasificación bastante completa, de manera que cada biorrefinería puede clasificarse en función de cuatro variables principales: plataformas, productos, materias primas y procesos [10]. Las *plataformas* son productos intermedios que conectan las materias primas y los productos finales. Los *productos* obtenidos pueden ser energéticos (calor,

electricidad y biocombustibles) o materiales de aplicación industrial. La procedencia de la biomasa que se emplea como *materia prima* suele ser de cuatro sectores principales: agricultura, forestal, industrial o acuicultura. Finalmente, los *procesos* utilizados para transformar la biomasa en productos comerciales pueden ser: mecánico-físicos, bioquímicos, químicos y termoquímicos. Combinando estas cuatro variables, pueden describirse de forma consistente las distintas configuraciones de biorrefinerías existentes.

De todas ellas, la clasificación más importante es aquella que se realiza en función de las diferentes *plataformas*, considerándose como compuestos plataforma tanto los productos intermedios entre la materia prima que proviene de la biomasa y los productos finales, como los compuestos que sirven de nexo entre diferentes biorrefinerías e, incluso, los propios productos finales. Estas *plataformas* se consideran los pilares básicos para la clasificación de las biorrefinerías, tal como se muestra a continuación [10, 11]:

- Biogas: mezcla principalmente de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ , obtenida mediante digestión anaeróbica.
- Gas de síntesis: mezcla de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ , obtenida por gasificación.
- Hidrógeno: procedente de la reacción de *water-gas shift*, reformado de vapor, electrolisis de agua y fermentación.
- Azúcares  $\text{C}_6$ : como por ejemplo glucosa, fructosa y galactosa, obtenidos mediante hidrólisis de sacarosa, almidón, celulosa y hemicelulosa.
- Azúcares  $\text{C}_5$ : como la xilosa y la arabinosa, procedentes de la hidrólisis de la hemicelulosa y la alimentación.
- Lignina: obtenida por procesado de la biomasa lignocelulósica.
- Líquidos derivados de la pirolisis: consiste en una mezcla de moléculas de diferentes tamaños obtenidas mediante pirolisis.

- Aceites: procedentes de cultivos de semillas oleaginosas, algas y residuos del aceite.
- Mezcla rica en biocomponentes: compuestos como carbohidratos, proteínas, aminoácidos, ácidos orgánicos, hormonas y enzimas, obtenida a partir de la presurización de la biomasa húmeda.
- Electricidad y calor: que pueden emplearse para las necesidades energéticas de la biorrefinería o venderla a la red eléctrica.

Además, cada una de las cuatro variables (plataformas, productos, materias primas y procesos), con sus subgrupos, puede vincularse en una red neuronal, como la que se muestra en la Figura 1.3, que representa los esquemas individuales de biorrefinería más prometedores, orientados hacia la producción de los biocombustibles para el año 2020. Debido a que algunos procesos son adecuados para más de una plataforma, algunas se encuentran interconectadas, combinando así dos o más tipos de biorrefinerías, permitiendo así reemplazar de forma más eficiente los recursos fósiles, para la obtención de energía, materiales y productos químicos.

A continuación, se abordarán en mayor profundidad dos de las plataformas que aparecen en la Figura 1.3: la plataforma basada en el aceite o *plataforma oleoquímica*, y la *plataforma de azúcares*, dentro de las cuales se encuentran los compuestos plataforma estudiados en el presente Trabajo de Tesis Doctoral.

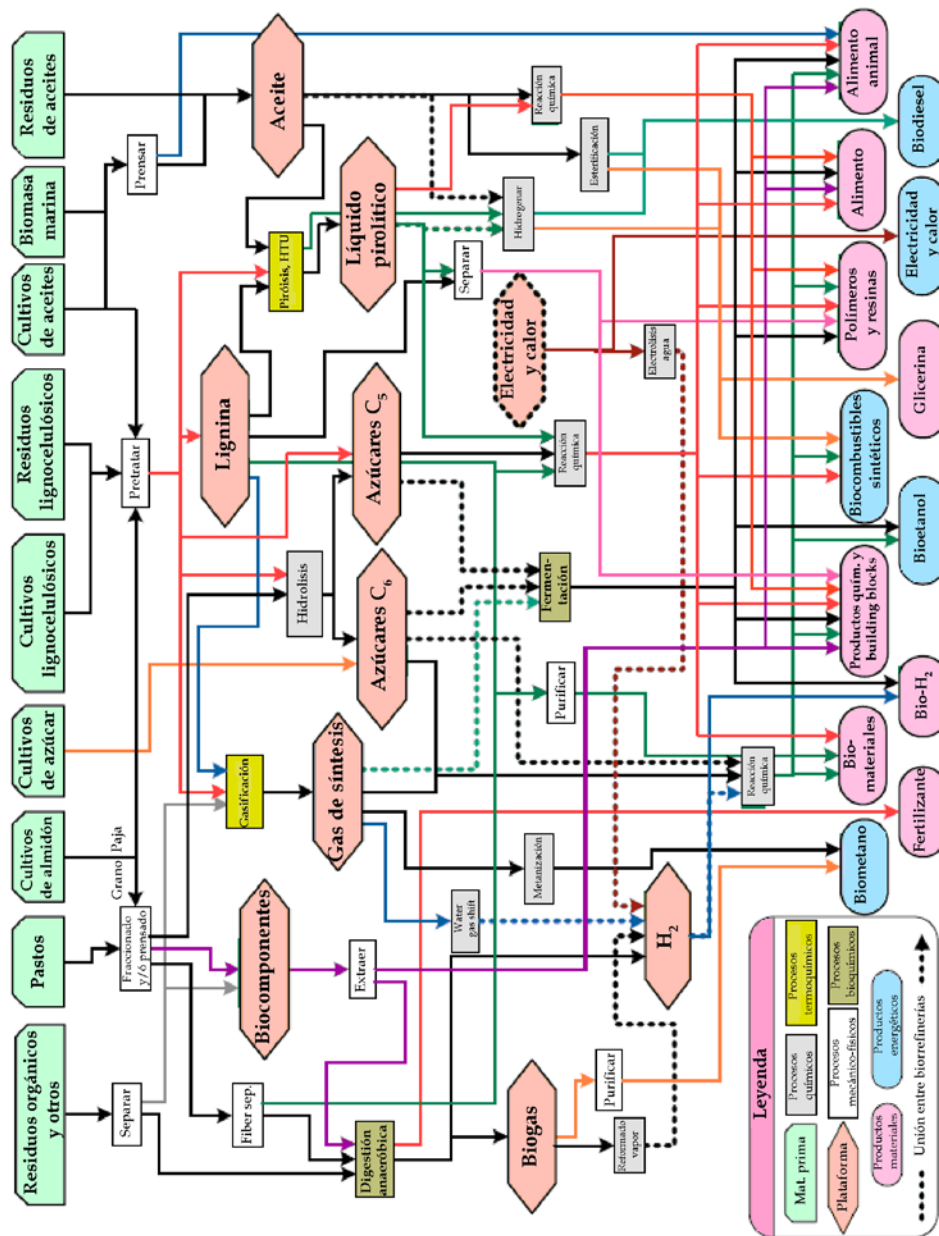


Figura 1.3. Conexión entre las biorrefinerías individuales según la clasificación de la tarea 42 de Bioenergía (IEA), adaptado de Cherubini *et al.* [10]

## 1.2. La plataforma oleoquímica

### 1.2.1. Aspectos generales sobre la plataforma oleoquímica: biodiésel y glicerol

Actualmente, la industria oleoquímica se considera como una de las más importantes para la obtención de bioproductos. Un estudio reciente indica que entre los años 2009-2010, la producción de aceites vegetales estuvo cerca de los 140 millones de toneladas métricas, de las cuales, aproximadamente un 20%, no se empleó con fines alimenticios [11]. Los principales componentes de la plataforma oleoquímica son los ácidos grasos y sus derivados mono-, di- y triglicéridos, constituyendo los triglicéridos el 95% de dicha plataforma [7]. Los *triglicéridos* son los principales componentes de los aceites vegetales y de las grasas animales. A diferencia de la biomasa lignocelulósica, la composición de los aceites vegetales es más homogénea y su contenido en oxígeno es considerablemente inferior (alrededor del 11%) [12].

En realidad, la idea de emplear los aceites vegetales como combustibles no es novedosa, ya que en 1893 Rudolf Diesel, el inventor del motor Diésel, hizo funcionar un motor con aceite de cacahuete, y pronosticó que algún día el uso de aceites vegetales en los motores sería tan importante como el petróleo o el carbón. Posteriormente, estos motores se modificaron para poder emplear combustibles de origen fósil y, más concretamente, la fracción conocida hoy día como diésel. Posteriormente, la búsqueda de fuentes de energía alternativas hizo resurgir el interés por el uso de los aceites vegetales. Sin embargo, no es adecuado usar directamente aceites vegetales o mezclas de ellos en los motores Diésel, debido a que su viscosidad cinemática y su densidad son considerablemente más altas que las del diésel convencional y, además,

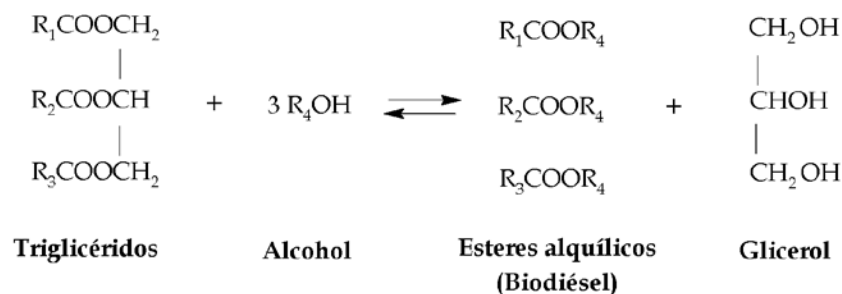
presentan una baja volatilidad, pudiendo provocar la formación de depósitos en los inyectores, en la cámara de combustión y en las válvulas [13]. Por este motivo, se hizo necesario el desarrollo de un combustible de origen renovable cuyas propiedades fueran similares al diésel, y que pudiera emplearse en este tipo de motores sin necesidad de realizar modificaciones en ellos. Con este fin, se han propuesto diferentes procedimientos para la producción de biocombustibles derivados de aceites, destacando la *reacción de transesterificación* para la obtención de *biodiésel* debido a las condiciones de trabajo y a la calidad del combustible obtenido [14].

El *biodiésel* es una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, que puede emplearse en los motores diésel, tanto puro como mezclado con el diésel de origen fósil, y que se produce haciendo reaccionar aceites vegetales o grasas animales y un alcohol de cadena corta, siendo los más utilizados el metanol y el etanol, dando lugar a los denominados FAME (del inglés, *Fatty Acid Methyl Esters*) y FAEE (*Fatty Acid Ethyl Esters*), respectivamente. El biodiésel se obtiene principalmente mediante los procesos químicos de esterificación y transesterificación [7]. La *esterificación* es el proceso mediante el cual un ácido graso reacciona con una molécula de alcohol para formar un éster (Esquema 1.1). Esta reacción es catalizada por ácidos, por lo que suele usarse como paso previo en la obtención de biodiésel para eliminar los ácidos grasos libres presentes en aceites de baja calidad, con un alto índice de acidez.



Esquema 1.1. Reacción de esterificación para la obtención de biodiésel

La *transesterificación* consiste en la reacción entre los triglicéridos presentes en aceites vegetales, y grasas animales, y un alcohol de cadena corta para formar una mezcla de ésteres y glicerol (Esquema 1.2).



**Esquema 1.2. Reacción de transesterificación para la obtención de biodiésel**

Esta reacción de transesterificación es el proceso más empleado a nivel industrial para la producción de biodiésel, y es la base de la plataforma oleoquímica donde se emplean principalmente los triglicéridos como materia prima.

La composición y propiedades de los aceites vegetales son bastante diferentes de las del diésel, ya que las moléculas presentan tamaños al menos tres veces superiores, y viscosidades mucho más altas. Además, la presencia de oxígeno en los aceites vegetales reduce en un 10% el poder calorífico, y el número de cetano se encuentra dentro del rango 34-42. Sin embargo, mediante el proceso de transesterificación se consigue mejorar estas propiedades. En la Tabla 1.1, se comparan las principales propiedades del diésel, de algunos aceites vegetales y del biodiésel procedente de estos aceites. Se observa que cuando los triglicéridos se transforman en biodiésel se consigue una mejora de las propiedades del aceite como combustible, ya que se reduce

considerablemente la viscosidad, se aumenta el número de cetano, mejorando así la calidad de la ignición incluso cuando se encuentra mezclado con el diésel convencional, no posee ni compuestos con azufre ni aromáticos, etc. [15, 16]. No obstante, su principal inconveniente es que los puntos de niebla y de vertido son más elevados que los del diésel, por lo que pueden surgir problemas en zonas de clima más frío; sin embargo, esto puede solventarse utilizando aditivos, o en el caso de mezclas diésel-biodiésel, variando la relación de estos combustibles. Por lo tanto, las propiedades del biodiésel son comparables con las del diésel mineral, de forma que el biodiésel puede emplearse como combustible, tanto puro como mezclado, en los motores diésel convencionales, sin necesidad de modificar el motor o con ligeras modificaciones.

**Tabla 1.1. Propiedades del diesel, de algunos aceites vegetales y del biodiésel procedente de esos aceites, adaptado de Singh *et al.* [16]**

Combustible	Viscosidad cinem. a 38°C (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Número cetano	Poder calorífico (MJ·kg <sup>-1</sup> )	Densidad (kg·l <sup>-1</sup> )
Aceite soja	32.6	37.9	39.6	0.914
Biod. soja	4.5	45	33.5	0.885
Aceite girasol	33.9	37.1	39.6	0.916
Biod. girasol	4.6	49	33.5	0.860
Aceite palma	39.6	42.0	—	0.918
Biod. palma	5.7	62	33.5	0.880
Aceite colza	37.0	37.6	39.7	0.911
Biod. colza	4.2	51-59.7	32.8	0.882
Diésel	3.06	50	43.8	0.855
Mezcla 20%B-D	3.2	51	43.2	0.859

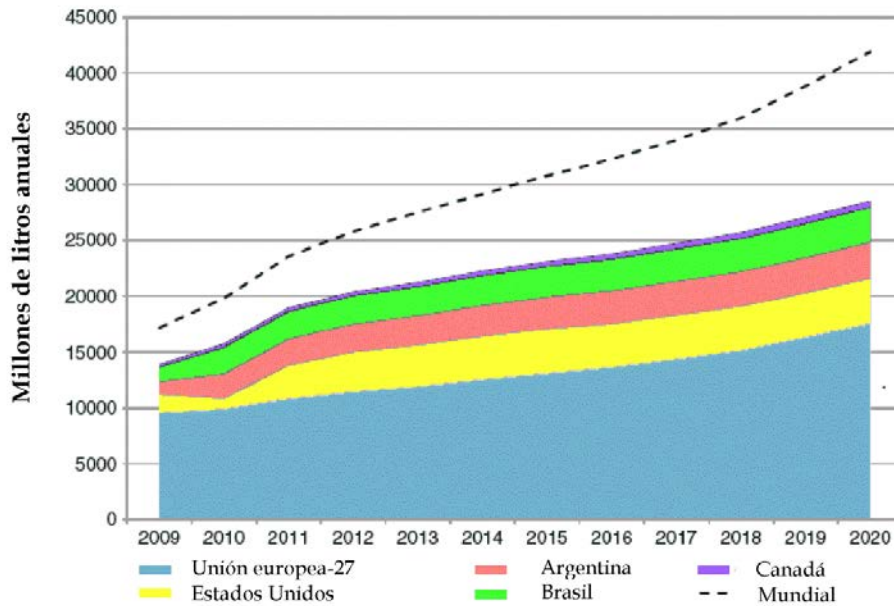
Por todas estas razones, el biodiésel resulta una alternativa interesante debido a los beneficios medioambientales que conlleva y al empleo de una



fuente energética renovable. Sin embargo, aún existen retos pendientes como su precio actual, que depende del coste y disponibilidad de las materias primas y del coste del proceso. Además, existen problemas asociados al impacto que genera en la industria de la alimentación, ya que la producción de biodiésel actual usa aceites vegetales que se utilizan en la alimentación. Una potencial solución a estos problemas es utilizar como materia prima otro tipo de aceites, tales como aceites vegetales procedentes de plantas de uso no alimentario (*Jatropha curcas*, *Cynara cardunculus*), aceites procedentes de microorganismos como las algas, aceites de fritura usados, grasas animales, residuos de grasas, etc. [13]. Además, actualmente se investiga la posibilidad de usar un alcohol para el proceso de transesterificación cuyo origen provenga de la biomasa, como puede ser el caso del etanol [17, 18].

En relación a los costes de producción, una forma de minimizarlos es la recuperación y valorización del *glicerol*, obtenido como subproducto en el proceso de transesterificación, según se indica en el Esquema 1.2. La estequiometría de esta reacción se traduce en que la proporción de glicerol-biodiésel obtenida es de 1:10, es decir, por cada 10 toneladas de FAME se produce 1 tonelada de glicerol bruto.

Por otra parte, se prevé que la producción de biodiésel continúe en aumento, llegando incluso a poder doblarse para el año 2020 según las previsiones de la OECD-FAO, siendo el principal productor de biodiésel la Unión Europea [19], como puede verse en la Figura 1.4.



**Figura 1.4.** Previsiones para la producción de biodiésel, adaptado de Bauer *et al.* [19]

Como consecuencia de este incremento en la producción de biodiésel, se espera que los excedentes de glicerol crezcan de forma paralela y, en consecuencia, la evidente caída de su precio (Figura 1.5), siga siendo uno de los principales alicientes para desarrollar procesos para su valorización, tanto del glicerol bruto como refinado. No obstante, el precio del glicerol bruto parece estabilizarse a partir del año 2006, pero no siendo así en su forma refinada, que sufrió un incremento en su precio para, a partir del 2006, caer drásticamente, lo cual está directamente relacionado con el aumento en la producción de biodiésel [20]. Por tanto, es evidente que la viabilidad económica y medioambiental de las plantas de producción de biodiésel recibirá un impulso adicional, por la sinergia mutua y retroalimentada asociada al uso

generalizado del biodiésel y al desarrollo de procesos de valorización de glicerol.

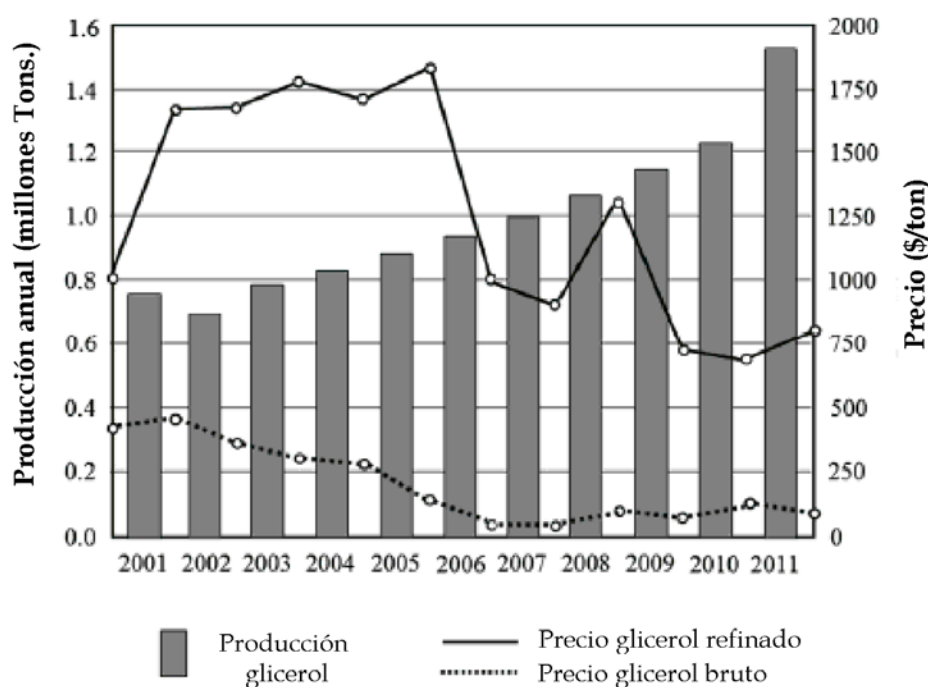
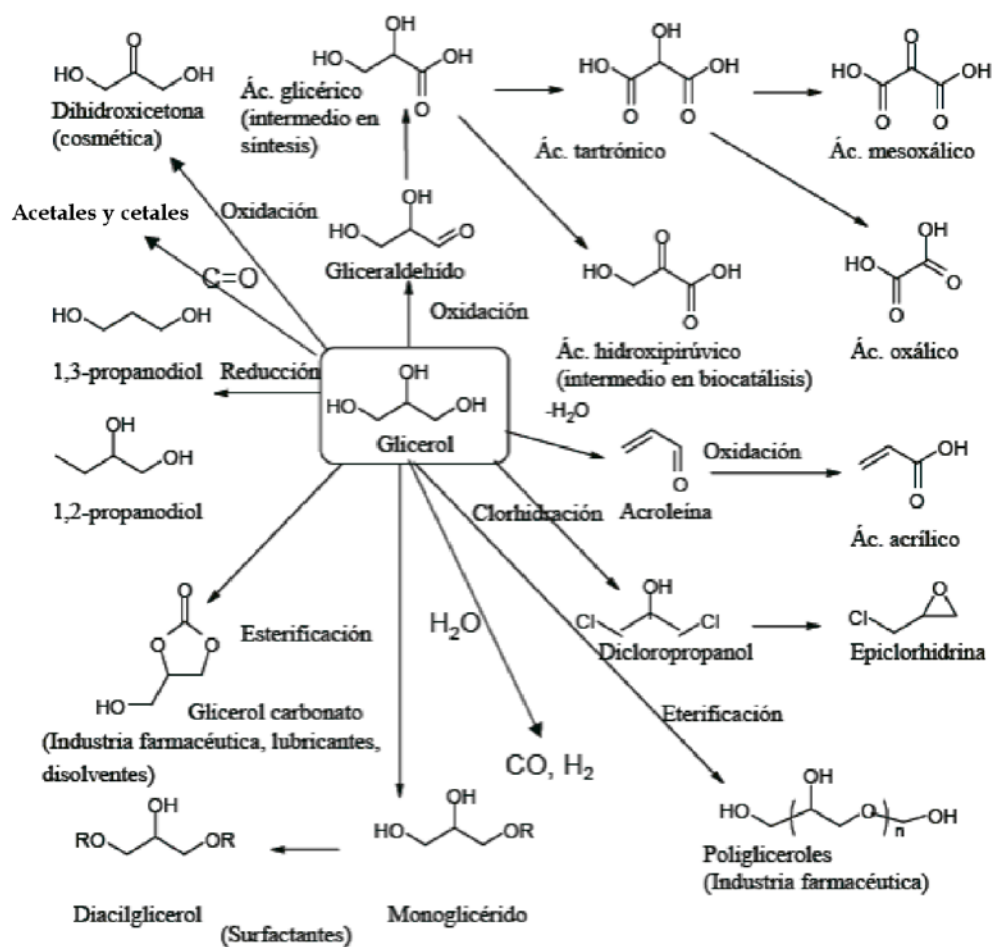


Figura 1.5. Producción global de glicerol y evolución de su precio, adaptado de Quispe *et al.* [20]

El *glicerol* es un compuesto químico muy versátil, con numerosas aplicaciones químicas debido a su combinación única de propiedades físico-químicas. Es soluble en agua, casi incoloro, inodoro, viscoso y se trata de un líquido higroscópico con alto punto de ebullición. La molécula de glicerol contiene tres grupos hidroxilo hidrofílicos, responsables de su solubilidad en agua y su naturaleza higroscópica [21]. En la actualidad, se estiman más de 2000 usos directos del glicerol, incluyendo muchas aplicaciones en distintos campos: industria de la alimentación, productos cosméticos y farmacéuticos,

tabaco, medicinas y para la fabricación de explosivos, plastificantes, emulsionantes, humectantes y lubricantes; pero sólo una pequeña fracción se emplea para transformarla en otros productos químicos de mayor valor añadido. Además, el glicerol es muy estable en condiciones normales de almacenamiento, compatible con otros muchos productos químicos, prácticamente no es irritante en sus distintos usos y no se conocen efectos ambientales negativos.

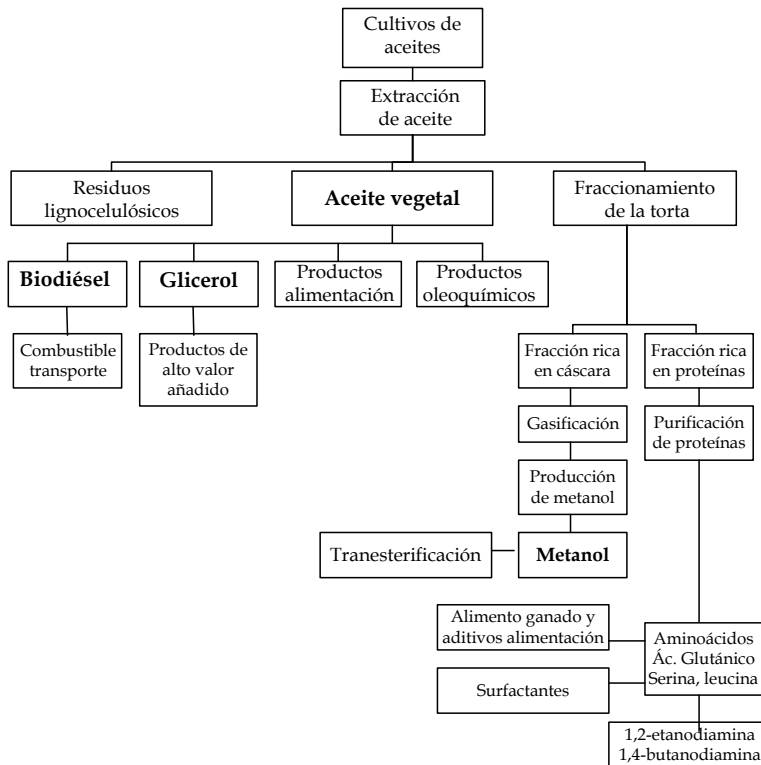
En los últimos años, hay un creciente interés en la búsqueda de nuevas aplicaciones para estos excedentes de glicerol y en el desarrollo de nuevas rutas sintéticas para su transformación en productos químicos de alto valor añadido que tengan un volumen de consumo elevado, así como para obtener productos que hasta ahora no se derivaban del glicerol, debido a su alto coste como materia prima. Estos nuevos procesos favorecerán el balance económico neto global y reducirán el coste total de la producción de biodiésel. Algunas de las principales rutas sintéticas de transformación química del glicerol se muestran en el Esquema 1.3. Se observa que la alta funcionalización de la glicerina permitiría obtener un gran número de productos químicos valiosos a través de un amplio espectro de reacciones químicas, en las que la catálisis heterogénea puede jugar un papel fundamental. En la bibliografía científica, se han propuesto varias reacciones catalíticas para la conversión de la glicerina como son: hidrogenolisis a propanodiolos [22-25], obtención de gas de síntesis [26, 27], eterificación con alquenos [28-30], oxidación [31, 32], polimerización a oligogliceroles [33, 34], deshidratación a acroleína [35-38], y síntesis de ésteres grasos [39].



Esquema 1.3. Obtención de diferentes productos químicos a partir del glicerol

Por lo tanto, se puede afirmar que las fluctuaciones en el coste de las materias primas y en el precio del glicerol afectan tanto a la capacidad de las plantas de biodiésel como al coste de producción de dicho biocombustible [40]. Por ello es fundamental, tanto la búsqueda de materias primas más económicas como el aprovechamiento del glicerol y la recuperación del metanol que no ha

reaccionado. Un ejemplo de plataforma oleoquímica se presenta en el Esquema 1.4.

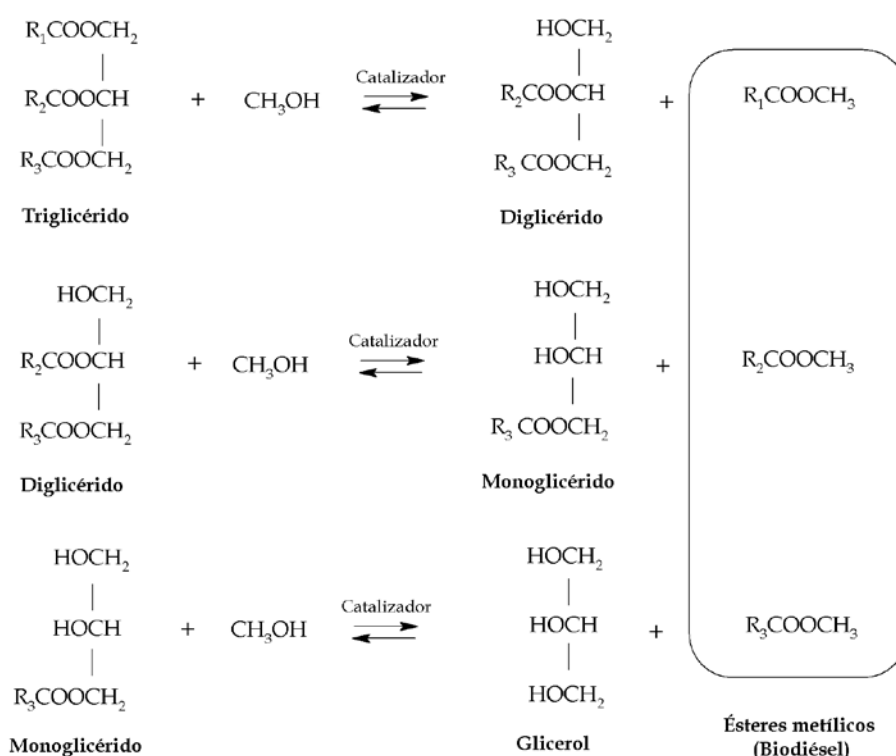


Esquema 1.4. Ejemplo de una plataforma oleoquímica en una biorrefinería, adaptado de Naik *et al.* [41]

### 1.2.2. Transesterificación de triglicéridos para la producción de biodiésel

La reacción de *transesterificación* es un proceso químico que consiste en una secuencia de tres reacciones químicas reversibles, mediante las cuales una molécula de triglicérido en contacto con un alcohol se transforma en un diglicérido, éste a su vez se convierte en un monoglicérido que, finalmente,

origina el glicerol. En cada etapa se genera una molécula de éster metílico cuya mezcla es lo que se conoce como biodiésel (Esquema 1.5).



Esquema 1.5. Reacciones químicas implicadas en la transesterificación de triglicéridos con metanol

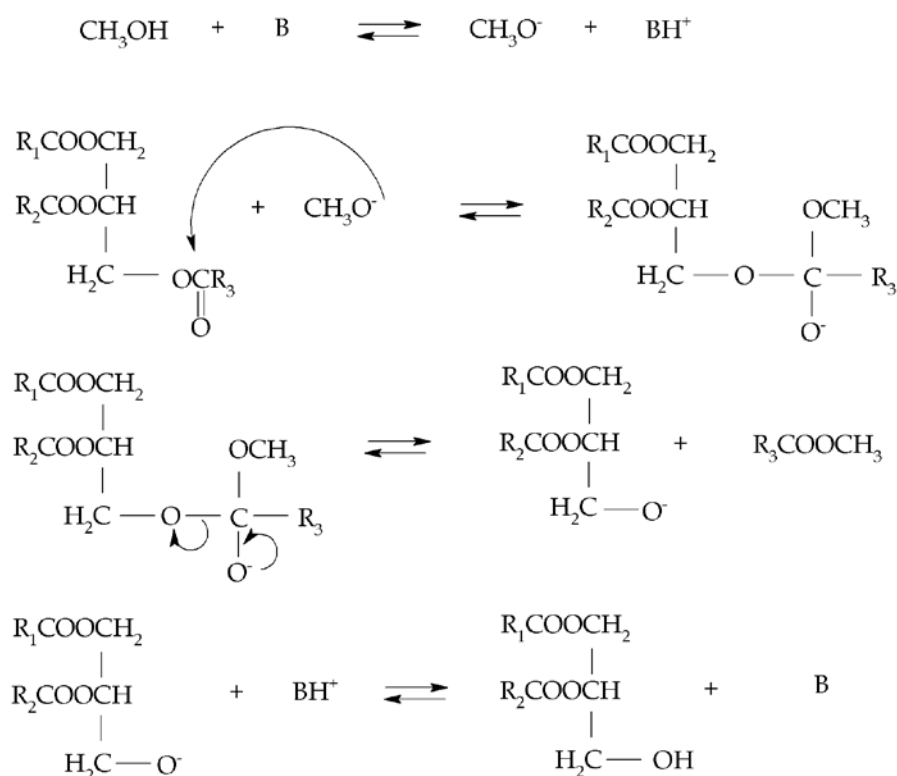
Normalmente se emplea un catalizador para mejorar la cinética del proceso y obtener altos rendimientos en biodiésel. La naturaleza de dicho catalizador es fundamental, ya que puede condicionar el aceite de partida utilizado como materia prima, así como las condiciones de reacción y las etapas posteriores de separación. El alcohol más utilizado es el metanol, debido a que su precio es más bajo y a su mayor reactividad y disponibilidad [42]. Aunque, teóricamente, la reacción de transesterificación requiere tres

moléculas de alcohol por molécula de triglicérido, es necesario usar un exceso del alcohol para favorecer la formación del producto final, ya que las reacciones intermedias son reversibles [43, 44]. Los principales parámetros que afectan al proceso catalítico y al rendimiento en biodiésel son: el tipo y la cantidad de alcohol utilizado, la naturaleza de catalizador, la temperatura y tiempo de reacción y el contenido en ácidos grasos libres y agua del aceite de partida [7].

El método convencional se lleva a cabo en un reactor tipo batch, empleando *catálisis homogénea básica* y operando entre 60-65 °C, a presión atmosférica. La relación alcohol:aceite varía entre 4:1 y 20:1, siendo 6:1 la proporción más utilizada y la carga de catalizador oscila entre 0.3% y 1.5% en peso respecto a la cantidad de aceite usada [45]. En la industria, los catalizadores más utilizados son NaOH y KOH, ya que son más baratos y con mayor disponibilidad.

El mecanismo de la reacción de transesterificación mediante catálisis básica ocurre en tres etapas (Esquema 1.6). El metanol reacciona con la base generando el anión metóxido, que ataca al grupo carbonilo de una molécula de triglicérido, formando un intermedio tetraédrico. Éste se descompone en un éster de ácido graso y un anión diglicérido. A continuación, se transfiere un protón desde el ácido conjugado de la base a este anión, y se regenera la especie básica activa catalíticamente. Esta secuencia se repite dos veces para obtener primeramente el monoglicérido y, finalmente, el glicerol y la mezcla de ésteres que forman el biodiésel [16, 46].

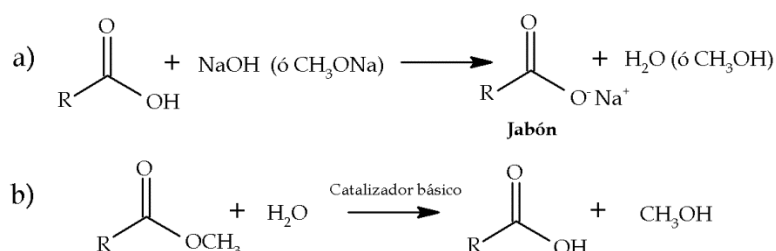




Esquema 1.6. Mecanismo de la reacción de transesterificación de triglicéridos mediante catálisis básica, adaptado de Singh *et al.* [16]

Sin embargo, el uso de catalizadores homogéneos básicos alcalinos para esta reacción conlleva una serie de problemas. En primer lugar, el aceite de partida debe poseer un contenido en ácidos grasos libres inferior al 0.5% en peso y debe ser lo más anhidro posible (contenido en agua inferior a 0.06%). Esto se debe, por un lado, a que los ácidos grasos libres pueden reaccionar con el catalizador básico, desactivándolo y formando jabones, que traen consigo problemas de separación de las emulsiones formadas e incrementando el coste del proceso (Esquema 1.7 a)). Por otra parte, el agua promueve la hidrólisis de

los ésteres alquílicos (en este caso, ésteres metílicos) a sus ácidos grasos correspondientes, disminuyendo así el rendimiento del proceso [45, 47] (Esquema 1.7 b)). En segundo lugar, se incrementa el número de etapas de lavado y purificación para poder obtener biodiésel de la calidad deseada, dirigidas a eliminar los metales alcalinos, incrementando así los costes de producción del biodiésel.

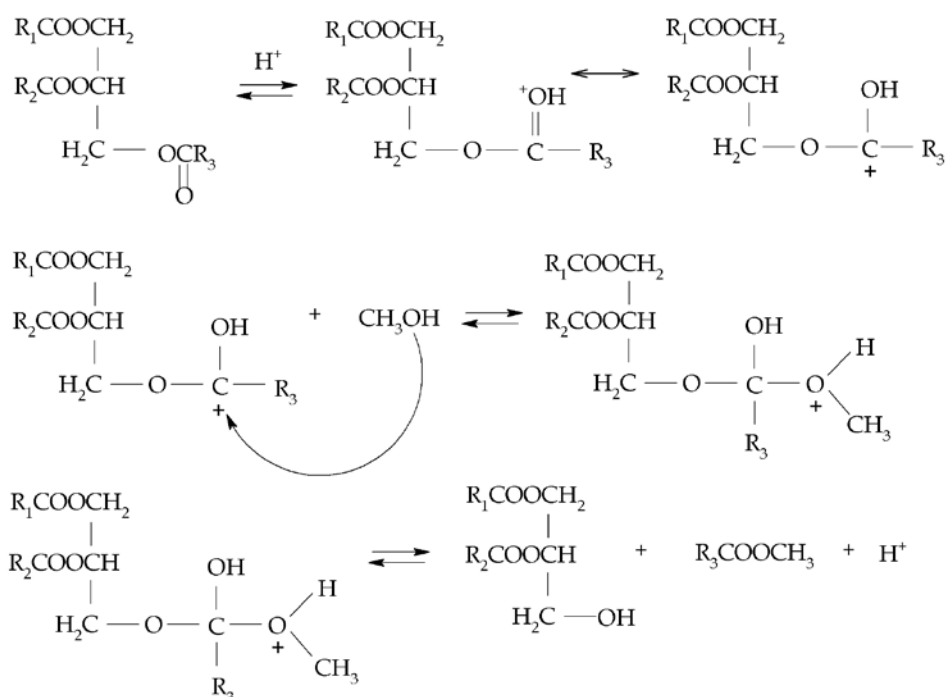


**Esquema 1.7. (a) Reacción entre el catalizador básico y los ácidos grasos libres para producir jabón; (b) Reacción de hidrólisis de los ésteres alquílicos, adaptado de Lotero *et al.* [47]**

Para resolver estos problemas, algunos investigadores proponen utilizar *catálisis homogénea ácida*, ya que la actividad catalítica no se ve influenciada por la presencia de ácidos grasos libres, porque el catalizador ácido puede catalizar simultáneamente ambas reacciones: la esterificación de ácidos grasos libres y la transesterificación de triglicéridos. De esta forma, podrían emplearse materias primas de bajo coste, con un alto contenido en ácidos grasos libres. Aunque el catalizador ácido más utilizado es el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se han empleado también otros ácidos como  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o ácidos sulfónicos orgánicos. A pesar de que estos catalizadores dan altos rendimientos en biodiésel, la reacción transcurre más lentamente y requiere que la temperatura y la presión de la reacción sean más altas, además de una mayor relación

alcohol:aceite. Por otro lado, el uso de ácidos líquidos puede ocasionar problemas ambientales y de corrosión en el reactor [14].

En el mecanismo de la reacción de transesterificación mediante catálisis ácida (Esquema 1.8), la etapa clave es la protonación del oxígeno del grupo carbonilo, aumentando así la afinidad electrónica del átomo de carbono adyacente, que lo hace más susceptible a un ataque nucleofílico.



**Esquema 1.8. Mecanismo de la reacción de transesterificación de triglicéridos mediante catálisis ácida, adaptado de Lotero *et al.* [47]**

De esta forma, la molécula de alcohol ataca a este átomo de carbono y forma un intermedio tetraédrico. La migración del protón da lugar a un grupo saliente, promoviendo la ruptura de la especie hemiacetal para generar un

éster metílico protonado y una molécula de diglicérido; la transferencia del protón, regenera así el catalizador. Esta secuencia se repite de forma que se obtienen 3 moléculas de éster metílico y una de glicerol como productos finales [46, 47]. Este proceso es más lento que el mecanismo de la catálisis homogénea básica.

Los trabajos científicos publicados sobre producción de biodiésel mediante catálisis homogénea, tanto básica como ácida, son muy numerosos. Por este motivo, en la bibliografía podemos encontrar diversos trabajos de revisión que profundizan en este tipo de catálisis y recogen los resultados más destacables [14, 47-51]. Algunos de estos resultados se recogen en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2. Comparación de condiciones y rendimientos para catálisis homogénea básica y ácida [49]**

Catalizador	Materia prima	Condiciones (*)	Rendimiento FAME (%)	Ref.
NaOH	Aceite fritura	metanol:aceite=7:1, 1.1% cat., 60°C, 0.33h	88.8	[52]
KOH	Aceite usado	metanol:aceite =9:1, 6% cat., 87°C, 2h	87.0	[53]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Aceite usado	metanol:aceite =20:1, 4% cat., 95°C, 20h	90.0	[54]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Aceite usado	metanol:aceite =245:1, 30% cat., 70°C, 4h	99.0	[55]

(\*) El porcentaje de catalizador es en peso respecto al aceite y la relación alcohol:aceite es molar

Estos problemas asociados a la catálisis homogénea, tanto básica como ácida, han impulsado la búsqueda de alternativas, y entre estas líneas de investigación destaca el desarrollo de catalizadores heterogéneos. La *catálisis*

*heterogénea* presenta una serie de ventajas frente a la catálisis homogénea, como son: una sencilla recuperación del catalizador que posibilita su reutilización; requiere menos etapas de separación y purificación, abaratando así el proceso; al eliminarse algunas de estas etapas, disminuye considerablemente el volumen de agua utilizado para el proceso de lavado; el empleo de catalizadores sólidos resulta menos corrosivo, por lo que son menos perjudiciales para el medio ambiente y se obtiene un glicerol de alta pureza (>99%) [46, 48-50, 56-58].

Los catalizadores heterogéneos utilizados en la producción de biodiésel se dividen en tres grupos principales: básicos, ácidos y enzimáticos. La selección del tipo de catalizador a utilizar dependerá del tipo de materia prima que se emplee, de las condiciones de operación y del coste y disponibilidad del propio catalizador. Aunque las enzimas presentan una alta actividad catalítica, su coste es demasiado elevado, por lo que se consideran menos competitivas.

En lo que respecta a los *catalizadores sólidos básicos*, su estudio se ha desarrollado ampliamente en los últimos años, y se han publicado trabajos sobre catalizadores de muy diversa naturaleza [59-64]. Aunque algunos de ellos han originado resultados prometedores, el empleo de aceites que contengan un alto contenido en ácidos grasos libres y humedad plantea serios inconvenientes, al igual que ocurre en la catálisis homogénea básica. En cuanto al mecanismo de reacción, aunque no ha sido tan estudiado como en catálisis homogénea básica, es razonable pensar que la reacción comienza también con la formación del grupo metóxido sobre los centros básicos de la superficie del catalizador, que reaccionan con el triglicérido presente en el medio líquido. El problema es que los aniones derivados del diglicérido y monoglicérido formados no son solubles en el aceite, sino que podrían ubicarse cerca del

ácido conjugado formado sobre la superficie del catalizador, bloqueando así algunos centros activos. Por esta razón, los catalizadores heterogéneos básicos son menos activos que los homogéneos y requieren condiciones más drásticas de temperatura, presión y relación molar metanol:aceite. Además, con frecuencia se produce la lixiviación parcial del catalizador sólido básico, que puede contribuir a la actividad catalítica global mediante un proceso catalítico homogéneo, que se superpone al heterogéneo que ocurre sobre la superficie del catalizador sólido básico [65].

A pesar de estos inconvenientes, son muchos y variados los catalizadores heterogéneos básicos que se han propuesto en la bibliografía, recopilando en la Tabla 1.3 algunos de los sistemas más estudiados [46]. Así se ha evaluado el comportamiento catalítico de zeolitas básicas [66, 67], óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas [68, 69], óxidos alcalinotérreos, siendo el CaO el más estudiado [70-74], sales e hidróxidos alcalinos soportados [75, 76], resinas aniónicas [77] y bases orgánicas como las guanidinas [78]. También se han empleado óxidos mixtos máxicos o soportados con el fin de prevenir la lixiviación debido a la fuerte interacción entre los dos óxidos, o para aumentar la resistencia a los ácidos grasos libres y a la humedad [79-82]. Además, se ha estudiado el efecto del dopado de óxidos metálicos, generalmente, con óxidos de metales alcalinos para incrementar así su carácter básico [83-85].

Tabla 1.3. Catalizadores sólidos básicos usados en la producción de biodiésel

Catalizador	Materia prima	Condiciones (*)	Rendimiento FAME (%)	Ref.
Zeolita ETS-10	Aceite soja	metanol:aceite=6:1, 10% cat., 120°C, 24h	94.6	[66]
Zeolita NaX KOH	Aceite soja	metanol:aceite=10:1, 3% cat., 65°C, 8h	85.6	[67]
Mg-Al HT	Aceite colza	metanol:aceite=6:1, 1.5% cat., 65°C, 4h	90.5	[69]
Mg-Al HT	Aceite palma	metanol:aceite=30:1, 7% cat., 100°C, 6h	86.6	[86]
Ca-Al Hidrocalumita	Aceite girasol	metanol:aceite=12:1, 1% cat., 60°C, 3h	97.0	[87]
MgO	Aceite soja	metanol:aceite=12:1, 5% cat., 200°C, 1h	98.0	[68]
CaO	Aceite girasol	metanol:aceite=13:1, 1% cat., 60°C, 1.5h	94.0	[71]
BaO	Aceite <i>camelina sativa</i>	metanol:aceite=9:1, 1% cat., 100°C, 3h	83.0	[88]
Li-ZnO	Aceite soja	metanol:aceite=12:1, 5% cat., 65°C, 3h	96.3	[89]
Li-CaO	Aceite girasol	metanol:aceite=14:1, 0.2% cat., 60°C, 3h	90.0	[85]
CaO/ZnO	Aceite girasol	metanol:aceite=12:1, 1.3% cat., 60°C, 2h	90.0	[80]
CaO/SBA-15	Aceite girasol	metanol:aceite=12:1, 1% cat., 60°C, 5h	95.0	[73]
MgO/SBA-15	Mezcla aceites	17g. etanol/50g. aceite, 2% cat., 220°C, 5h	96.0	[90]

**Tabla 1.3. Catalizadores sólidos básicos usados en la producción de biodiésel (continuación)**

Catalizador	Materia prima	Condiciones (*)	Rendimiento FAME (%)	Ref.
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aceite palma	metanol:aceite=12:1, 3.5% cat., 65°C, 5h	98.6	[91]
Na/NaOH/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aceite soja	metanol:aceite=9:1, 1% cat., 60°C, 2h	96.0	[92]
KF/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aceite soja	metanol:aceite=12:1, 2% cat., 65°C, 3h	99.0	[93]
KNO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aceite soja	metanol:aceite=15:1, 6.5% cat., 70°C, 7h	90.0	[94]
ZnO-CaO	Aceite girasol	metanol:aceite=12:1, 4% cat., 60°C, 1h	94.0	[81]
CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aceite soja	metanol:aceite=20:1, 5% cat., 58°C, 1h	94.3	[95]
MgO-CaO	Aceite girasol	metanol:aceite=12:1, 2.5% cat., 60°C, 3h	92.0	[96]
Resina A26	Triacetina	metanol:triacetina=6:1, 1.67% cat., 60°C, 4h	90.0	[77]
Biguanidinas soportadas	Aceites vegetales	metanol:aceite=6.9:1, 0.02% cat., 70°C, 1h	>90	[78]

(\*) El porcentaje de catalizador es en peso respecto al aceite y la relación alcohol:aceite es molar

Como se ha indicado anteriormente, aunque los catalizadores sólidos básicos presentan buenos rendimientos, se ven afectados por la presencia de ácidos grasos libres y humedad en los aceites de partida. Por este motivo, su uso no es adecuado para el tratamiento de materias primas de menor calidad para la producción de biodiésel. Además, presentan el inconveniente de que,

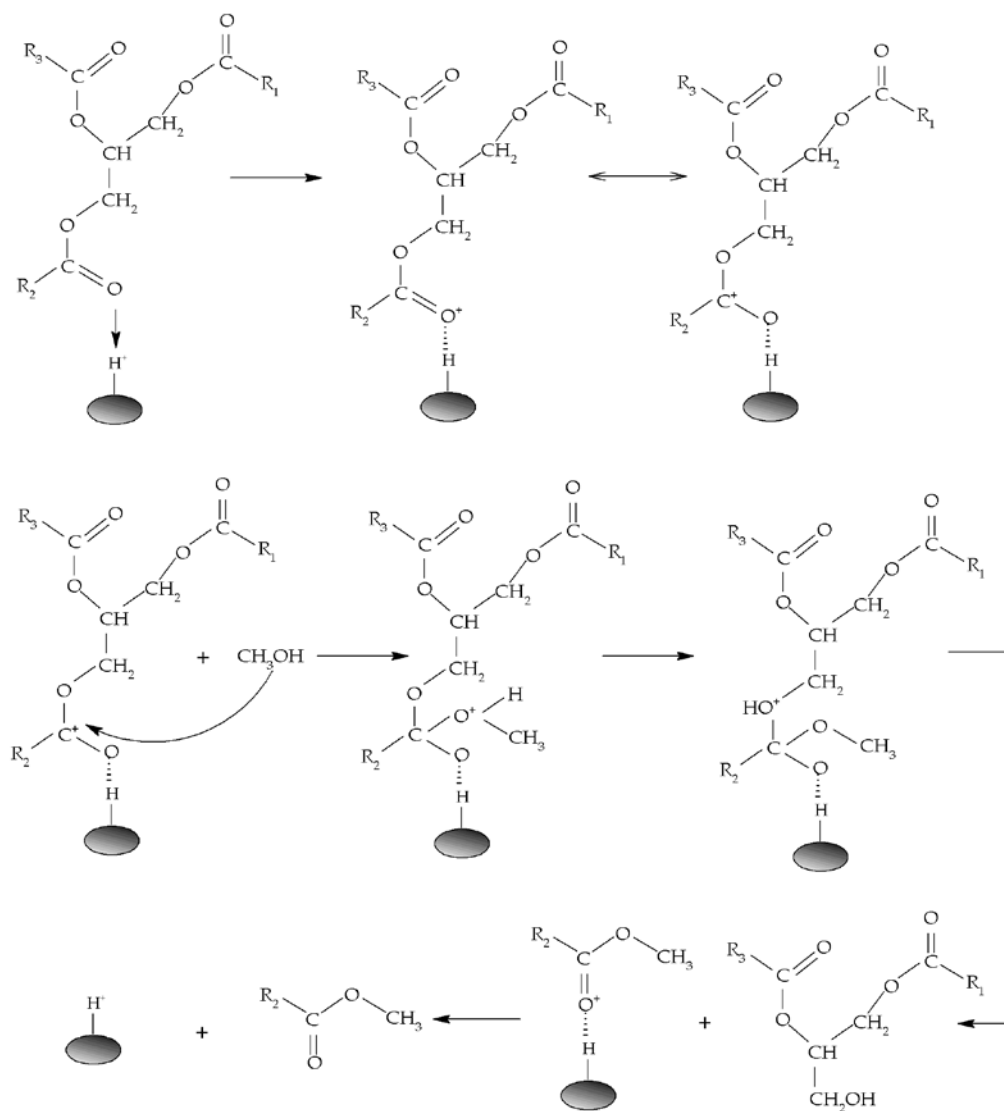


con frecuencia, parte del catalizador se lixivia en el medio de reacción, por lo que existe también una contribución catalítica homogénea, con todas las desventajas asociadas a ella. Por estas razones, hoy en día existe un interés en el desarrollo de *catalizadores sólidos ácidos*, más resistentes a la presencia de ácidos grasos libres y agua que los catalizadores básicos, con menos problemas de corrosión y medioambientales que los ácidos líquidos. Otra importante ventaja de este tipo de catalizadores es que pueden catalizar de forma simultánea las reacciones de esterificación y transesterificación, lo que hace posible el empleo de materias primas más baratas, con alto contenido en ácidos grasos. Sin embargo, su actividad catalítica es más baja y requieren condiciones más drásticas de temperatura, presión y relación molar alcohol:aceite.

En relación al mecanismo de la catálisis ácida, en el proceso homogéneo, el oxígeno del grupo carbonilo del triglicérido es protonado por el catalizador ácido, sufriendo el ataque del alcohol. En el caso de catalizadores sólidos ácidos, el mecanismo debe ser similar, con la diferencia de que el triglicérido se adsorbe sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, en la bibliografía no queda claro cómo la reacción tiene lugar sobre la superficie del catalizador y se han propuesto dos rutas mecanísticas: la adsorción de un reactivo (mecanismo Eley-Rideal) o de los dos reactivos (mecanismo Langmuir-Hinshelwood). En el mecanismo tipo Eley-Rideal, el grupo carboxilo del triglicérido se adsorbe sobre los centros activos del catalizador donde se protona, de forma que el alcohol, que se encuentra en la fase líquida, puede atacarlo. Sin embargo, en el mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood, ambas especies, el triglicérido y el alcohol, se adsorben sobre los centros activos del catalizador y la reacción se da entre las especies adsorbidas. Suwannkarn *et al.* [97] han sugerido que el tipo de mecanismo dependerá de la naturaleza del alcohol empleado, de tal forma que alcoholes de cadena corta siguen el

mecanismo tipo Eley-Rideal y para alcoholes de cadena más larga se produce la adsorción de ambos reactivos. Debido a que generalmente se usa metanol o etanol como alcohol para la transesterificación, podemos suponer que el mecanismo que se sigue es de tipo Eley-Rideal. Además, este mecanismo se sigue tanto si los centros ácidos son tipo Brönsted como Lewis, y se basa en tres etapas: i) se inicia con la adsorción del triglicérido sobre un centro ácido del catalizador, con el que interacciona el átomo de oxígeno del grupo carbonilo del triglicérido, formándose un intermedio en el que el carbono del grupo carbonilo posee carácter electrofílico y es susceptible de ser atacado; ii) el alcohol ataca dicho átomo de carbono y el mecanismo procede como en la catálisis homogénea ácida; y iii) desorción de los productos finales. Como pueden darse de forma simultánea la esterificación y la transesterificación, el procedimiento es similar, sólo que se produce la adsorción de los ácidos grasos libres sobre los centros activos del catalizador, que reaccionan con el alcohol que está en la fase líquida; finalmente, se desorben el éster y agua formados [56].

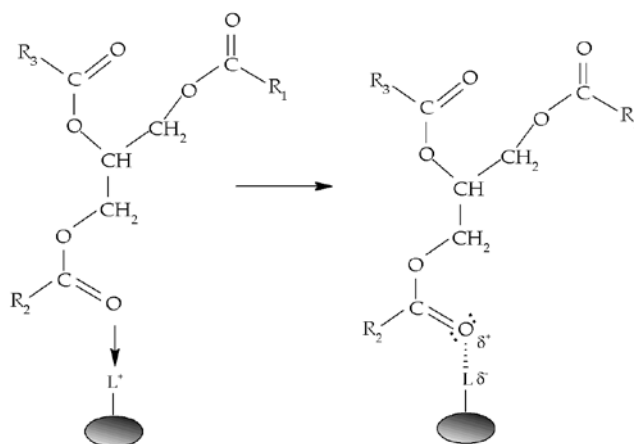
Tanto los catalizadores ácidos tipo Brönsted como Lewis se han empleado en la síntesis de biodiésel, y ambos catalizan tanto la reacción de esterificación como la de transesterificación. Sin embargo, se ha comprobado que los catalizadores ácidos tipo Brönsted son más activos en la esterificación, mientras que los de tipo Lewis lo son en la reacción de transesterificación [98]. En el Esquema 1.9 se expone el mecanismo de la reacción de transesterificación mediante catálisis heterogénea ácida tipo Brönsted. Se observa que, tras la adsorción del triglicérido sobre el centro ácido, el mecanismo es prácticamente análogo al de la catálisis homogénea ácida.



**Esquema 1.9. Mecanismo de la reacción de transesterificación de triglicéridos mediante catálisis heterogénea ácida tipo Brønsted, basado en Xu *et al* [99]**

Cuando los centros ácidos son tipo Lewis, los pares electrónicos no compartidos del oxígeno del grupo carbonilo se coordinan al centro ácido de

Lewis, generando una carga positiva parcial sobre este átomo y haciendo al carbono más electrofílico (Esquema 1.10). A continuación, el mecanismo transcurre de igual forma que el representado en el Esquema 1.9. Si la fortaleza de los centros ácidos es demasiado alta, puede dificultar la desorción de los productos y ralentizar la velocidad de la reacción [98].



Esquema 1.10. Adsorción de un triglicérido sobre un centro ácido tipo Lewis.

Los catalizadores sólidos ácidos propuestos para la producción de biodiésel son muy numerosos y de diversa naturaleza (Tabla 1.4). Así, se han empleado óxidos metálicos sulfatados [100-105], óxidos mixtos, dopados o soportados [106-110], zeolitas [111-113], sílices mesoporosas funcionalizadas con grupos sulfónicos [114-116], heteropoliácidos [117-119], resinas de cambio iónico [120-122], carbones sulfonados [123, 124] y fosfatos como  $\text{VOPO}_4$  [125] y  $\text{TaOPO}_4$  [126] o titanoniobatos [127], entre otros.

En la Tabla 1.4 se recogen algunos de los resultados publicados en la bibliografía sobre producción de biodiésel con algunos de estos catalizadores sólidos ácidos.

Tabla 1.4. Catalizadores sólidos ácidos usados en la producción de biodiésel

Catalizador	Materia prima	Condiciones (*)	Rendimiento FAME (%)	Ref.
Zeolita tipo-Y	Aceite usado	metanol:aceite=6:1, 460°C, 0.4h	26.6	[113]
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Aceite usado	metanol:aceite=70:1, 3.7% cat., 65°C, 14h	87.0	[117]
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Aceite colza	metanol:aceite=6:1, 3% cat., 200°C, 10h	77.0	[128]
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Aceite soja	metanol:aceite=90:1, 1% cat., 65°C, 24h	75.8	[99]
ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Aceite palma	metanol:aceite=6:1, 1% cat., 200°C, 1h	90.3	[100]
TiO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Aceite soja	metanol:aceite=6:1, 5% cat., 120°C, 1h	40.0	[129]
SnO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Aceite palma	metanol:aceite=10:1, 3% cat., 180°C, 3h	65.0	[103]
ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / MCM-41	Aceite girasol	etanol:aceite=12:1, 14.6% cat., 200°C, 6h	91.5	[104]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Aceite soja	metanol:aceite=40:1,6. 7% cat., 250°C, 20h	80.0	[130]
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Aceite girasol	metanol:aceite=15:1, 3% cat., 200°C, 5h	97.0	[131]
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> / MCM-41	Aceite girasol	metanol:aceite=12:1, 10% cat., 200°C, 2.5h	82.0	[109]
Al-SBA-15	Aceite girasol	metanol:aceite=12:1, 5% cat., 200°C, 4h	96.0	[107]
Zr-SBA-15	Aceite palma	metanol:aceite=30:1, 10% cat., 200°C, 3h	72.0	[132]

**Tabla 1.4. Catalizadores sólidos ácidos usados en la producción de biodiésel (continuación)**

Catalizador	Materia prima	Condiciones (*)	Rendimiento FAME (%)	Ref.
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SBA-15	Aceite girasol	metanol:aceite=12:1, 6.7% cat., 200°C, 6h	92.5	[108]
HSO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Aceite girasol	metanol:aceite=6:1, 1.5% cat., 200°C, 5h	60.0	[133]
HSO <sub>3</sub> -SBA-15	Aceite palma	metanol:aceite=20:1, 6% cat., 140°C, 4h	95.0	[114]
Amberlita-15	Aceite soja	metanol:aceite=150:1, 25% cat., 65°C, 8h	56.0	[134]
Amberlita-15	Aceite palma	metanol:aceite=300:1, 60°C, 8h	85.0	[122]
Carbohidratos sulfonados	Aceite usado	metanol:aceite=30:1, 10% cat., 80°C, 8h	92.0	[123]
VOPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Aceite soja	metanol:aceite=27:1, 5% cat., 150°C, 1h	80.0	[125]
TaOPO <sub>4</sub> mesoporoso	Aceite girasol	metanol:aceite=12:1, 5% cat., 200°C, 4h	93.0	[126]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Aceite Jatropha	metanol:aceite=9:1, 5% cat., 120°C, 6h	7.7	[135]

(\*) El % de catalizador es en peso respecto al aceite y la relación alcohol:aceite es molar

Los datos mostrados en la Tabla 1.4 reflejan que el uso de catalizadores sólidos ácidos representa una opción muy interesante para la producción de biodiésel. Dentro de la gran variedad de catalizadores publicados en la bibliografía, el óxido de niobio ha demostrado ser activo en reacciones de esterificación, ya que su hidratación incrementa su acidez y, además, es

resistente al agua. Así, Chen *et al.* [136] emplearon ácido nióbico para la esterificación de ácido acético con etanol, comprobando que el catalizador no se desactivaba y exhibía una conversión del 72%, con una selectividad hacia acetato de etilo del 100% a 120 °C, siendo más efectivo en estas condiciones que otros catalizadores sólidos ácidos como resinas de intercambio catiónico, zeolitas, circonia y titania sulfatadas, entre otros. Posteriormente, Shirai *et al.* [137] estudiaron el comportamiento catalítico, en este mismo proceso, de catalizadores basados en monocapas de ácido nióbico soportadas sobre sílice, concluyendo que se obtenían actividades 20 veces superiores a las del ácido nióbico másico. Además, la esterificación de ácido acético con un alcohol de cadena larga, 1-decanol, se ha realizado también usando ácido nióbico como catalizador, resultando también ser más efectivo que otros catalizadores ácidos como SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [137]. Asimismo, se ha estudiado este catalizador, ácido nióbico, en otras reacciones como la esterificación de ácido acrílico con metanol, alcanzando altos valores de conversión (95.1%) y rendimiento (95%) [138]. Por otra parte, niobosilicatos tipo SBA-15 funcionalizados con 3-mercaptopropil-trimetoxisilano son activos en la esterificación de glicerol y ácido acético, alcanzándose una conversión del 94% y una selectividad a triacetilglicerol del 38% a 150 °C, con una relación molar ácido acético:glicerol de 9:1 [139].

De igual forma, se han ensayado catalizadores basados en niobio para reacciones de transesterificación. Así, Aresta *et al.* [140] estudiaron óxidos y alcóxidos de los elementos del Grupo 5 de la Tabla Periódica (V, Nb y Ta) en la transesterificación de carbonato de etileno con distintos alcoholes (metanol, etanol y alcohol alílico), siendo los más activos los compuestos de vanadio y de niobio que pudieron emplearse durante varios ciclos sin pérdida de actividad. El óxido de niobio se utilizó también para la transesterificación de β-cetoésteres

con diferentes alcoholes [141], obteniéndose buenas conversiones y rendimientos aceptables.

Por tanto, los estudios publicados revelan que el óxido de niobio es un catalizador adecuado para la producción de biodiésel, aunque principalmente se ha usado para reacciones de esterificación. Además, aunque se ha utilizado como soporte de heteropoliácidos [119, 142, 143], resulta más interesante su uso como fase activa, y se pueden encontrar algunos ejemplos en la bibliografía. Así, Srilatha *et al.* [144] estudiaron la influencia de la longitud de la cadena alquílica y el grado de insaturación de distintos ácidos carboxílicos y de mezclas de los mismos, en la esterificación con metanol a diferentes temperaturas, utilizando  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como catalizador. Estos autores llegaron a la conclusión de que a medida que la longitud de la cadena aumentaba, la reactividad de los ácidos grasos disminuía, mientras que se incrementaba con el grado de insaturación. Además, se ha comparado el comportamiento catalítico del óxido de niobio con otros catalizadores sólidos ácidos. Por ejemplo, Aranda *et al.* [145] emplearon  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en su forma hidratada, demostrando que era más activo que las zeolitas en la esterificación de ácidos grasos derivados del aceite de palma con alcoholes de cadena corta (metanol y etanol). Asimismo, observaron que una etapa previa de calcinación del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  era clave para activar los centros catalíticos y obtener conversiones más altas. Posteriormente, emplearon el ácido nióbico para la esterificación de distintos ácidos grasos (laúrico, palmítico, esteárico, oleico y linoleico) con metanol [146]. Melo Jr. *et al.* [147] compararon el comportamiento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  en la esterificación de ácido oléico con metanol usando microondas. Ambos catalizadores dieron rendimientos similares (~68%), a 200°C y tras 20 minutos, pero aunque la desactivación no era muy alta para ninguno de los dos materiales tras 4 ciclos de reacción, la circonia sulfatada perdió más



actividad que el óxido de niobio. Por otro lado, Zanette *et al.* [135] han estudiado diferentes catalizadores heterogéneos (resinas, zeolitas, arcillas, hidrotalcitas, alúminas y óxido de niobio) en la transesterificación de aceite de *Jatropha curcas*, a 60 °C y 120 °C tras 6 horas de reacción, con una relación molar metanol:aceite de 9:1 y un porcentaje en peso de catalizador del 5%. Sin embargo, los rendimientos en biodiésel en presencia de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fueron bajos en esas condiciones de reacción (1.6% y 7.7% a 60 °C y 120 °C respectivamente).

Con objeto de mejorar las propiedades catalíticas del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se han realizado algunos estudios tratándolo con diferentes ácidos. Así, Portilho *et al.* [148] han patentado el uso del óxido de niobio(V) tratado con ácido ortofosfórico para la producción de biodiésel, mediante la transesterificación de aceites vegetales y grasas con metanol o etanol. Brandão *et al.* [149], después de tratar el ácido níobico con los ácidos sulfúrico, fosfórico y nítrico, se ha evaluado su comportamiento catalítico en reacciones de esterificación y de transesterificación. El catalizador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> resultó ser el más ácido, presentando la actividad catalítica más alta ( $y_{\text{biodiésel}}=14\%$ ) para la transesterificación de aceite de soja con distintos alcoholes (metanol, etanol, 2-propanol y n-butanol), aunque todos los sólidos preparados fueron activos en esta reacción. En cuanto al proceso de esterificación, el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O no mostró apenas actividad, mientras que Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fueron los más activos ( $y_{\text{biodiésel}}=57\%$ ). Pietre *et al.* [150] sintetizaron también catalizadores basados en ácido níobico tratado con ácidos sulfúrico y fosfórico, y evaluaron su comportamiento catalítico en la esterificación de ácido oléico y en la transesterificación de aceite de soja con metanol. Los rendimientos más altos (78% para esterificación y 40% para transesterificación, tras 5 horas de reacción a 70 °C) se obtuvieron con el catalizador NbSO<sub>4</sub>, que mantuvo su acidez incluso después de 5 ciclos de reutilización, mostrando una alta estabilidad.

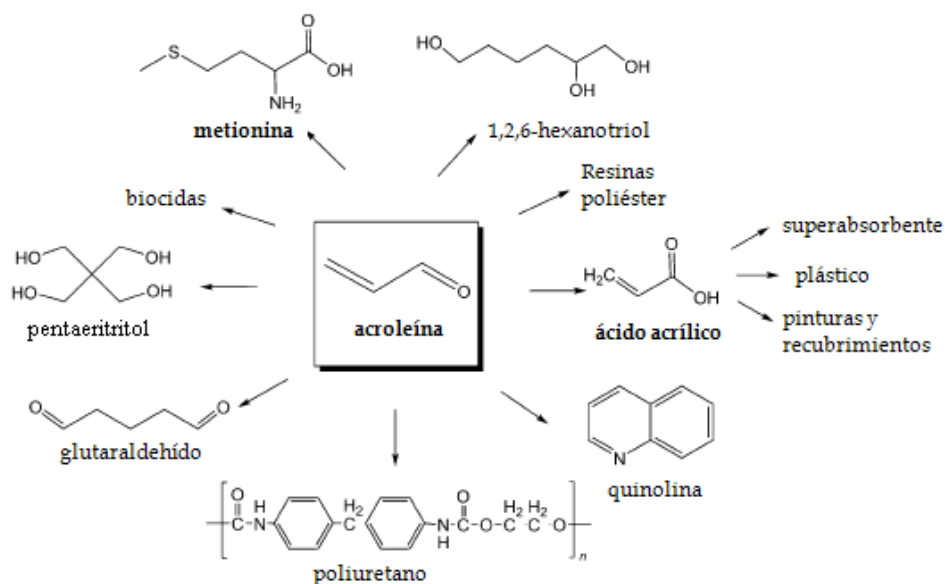
Estos estudios han puesto de manifiesto que los catalizadores basados en óxido de niobio son materiales interesantes para la producción de biodiésel, tanto mediante esterificación de ácidos grasos como por transesterificación de los triglicéridos presentes en aceites vegetales y grasas animales, ya que exhiben una alta actividad catalítica y rendimiento en ésteres alquílicos.

### **1.2.3. Deshidratación de glicerol para la obtención de acroleína**

Como se ha comentado anteriormente, es necesario buscar nuevas aplicaciones al glicerol para aprovechar, mediante su valorización por transformación en compuestos de alto valor añadido, los excedentes generados en las plantas de producción de biodiésel. Actualmente, se están investigando distintas alternativas, siendo una de las más estudiadas y prometedoras la deshidratación del glicerol a acroleína.

La *acroleína*, o 2-propenal, es un líquido incoloro que posee un olor picante y penetrante. Se trata de un intermedio importante y versátil en la industria química. Debido a su alta toxicidad, generalmente se convierte directamente a otros productos químicos de alto valor industrial. La mayor parte de la acroleína se emplea para la síntesis de ácido acrílico, que es un producto químico con una alta demanda y una tasa de crecimiento mundial anual del 4%. Una fracción importante de la acroleína se usa también en la síntesis de D,L-metionina, un aminoácido esencial, que se utiliza en la producción de carne al acelerar el crecimiento de los animales. La producción de metionina se ha incrementado incesantemente desde 1977, siendo la demanda global actual unas 450000-500000 toneladas por año, con una tasa de crecimiento mundial anual alrededor del 5%. El resto de la acroleína se emplea

en la producción de glutaraldehído, 1,2,6-hexanotriol, quinolina, pentaeritritol, resinas epoxi cicloalifáticas y tratamientos químicos del agua. Además, puede usarse de forma directa como un efectivo biocida acuático para controlar el crecimiento de algunas algas y material microbiano no deseado [21, 151]. Algunos de los productos químicos que se pueden sintetizar a partir de la acroleína se muestran en el Esquema 1.11.



Esquema 1.11. Productos químicos derivados de la acroleína, adaptado de Liu *et al.* [151]

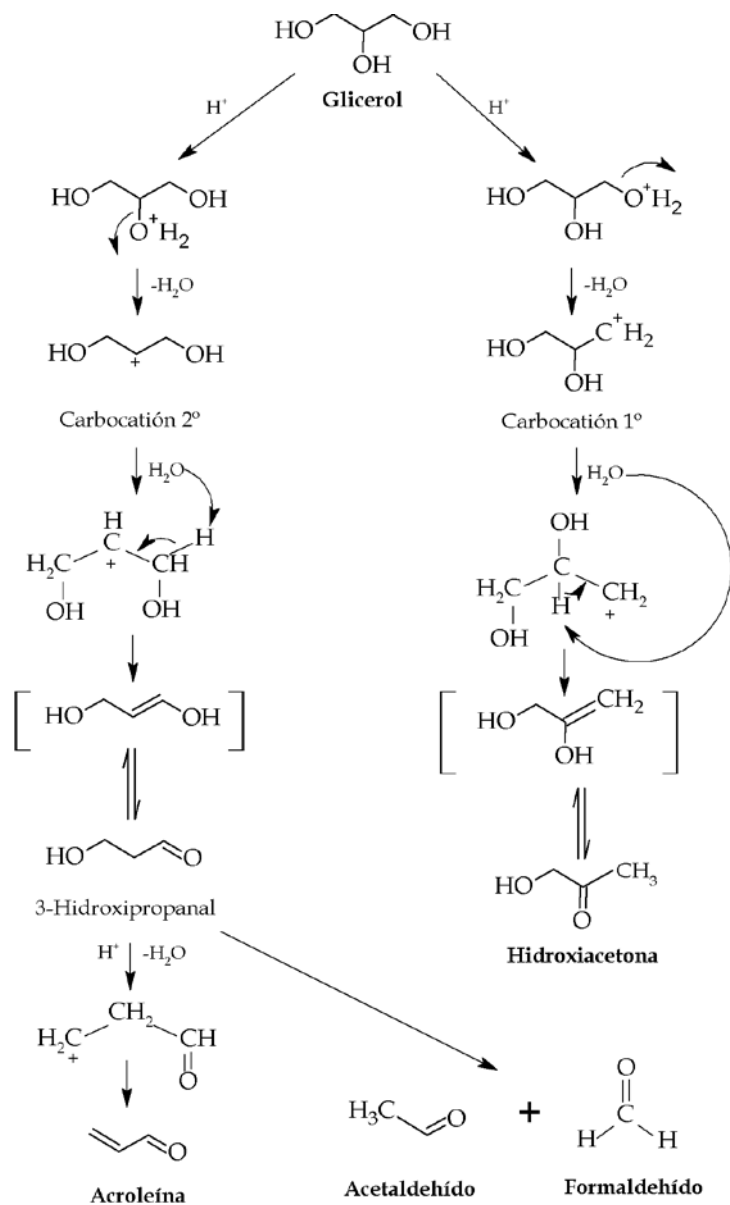
Debido a que siempre ha existido una fuerte demanda de acroleína, durante décadas se han realizado muchos esfuerzos y mejoras en su producción. En 1958, la compañía Shell instaló la primera planta piloto para la obtención de acroleína a partir de la oxidación parcial de propileno. Posteriormente, SOHIO desarrolló unos catalizadores basados en molibdato de bismuto para esta reacción, siendo actualmente el método más utilizado a nivel

mundial para la obtención de acroleína, debido a que proporciona selectividades cercanas a un 85% para una conversión del 95% [151, 152].

No obstante, el interés en la obtención de acroleína a partir de glicerol, procedente de la síntesis de biodiésel, se ha incrementado en los últimos años. Desde hace muchos años, se conoce que el glicerol se descompone a acroleína y agua, al calentarlo, obteniéndose además otros subproductos. Sin embargo, la formación de acroleína es mucho más rápida y la selectividad es considerablemente mayor en presencia de un ácido, si se compara con la pirólisis a la misma temperatura. La primera patente sobre este proceso se publicó en Francia en 1930, y la reacción se llevaba a cabo en fase gaseosa empleando un catalizador de fosfato de litio soportado, alcanzando rendimientos cercanos al 75% [153]. Posteriormente, en 1934, Groll y Hearne patentaron, para la empresa Shell, la deshidratación de glicerol a acroleína en presencia de ácido sulfúrico a 190 °C, obteniéndose rendimientos cercanos al 50% [154]. Hoyt y Manninen, años más tarde, emplearon como catalizador ácido fosfórico soportado sobre una arcilla y llevaron a cabo la reacción usando petróleo como medio de reacción, de mayor punto de ebullición, lo que les permitió trabajar a temperaturas más altas que Groll y Hearne, cuya reacción en fase líquida estaba limitada a 190 °C, y obtener así un rendimiento de 72.3% [155]. Sin embargo, el interés por estos trabajos no resurgió hasta finales del siglo XX, cuando el precio del glicerol disminuyó de forma drástica a causa del incremento en la producción de biodiésel [156]. En la producción de acroleína, mediante la deshidratación del glicerol, se ha demostrado que pueden alcanzarse rendimientos comparables a la oxidación parcial de propileno, presentándose como una prometedora alternativa sostenible para la industria química, ya que presenta ventajas ecológicas y la posibilidad de obtener acroleína de una fuente diferente al petróleo. Además, el bajo precio que

presenta el glicerol actualmente, que parece continuará en esos valores debido al crecimiento de la industria del biodiésel, es también una importante ventaja. Por todo ello, se están realizando considerables esfuerzos para mejorar el rendimiento a acroleína en la deshidratación de glicerol, y extender al máximo la vida útil de los catalizadores. Una opción para incrementar el rendimiento a acroleína es aumentar la temperatura de reacción y trabajar en fase gaseosa [151]. La reacción en fase gas presenta diversas ventajas respecto al método en condiciones sub-/supercríticas, ya que al ser a presión atmosférica resulta más económica y tiene menos problemas de separación del catalizador.

No obstante, es necesaria la presencia de un catalizador ácido para obtener un mayor rendimiento en acroleína. En el mecanismo de la deshidratación, el ácido puede protonar la molécula de glicerol, tanto en el hidroxilo primario como en el secundario (Esquema 1.12), produciéndose la eliminación de una molécula de agua y formándose un carbocatión. La relación presente entre ambos carbocationes depende de la estructura porosa y de la acidez del material; sin embargo, el carbocatión secundario suele ser predominante ya que es termodinámicamente mucho más estable que el primario y su formación es más rápida. Tsukuda *et al.* [157] propusieron la formación de dos enoles, los cuales están en equilibrio tautomérico con la correspondiente cetona. Así, el carbocatión secundario conduce a la pérdida de un protón para formar un enol como intermedio, el cual mediante tautomerización forma 3-hidroxiopropanal. A continuación, una segunda etapa de deshidratación conlleva la formación de acroleína. También puede ocurrir una reacción retro-aldólica que conduce a la formación de formaldehído y acetaldehído. De forma análoga, el carbocatión primario conduce a la formación de hidroxiacetona a través de un enol menos estable.

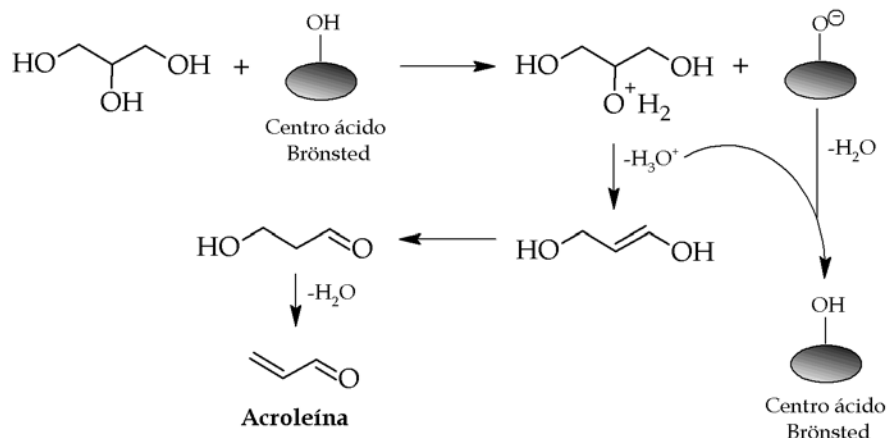


Esquema 1.12. Mecanismo para la deshidratación de glicerol, adaptado de Liu *et al.* [151] y Dumeignil *et al.* [152]

Se observa que puede llevarse a cabo, además, la condensación intermolecular con la formación de oligómeros que a menudo se ven favorecidos a bajas temperaturas. Este mismo mecanismo fue propuesto por Chai *et al.* [158], que añadieron dos posibles etapas de hidrogenación a partir de acroleína e hidroxiacetona para obtener alcohol alílico y 1,2-propanodiol, respectivamente. Sin embargo, se requiere un análisis más profundo para poder explicar la formación de todos los subproductos. Así, Corma *et al.* [35] propusieron una red de reacciones más compleja, en la que explicaron la formación de oligómeros y coque a través de reacciones consecutivas a partir de la hidroxiacetona, vía la formación de acetona y acetaldehído. Asimismo, Suprun *et al.* [159] confirmaron la reacción retro-aldólica propuesta por Tsukuda que llevaba a la obtención de formaldehído y acetaldehído a partir de 3-hidroxiopropanal, y relacionaron la mayor formación de coque con compuestos cíclicos C<sub>6</sub>, detectados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).

Sin embargo, estos mecanismos requieren aún explicar las interacciones que ocurren con la superficie del catalizador, ya que la fortaleza ácida y el tipo de centros ácidos presentes en el catalizador son factores a considerar en el desarrollo de esta reacción, ya que, por ejemplo, ácidos muy débiles originan una baja selectividad a acroleína, y ácidos demasiado fuertes aceleran la desactivación del catalizador. La mayor parte de los trabajos publicados sugieren que la acroleína se forma sobre los centros fuertes tipo Brønsted. Por este motivo, Alhanash *et al.* [160] estudiaron el comportamiento de catalizadores con centros ácidos tipo Brønsted y Lewis, obteniendo selectividades a hidroxiacetona iguales o superiores que a acroleína cuando se empleaban catalizadores puros tipo Lewis. Por tanto, estos autores consideraron que era lógico suponer que la hidroxiacetona se forma en los

centros tipo Lewis y la acroleína en los centros tipo Brönsted, pero se debía tener en cuenta que un centro tipo Lewis en contacto con vapor de agua puede transformarse en uno de tipo Brönsted, y conducir la reacción a la formación de acroleína. De esta forma, la reacción en presencia de catalizadores ácidos tipo Brönsted (Esquema 1.13) comienza con la protonación del oxígeno del grupo hidroxilo del carbono secundario del glicerol, con mayor densidad de carga negativa que los oxígenos terminales, por un protón perteneciente al centro Brönsted. A continuación, el mecanismo transcurre de forma similar al que se ha expuesto previamente, obteniéndose acroleína a partir del 3-hidroxiopropanal y regenerando el centro ácido tipo Brönsted.

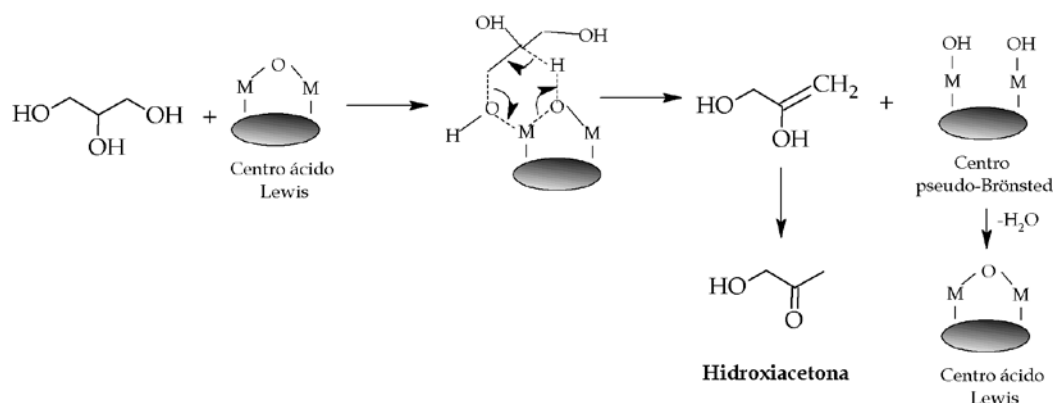


**Esquema 1.13. Mecanismo para la deshidratación de glicerol sobre centros ácidos tipo Brönsted, adaptado de Katryniok *et al.* [156]**

Sin embargo, la interacción con los centros ácidos tipo Lewis ocurre de forma diferente (Esquema 1.14), ya que su mayor impedimento estérico favorece su interacción con el oxígeno de los grupos hidroxilos terminales, produciendo así hidroxiacetona en lugar de acroleína. Tras ello, los centros de Lewis se transforman en centros pseudo-Brönsted, por lo que a partir de ahí



pueden catalizar la reacción siguiendo el mismo mecanismo que un centro de Brönsted normal o bien regenerar el centro inicial de Lewis mediante la pérdida de agua. Por este motivo, se obtiene acroleína también sobre centros ácidos de Lewis, aunque incrementando la selectividad a hidroxiacetona en comparación con los centros puros tipo Brönsted.



**Esquema 1.14. Mecanismo para la deshidratación de glicerol sobre centros ácidos tipo Lewis, adaptado de Katryniok *et al.* [161]**

Por lo tanto, queda demostrado que el catalizador sólido empleado tiene un papel fundamental en la obtención de mayores rendimientos a acroleína. En este sentido, en los últimos años se han empleado una gran variedad de catalizadores sólidos ácidos para la deshidratación de glicerol a acroleína. En la Tabla 1.5 se recogen algunos de los resultados más relevantes publicados en la bibliografía, en la que se han empleado catalizadores tales como ácidos minerales soportados [162, 163], heteropoliácidos [164-167], zeolitas [35, 37, 168], óxidos metálicos y mixtos, tanto en estado másico como soportados [36, 169-173], fosfatos y pirofosfatos [159, 174-176], circonia sulfatada [177, 178] o SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos [179].

Tabla 1.5. Catalizadores sólidos ácidos usados en la deshidratación de glicerol

Catalizador	Condiciones (*)	Conversión (%)	Selectividad acroleína (%)	Ref.
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	T= 325°C, t= 5h [Glicerol]= 10%	69.9	48.2	[157]
CsSiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	T= 250°C, t=3h [Glicerol]= 0.5%	100	96	[180]
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	T= 275°C, t=5h [Glicerol]= 10%	98.3	86.2	[157]
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /ZrO <sub>2</sub>	T= 315°C, t=9-10h [Glicerol]=36.2%	76.0	71.0	[181]
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /TiO <sub>2</sub>	T= 300°C, t=1h [Glicerol]=20%	95.3	42.0	[165]
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T= 275°C, t=5h [Glicerol]= 10%	98.0	64.0	[182]
ZSM-5	T= 350°C, t=9-10h [Glicerol]=20%	100.0	62.1	[35]
HZSM-5	T= 320°C, t=9-10h [Glicerol]=35%	100.0	60.0	[183]
ZSM-11	T= 360°C, t=n.s. [Glicerol]=n.s.	99.0	81.3	[168]
β-zeolita	T= 360°C, t=n.s. [Glicerol]=n.s.	100.0	80.3	[168]
Modernita	T= 250°C, t=10h [Glicerol]=20%	91.8	100.0	[184]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T= 315°C, t=9-10h [Glicerol]= 36.2%	88.0	51.0	[171]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T= 315°C, t=10h [Glicerol]=36.2%	39.0	75.0	[173]

**Tabla 1.5. Catalizadores sólidos ácidos usados en la deshidratación de glicerol (continuación)**

Catalizador	Condiciones (*)	Conversión (%)	Selectividad acroleína (%)	Ref.
WO <sub>3</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T= 300°C, t=1h [Glicerol]= 50.6%	98.0	74.4	[172]
WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	T= 280°C, t=8h [Glicerol]= 20%	90.0	71.4	[185]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	T= 290°C, t=28h [Glicerol]=20%	93.0	71.0	[186]
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	T= 300°C, t=7h [Glicerol]=20%	100.0	73.5	[187]
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	T= 280°C, t=8h [Glicerol]= 20%	88.0	72.1	[36]
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub>	T= 300°C, t=75h [Glicerol]=20%	96.0	78.0	[188]
TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T= 315°C, t=2h [Glicerol]=10%	86.0	43.0	[189]
SAPO-34	T= 280°C, t=1h [Glicerol]=5%	59.0	72.0	[159]
VOPO <sub>4</sub>	T= 300°C, t=10h [Glicerol]=20%	100.0	66.0	[174]
FePO <sub>4</sub>	T= 280°C, t=5h. [Glicerol]=40%	100.0	92.1	[190]
La <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	T= 320°C, t= 7-8h [Glicerol]=36.2%	76.2	78.5	[176]
Nd <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	T= 320°C, t=7-8h [Glicerol]= 36.2%	87.2	79.9	[176]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SBA	T= 275°C, t=3h [Glicerol]=10%	100.0	82.9	[179]

Entre los catalizadores indicados en la Tabla 1.5, el óxido de niobio se presenta como una interesante alternativa, ya que se han publicado algunos trabajos en bibliografía sobre su uso en la deshidratación de alcoholes [191-193], y además, en presencia de agua, su acidez puede incluso aumentar. Por tanto, es factible su empleo para la deshidratación de glicerol a acroleína, como lo corrobora la evaluación del comportamiento catalítico de catalizadores basados en niobio para esta reacción de deshidratación de glicerol. Aunque algunos investigadores lo han empleado para soportar heteropoliácidos [194], la mayoría de las publicaciones que emplean óxido de niobio para la deshidratación de glicerol a acroleína lo utilizan como fase activa.

Así, Chai *et al.* [171] evaluaron el efecto de la temperatura de calcinación (350-700 °C) del óxido de niobio(V) hidratado sobre el comportamiento catalítico en la deshidratación de glicerol en fase gas a 315 °C. Estos autores comprobaron que los materiales eran activos para la producción de acroleína y que el rendimiento obtenido dependía de la temperatura de calcinación, ya que provocaba diferencias en su acidez superficial y grado de cristalinidad. Así, temperaturas entre 350 y 400 °C producían óxido de niobio amorfo, mientras que entre 500 y 700 °C se generaba óxido de niobio cristalino. La temperatura de calcinación óptima fue 400 °C, ya que el óxido de niobio así obtenido presentó una elevada acidez y originaba un mayor rendimiento en acroleína. Sin embargo, todas las muestras se desactivaron en el transcurso de la reacción, pero podían regenerarse mediante un tratamiento con aire a la temperatura de reacción. Este efecto de la temperatura de calcinación se corroboró por el trabajo publicado por Lee *et al.* [195], que calcinaron oxalato de niobio a distintas temperaturas, obteniéndose conversiones de glicerol para los materiales amorfos (temperaturas de calcinación=200-400 °C) mayores que para las muestras cristalinas (500-700 °C), siendo la acroleína el principal

producto de la reacción (51-71%). Además, estos autores observaron que tanto la conversión como la selectividad a acroleína aumentaron con la acidez del catalizador, parámetro que podía controlarse mediante la temperatura de calcinación.

También se ha publicado el efecto de soportar el óxido de niobio para mejorar sus propiedades texturales, y su aplicación en la deshidratación de glicerol. Shiju *et al.* [170] prepararon una familia de catalizadores basados en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  soportado sobre sílice mediante impregnación, con diferentes cargas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (5-40%), y obtuvieron conversiones iniciales en torno a 70%, con selectividades a acroleína entre 50 y 70%. Como en estudios anteriores, tanto la actividad como la selectividad dependían del contenido en óxido de niobio y de la temperatura de calcinación, que influyen de forma directa en la acidez total del catalizador. Lauriol-Garbey *et al.* [186] sintetizaron catalizadores basados en óxido de niobio soportado sobre óxido de circonio, los cuales fueron selectivos a acroleína a 300 °C, alcanzándose aproximadamente un 72% de selectividad, para una conversión de glicerol casi completa. Además, estos catalizadores presentaron como ventaja que, tras 177 horas, la conversión aún era del 82%, manteniéndose la selectividad. Los autores atribuyeron esta estabilidad a que el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  depositado neutraliza los centros ácidos de Lewis de la circonia, responsables de la desactivación, siendo los centros ácidos de Brønsted débiles o moderados los que aumentan la actividad y selectividad. Posteriormente, estos mismos autores evaluaron, de forma más profunda, las propiedades ácido-base y su influencia sobre la estabilidad de los catalizadores [196]. Massa *et al.* [197] también soportaron  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sobre circonia, y lo compararon con  $\text{WO}_3$  sobre el mismo soporte, y óxidos mixtos soportados ( $\text{Nb-W-O/ZrO}_2$ ), observando que tanto las monocapas de óxido de Nb y W soportados como sus óxidos mixtos soportados, daban resultados catalíticos

similares con rendimientos iniciales de acroleína en torno a un 75% para una conversión casi completa de glicerol. Además, llegaron a deducir una clara correlación entre la acidez de Brønsted y el rendimiento a acroleína, mientras que la actividad parecía estar determinada por la acidez total. Así propusieron al sistema mixto Nb-W-O/ZrO<sub>2</sub> como mejor catalizador para un proceso industrial, usando una alimentación combinada con O<sub>2</sub> para una regeneración periódica del catalizador. Este mismo grupo de investigación estudió la influencia del soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>), utilizando las mismas fases activas de Nb, W y mixtas [198], obteniéndose una mejor dispersión y, por tanto, una mayor actividad y selectividad para los catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>, en los cuales encontraron la presencia de niobatos y wolframatos, mientras que para las muestras soportadas sobre SiO<sub>2</sub> hallaron fases cristalinas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y WO<sub>3</sub>, que resultaron ser menos selectivas. Así, en condiciones anaeróbicas, el catalizador que presentó el mejor resultado catalítico fue aquél en el que se soportaron cantidades equimolares de óxidos de niobio y de wolframio sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alcanzándose una selectividad del 70% para una conversión total de glicerol.

Basándose en las mismas fases activas, Omata *et al.* [172] sintetizaron óxidos mixtos de Nb y W con estructura laminar. Cuando la temperatura de calcinación estaba por debajo de 700 °C, obtuvieron un alto rendimiento a acroleína, superior al 70% en presencia de agua y oxígeno. Además, encontraron una correlación entre la estructura formada y la actividad y selectividad a acroleína. Chieragato *et al.* [199] estudiaron bronce hexagonales W-Nb-O y W-V-Nb-O para la oxideshidratación de glicerol a ácido acrílico, pasando por acroleína como intermedio de reacción. Estos autores habían estudiado previamente bronce de W-V-O y comprobaron que, mediante la adición de Nb a la estructura, mejoraba el rendimiento a ácido acrílico (y, por

tanto, a acroleína). El catalizador de W-Nb-O resultó ser el más eficiente para la obtención de acroleína, mientras que las propiedades redox de W-V-Nb-O son adecuadas para la oxidación parcial de acroleína a ácido acrílico.

Finalmente, también se ha empleado Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> modificado con peróxido de hidrógeno para obtener un catalizador bifuncional con propiedades ácidas y oxidantes para realizar la deshidratación y oxidación del glicerol, gracias a los grupos peroxo generados en la superficie del catalizador [200].

Aunque algunos catalizadores han permitido alcanzar altas conversiones y selectividades a acroleína, desafortunadamente la mayoría de los sistemas catalíticos estudiados sufren un fuerte proceso de desactivación debido a la formación de coque sobre la superficie del catalizador, que bloquea los centros ácidos. Además, se ha comprobado que los centros ácidos de tipo Brønsted más fuertes son los más selectivos a acroleína, pero también son los que se desactivan con mayor rapidez. Por tanto, para poder emplearlos en una planta industrial, es necesario alargar la vida útil de los catalizadores sólidos ácidos. Para ello se han propuesto diferentes alternativas: i) co-inyectar oxígeno en la alimentación con el fin de hacer una regeneración *in situ* del catalizador [201], ii) realizar ciclos de regeneración del catalizador mediante tratamiento con aire u oxígeno [202], o iii) circular el catalizador en un reactor de lecho móvil con regeneración en un reactor en paralelo [35]. Mientras la primera opción conlleva riesgos de explosión u oxidación de los productos de reacción, con la segunda alternativa disminuye la productividad. Aunque la tercera opción no presenta estas desventajas, presenta mayores dificultades tecnológicas [152]. Debido a la necesidad de regenerar los catalizadores, tanto las zeolitas como los óxidos metálicos resultan más convenientes, ya que son más estables a estos tratamientos que los heteropoliácidos.

### 1.3. La plataforma de azúcares

#### 1.3.1. Aspectos generales sobre la plataforma de azúcares: furfural

Aunque se suele hablar de “biomasa” en términos generales, hemos visto que existen diferentes tipos de biomasa, según su procedencia y composición. De todas ellas, la *biomasa lignocelulósica* es la más abundante, la más económica y, además, no resulta demasiado competitiva con la industria alimentaria, por lo que se considera potencialmente más sostenible. Algunas de las principales fuentes de biomasa lignocelulósica son la madera, maderas de crecimiento rápido, residuos forestales y residuos de la industria del papel y la paja [203].

La *lignocelulosa* es el componente mayoritario de los vegetales y está constituida por hemicelulosa (25-35%), celulosa (40-50%) y lignina (15-20%) (Figura 1.6). La *celulosa* es un polímero cristalino formado por unidades de glucosa enlazadas vía enlace  $\beta$ -glucosídico y que posee una conformación plana extendida de doble hélice. Los puentes de hidrógeno ayudan a mantener y reforzar la conformación en cadena. El grado de polimerización de la celulosa depende del tipo de celulosa pero, en general, está entre 10000 y 15000 monómeros de glucopiranosos. La *hemicelulosa*, en cambio, es un polímero amorfo formado principalmente por cinco tipos de azúcares monoméricos: D-xilosa, L-arabinosa, D-galactosa, D-glucosa y D-manosa, siendo la xilosa el más abundante. La hemicelulosa es amorfa por su naturaleza ramificada, por lo que, comparada con la celulosa, resulta relativamente fácil su sacarificación. Por último, la *lignina* es un polímero amorfo, termoplástico, con estructura tridimensional basada en subunidades de fenilpropano (monómeros



aromáticos) que aportan rigidez a las plantas. La lignina se asocia con la celulosa y la hemicelulosa para formar la lignocelulosa, y se encuentra recubriendo todo el conjunto, siendo muy inerte químicamente y proporcionando al material una alta resistencia a los ataques químicos y/o biológicos. Por ello, el aprovechamiento de los azúcares contenidos en la biomasa lignocelulósica requiere pretratamientos físico-químicos que permitan romper el recubrimiento de lignina alrededor de la celulosa y hemicelulosa, para facilitar el acceso a estos compuestos [203, 204].

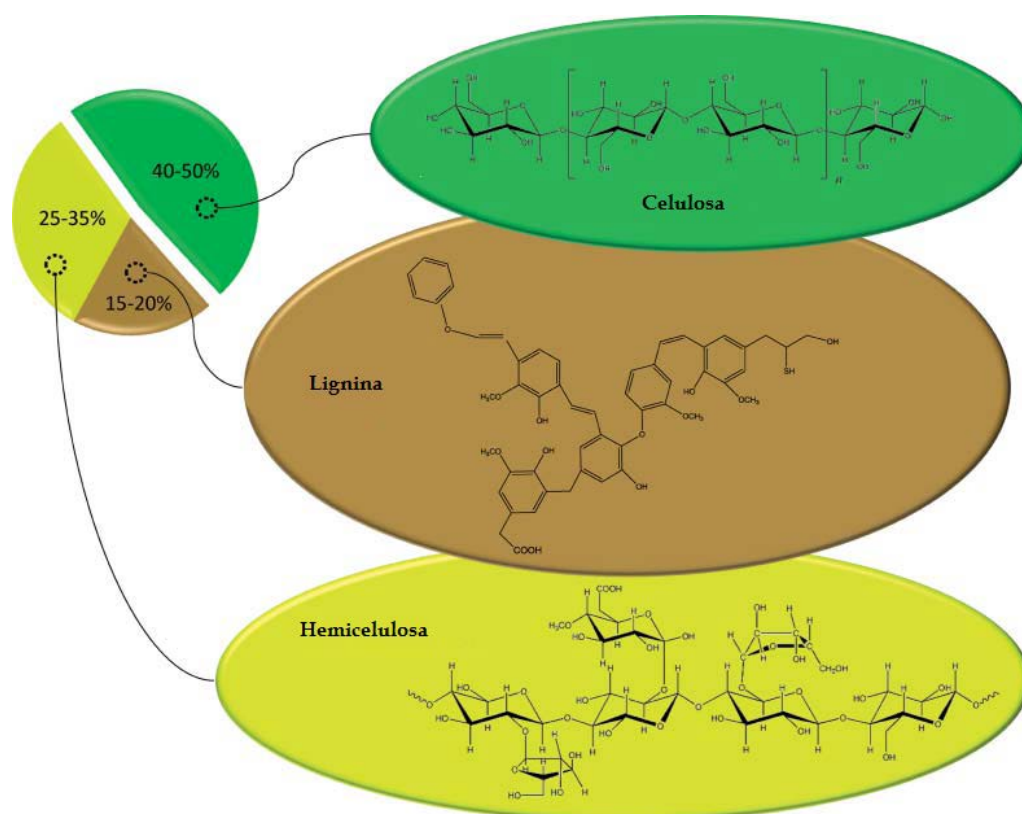


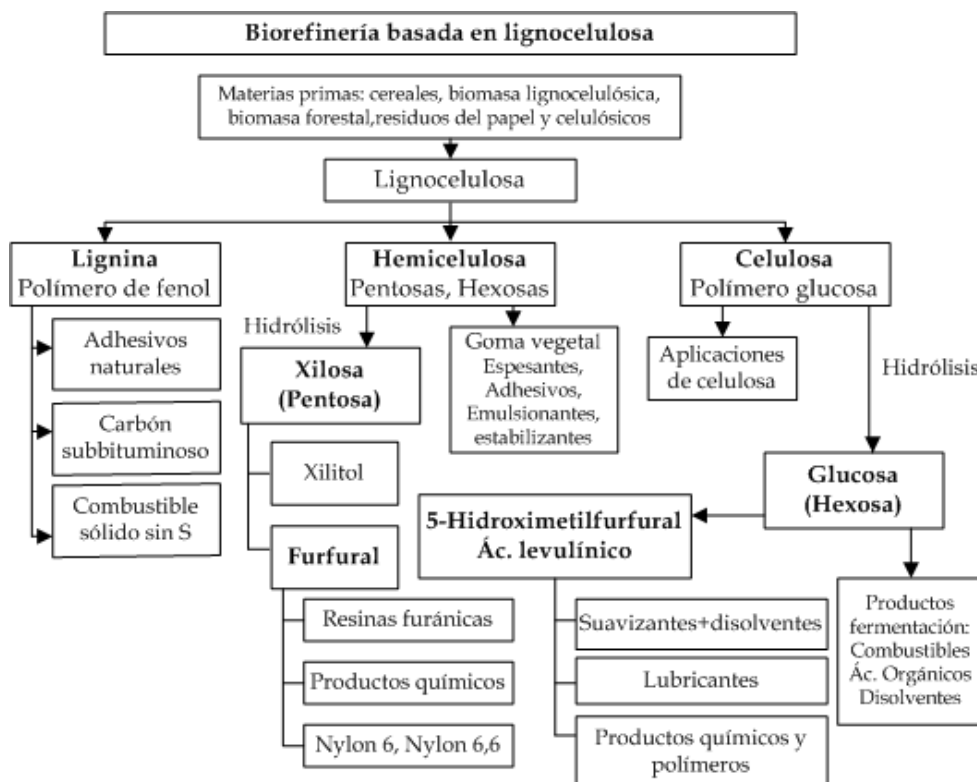
Figura 1.6. Composición de la lignocelulosa: celulosa, hemicelulosa y lignina, adaptado de Martín Alonso *et al.* [204]

Existen dos estrategias principales para el procesado de la biomasa lignocelulósica [204]: rutas termoquímicas que permiten procesar la lignocelulosa directamente a altas temperaturas y/o presiones sin necesidad de ningún tipo de tratamiento previo (pirólisis, gasificación, combustión o licuefacción) y el fraccionamiento e hidrólisis, mediante el cual, los azúcares y la lignina se separan y se procesan selectivamente, bien por ruta química o bien por ruta biológica. Por lo general, la hidrólisis de la biomasa resulta más compleja y más cara que la conversión termoquímica.

Cabe destacar que la mayor parte de la biomasa lignocelulósica está formada por carbohidratos (65-85%), a partir de los cuales puede obtenerse una gran variedad de productos químicos de forma económica y a gran escala. Por tanto, a partir de la biomasa lignocelulósica se pueden obtener en una biorrefinería diferentes productos con alto valor añadido, entre los que se encuentran el furfural y 5-hidroximetilfurfural (HMF) (Esquema 1.15).

El *furfural* es el producto químico más importante, exceptuando al bioetanol, obtenido a partir de biomasa lignocelulósica, siendo su producción anual superior a las 200000 toneladas [205, 206]. Todos los procesos de obtención de furfural parten de materias primas ricas en pentosanos, que, mediante catálisis ácida, se hidrolizan a las correspondientes pentosas, cuya deshidratación en una única etapa conduce a furfural. Esta deshidratación es considerablemente más lenta que la reacción de hidrólisis [203, 207]. El primer proceso comercial para la producción de furfural fue desarrollado por la compañía QuakerOats en 1921 y se llevó a cabo en un reactor tipo batch, utilizando cáscaras de avena como materia prima y ácido sulfúrico como catalizador, tanto para la hidrólisis como para la deshidratación. Hoy en día, la mayor parte del furfural se obtiene en procesos continuos, tales como la

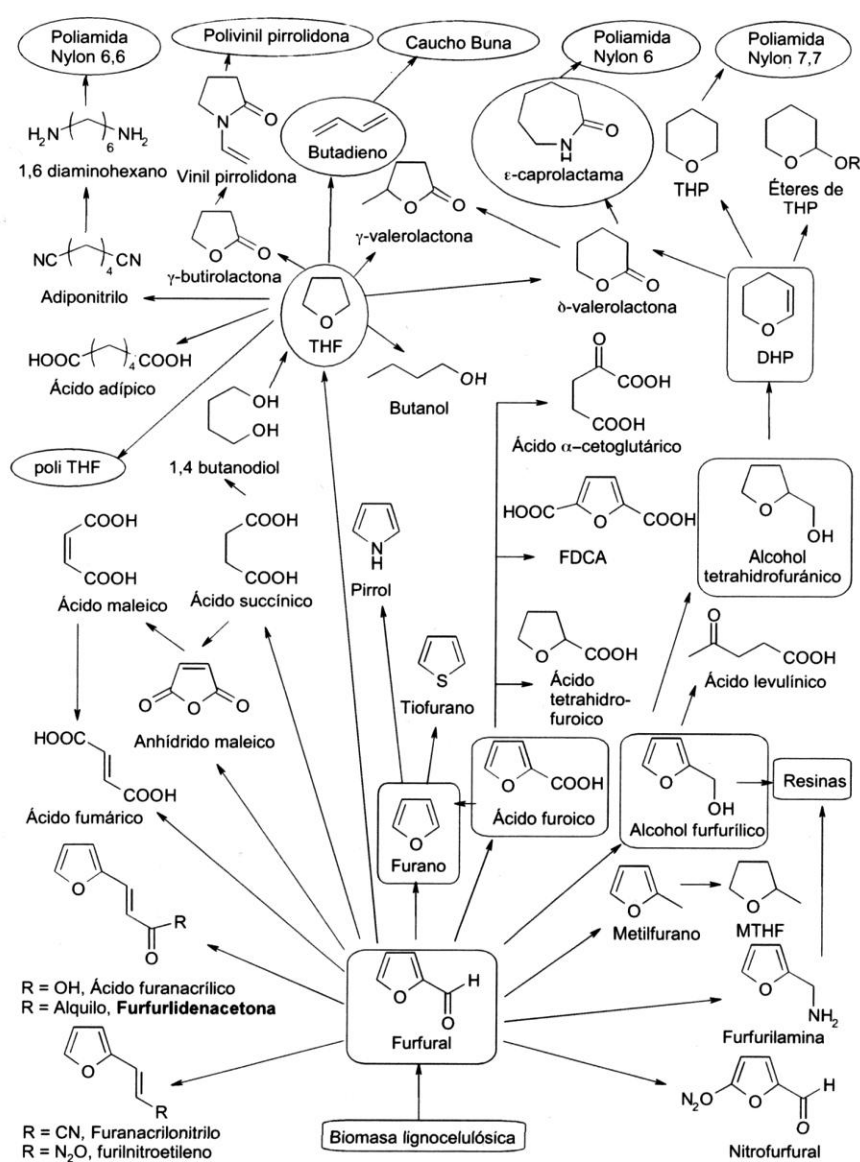
tecnología Huaxia modificada empleada en China, o el proceso Supra Yield, usado en Australia. Todos estos procesos industriales utilizan catalizadores ácidos homogéneos como el ácido sulfúrico, con sus problemas de corrosión y riesgos medioambientales que conllevan, por lo que sería conveniente sustituirlos por catalizadores sólidos ácidos [205, 206, 208].



Esquema 1.15. Ejemplo de una plataforma de azúcares en una biorrefinería, adaptado de Kamm *et al.* [6]

En la actualidad, el furfural es el único “*building block*” (o molécula plataforma) comercial obtenido a partir de la lignocelulosa, y resulta ser un

precursor muy versátil para la síntesis de una gran variedad de productos químicos (Esquema 1.16):

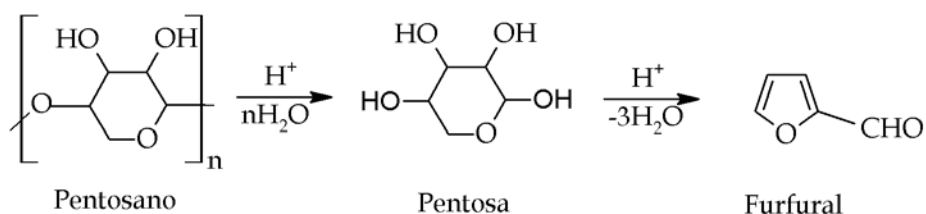


Esquema 1.16. Posibles productos de reacción obtenidos a partir del furfural, adaptado de Kamm *et al* [203]

A partir de furfural pueden obtenerse multitud de productos químicos (Esquema 1.16), muchos de ellos muy interesantes desde un punto de vista industrial, ya que o bien son comerciales (en recuadro) o bien se obtienen actualmente a partir de combustibles fósiles (rodeados por una elipse). Cabe destacar que entre un 60-65% del furfural sintetizado en la industria se emplea para la producción de alcohol furfurílico. Además, a partir de él se obtiene también 2-metilfurano, 2-metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano, alcanos lineales, ácido furoico, ácido maleico o se usa en la síntesis del nylon 6, entre otros. Además, el furfural se emplea también en la producción de resinas y en la extracción de compuestos aromáticos de aceites lubricantes y combustibles diésel, o compuestos insaturados de aceites vegetales, como fungicida, nematocida o adhesivo [207, 209].

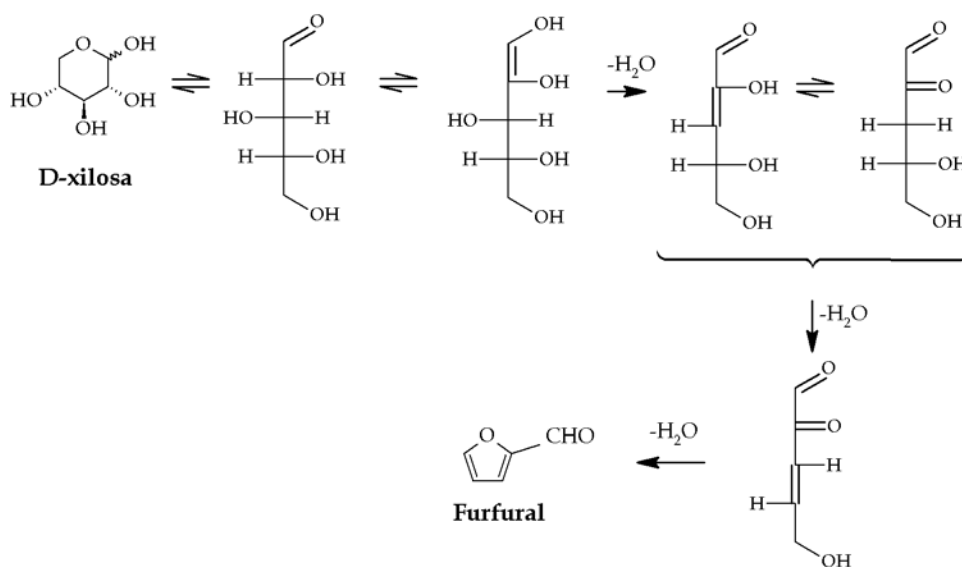
### 1.3.2. Deshidratación de D-xilosa a furfural

Como se ha comentado previamente, la hidrólisis ácida de la hemicelulosa origina diferentes pentosas, siendo la xilosa la más abundante. Asimismo, mediante catálisis ácida, puede obtenerse furfural a partir de la deshidratación de xilosa, con eliminación de tres moléculas de agua, según se muestra en el Esquema 1.17.



**Esquema 1.17.** Reacciones de hidrólisis de pentosanos y deshidratación de pentosas a furfural, adaptado de Dias *et al.* [210]

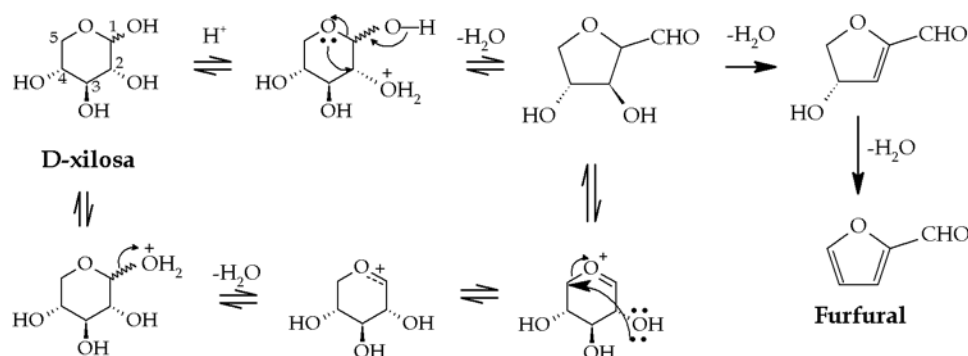
Por lo tanto, es necesaria la presencia de un catalizador ácido para convertir la xilosa a furfural. En cuanto al mecanismo mediante el cual transcurre la deshidratación, es bastante complejo y existe cierta controversia en torno al mismo. Aunque varios autores han propuesto que transcurre a partir de la xilosa en su forma de cadena abierta (Esquema 1.18) [211-214], Nimlos *et al.* [215] demostraron mediante cálculos mecánico-cuánticos que esta secuencia era poco probable.



Esquema 1.18. Mecanismo para la obtención de furfural vía intermedios acíclicos, adaptado de Nimlos *et al.* [215]

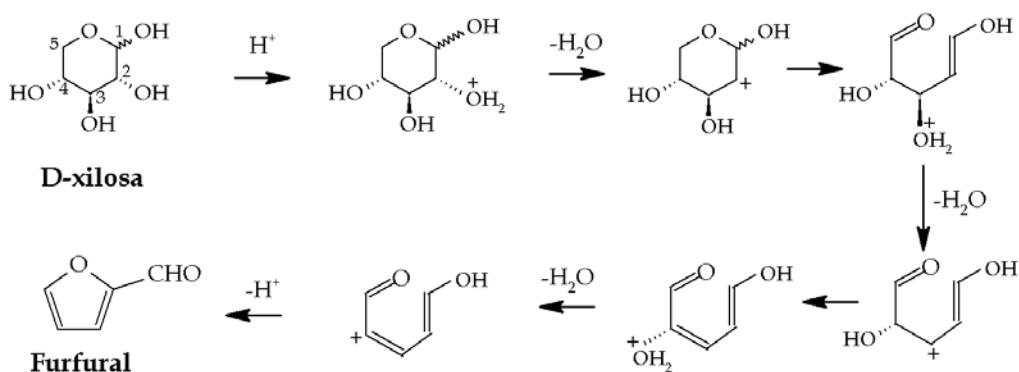
Este estudio concluye que es más probable que el mecanismo de la deshidratación de xilosa a furfural transcurra partiendo de la forma cíclica, que es más abundante, y mediante intermedios también cíclicos. En este caso, se han propuesto dos mecanismos diferentes que tienen en común que ambos se han estudiado en fase homogénea, y que el furfural se forma desde la xilopiranososa, y no desde su forma de cadena lineal. Antal *et al.* [216]

propusieron un mecanismo en el que todos los intermedios eran de naturaleza cíclica (Esquema 1.19), que implicaba la protonación del grupo hidroxilo en las posiciones 1 ó 2, pero cálculos mecánico-cuánticos indican que es más favorable que ocurra sobre la posición 2 [215].



Esquema 1.19. Mecanismo de deshidratación de xilosa a furfural propuesto por Antal *et al.* [216]

En cambio, Zeitsch [207] sugirió un mecanismo que partía también de la xilopiranososa, pero que transcurría con apertura del anillo (Esquema 1.20). Así, se eliminan dos moléculas de agua de las posiciones 2 y 3, con formación de carbocationes estabilizados por formación de dobles enlaces con átomos de carbono vecinos, y la tercera molécula de agua proviene del grupo hidroxilo en posición 4. Finalmente se genera por ciclación el anillo furánico.



Esquema 1.20. Mecanismo de deshidratación de xilosa a furfural propuesto por Zeitsch [207]

Sin embargo, además de la deshidratación de xilosa a furfural, pueden tener lugar otras reacciones secundarias. Así, por ejemplo, la xilosa puede isomerizar a lixosa y xilulosa. A baja temperatura (140-160 °C) es más probable la lixosa que la xilosa; en cambio, cuando el tiempo de reacción aumenta, la concentración de lixosa empieza a disminuir. Aunque la lixosa forma rápidamente la xilosa en su forma lineal, la producción de furfural a partir de la lixosa es más lenta que desde xilosa. Además, el furfural puede originar una serie de reacciones secundarias no deseadas, que transcurren al mismo tiempo que la deshidratación, y que disminuyen el rendimiento de este producto. Por un lado, pueden darse *reacciones de fragmentación* del furfural, con formación de especies como formaldehído, ácido fórmico, acetaldehído, crotonaldehído, ácido láctico, dihidroxiacetona, gliceraldehído, pirivaldehído, hidroxiacetona y glicolaldehído [205]. Por otro lado, también suelen producirse *reacciones de condensación* entre el furfural y los intermedios de reacción procedentes de la xilosa, ya que en ausencia de xilosa estas reacciones no tienen lugar. Una posibilidad es que una molécula de furfural reaccione con el primer intermedio

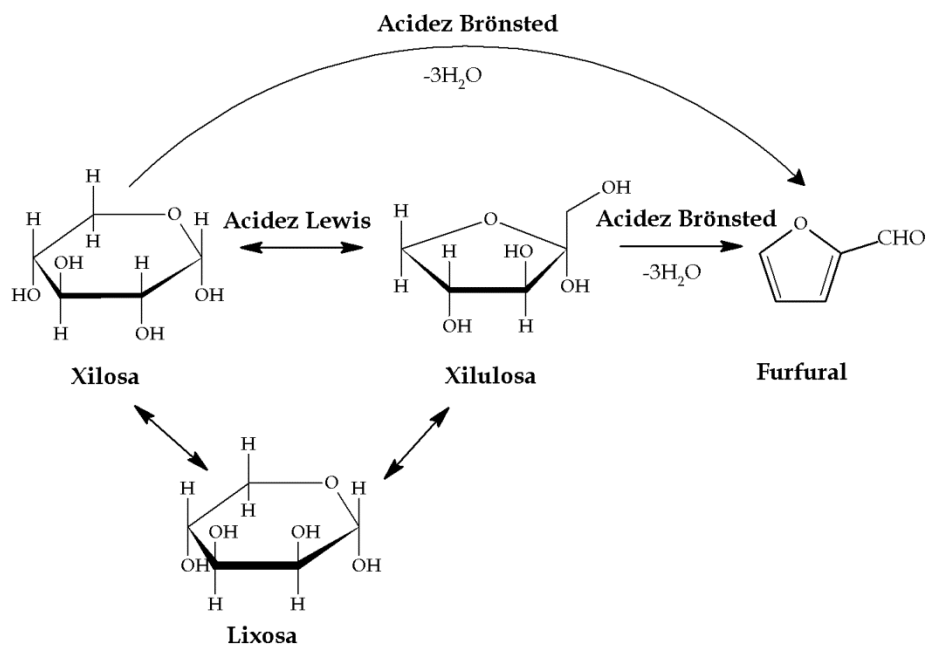


formando furfural xilosa, pero también pueden reaccionar dos moléculas de furfural con el intermedio para dar di-furfural xilosa. Por otra parte, también pueden darse reacciones del furfural consigo mismo, que se conocen como *reacciones de resinificación*. La disminución del rendimiento a furfural como consecuencia de las reacciones de condensación suele ser mucho mayor que el asociado a las reacciones de resinificación. Estas dos reacciones se evitan en gran medida cuando se incrementa la temperatura, debido al denominado “efecto entropía” que nos dice que la formación de moléculas más grandes se inhibe cuando la temperatura aumenta [207]. Por lo tanto, cuando estas reacciones tienen lugar, la selectividad a furfural se ve muy afectada y, además, se generan moléculas de mayor tamaño que son precursoras de la formación de coque sobre la superficie del catalizador. Así, la presencia de productos sólidos es una señal inequívoca de la existencia de reacciones secundarias. El producto sólido, denominado genéricamente *huminas*, está formado principalmente por oligómeros de furfural, y su concentración se incrementa rápidamente cuando empieza a disminuir el furfural, por lo que se considera que la xilosa no contribuye directamente a su formación. Por otra parte, cuando la temperatura de reacción es baja se forman menos sólidos. Por tanto, es necesario optimizar las condiciones de reacción para que el rendimiento a furfural sea máximo, minimizando la contribución de estas reacciones secundarias [205].

En cuanto al mecanismo en presencia de catalizadores heterogéneos ácidos, no existen aún datos en la bibliografía. Sin embargo, se ha estudiado la influencia del tipo de centros ácidos presentes en el catalizador. Weingarten *et al.* [217] demostraron que tanto los centros ácidos tipo Brønsted como Lewis catalizan la reacción de deshidratación de xilosa a furfural, siendo estos últimos los más activos pero también los que presentaban menor selectividad a

furfural. Asimismo, ambos tipos de centros ácidos catalizan la formación de huminas a través de las reacciones de resinificación del furfural. No obstante, estos autores observaron que las reacciones de condensación tienen lugar preferentemente sobre sitios ácidos de tipo Lewis. Por ello, este tipo de catalizadores presentan una mayor conversión de xilosa, pero una menor selectividad a furfural.

Además, otros investigadores han propuesto que la conversión de xilosa a furfural puede ocurrir de forma directa, o en dos etapas: isomerización de xilosa a xilulosa y deshidratación de xilulosa a furfural (Esquema 1.21) [218].



Esquema 1.21. Influencia del tipo de centros ácidos en la deshidratación de xilosa a furfural, adaptado de Choudhary *et al.*[218]

Así, los centros ácidos tipo Brönsted pueden catalizar la deshidratación directa de la xilosa. En cambio, estos autores afirman que en presencia de centros ácidos tipo Lewis, la xilosa isomeriza a xilulosa y, posteriormente, sobre los centros Brönsted tiene lugar la deshidratación de xilulosa a furfural, que aparentemente es más rápida que la deshidratación directa [218]. De esta forma, una combinación adecuada de centros ácidos tipo Lewis y Brönsted permitiría mejorar la eficiencia de este proceso catalítico, ya que se llevaría a cabo vía xilulosa. Sin embargo, tanto la concentración de ambos tipos de centros ácidos como la temperatura determinan la ruta seguida en la reacción de deshidratación de xilosa [215-217].

Con el fin de minimizar las reacciones secundarias que provocan pérdidas de rendimiento en furfural, se han propuesto diferentes opciones en la bibliografía. Estas alternativas se basan en reducir el tiempo de residencia del furfural en la fase acuosa, ya que el agua es el disolvente que se emplea generalmente para esta reacción por ser el más económico. Para ello, se puede emplear un co-disolvente orgánico para realizar una extracción *in situ* del furfural formado, evitando así que reaccione con la xilosa y los intermedios de reacción. Así, se han empleado diferentes co-disolventes: dimetil-sulfóxido [210, 219], metil-isobutil-cetona [220, 221], n-butanol [222], dicloro-metano [223] o ciclopentil-metil-éter [224]), siendo el tolueno el más utilizado [210, 219, 225-227].

El problema de utilizar un co-disolvente es que requiere una etapa adicional para la separación del furfural, con su correspondiente consumo energético. Por este motivo, se han desarrollado otras alternativas como la extracción de furfural mediante CO<sub>2</sub> supercrítico [228-230] o el *stripping* con N<sub>2</sub> [231-233].

Además de estas alternativas para aumentar el rendimiento en furfural, se ha estudiado el efecto de la adición de sales de haluros al medio de reacción. De esta forma, Marcotullio *et al.* [213, 214] evaluaron la influencia de la presencia de varias sales, y concluyeron que los iones  $\text{Cl}^-$  promovían la formación del 1,2-enediol a partir de la forma acíclica de la aldosa, por lo que propusieron que la reacción transcurría a través de intermedios de cadena abierta. Asimismo, Zhang *et al.* [222] y Rong *et al.* [234] comprobaron que la presencia de  $\text{NaCl}$  mejoraba significativamente la selectividad a furfural. Por otro lado, Gravitis *et al.* [235] propusieron que la velocidad de la reacción de deshidratación de carbohidratos es proporcional al potencial de ionización de los cationes metálicos. Por tanto, aunque el efecto que ejerce la sal no está aún claro, algunos trabajos publicados han demostrado que mejora el coeficiente de reparto del furfural en presencia de un co-disolvente orgánico.

En la actualidad, la mayoría de los procesos para la producción de furfural utilizan catalizadores basados en ácidos minerales convencionales ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,...). Sin embargo, como se ha comentado previamente, estos ácidos son muy corrosivos y llevan asociados diferentes problemas medioambientales; además, requieren etapas de separación y tratamiento, que generan grandes volúmenes de residuos [236, 237]. Por este motivo, el desarrollo de catalizadores sólidos ácidos para la producción de furfural es una necesidad dentro del contexto de la Química Verde, ya que son muchas las ventajas que presentan: facilidad de separación y recuperación del catalizador empleado y el ahorro en los costes que suponen los procesos e instalaciones para la separación. De esta forma, se han estudiado una gran variedad de catalizadores sólidos ácidos para la deshidratación de xilosa a furfural: zeolitas, heteropoliácidos, resinas de intercambio iónico y óxidos y fosfatos metálicos,

ya sea puros o soportados para mejorar sus propiedades texturales. Algunos de los resultados más relevantes obtenidos se recogen en la Tabla 1.6.

**Tabla 1.6. Catalizadores sólidos ácidos usados en la deshidratación de xilosa**

Catalizador	Condiciones (*)	Rendimiento furfural (%)	Ref.
H-ZSM-5	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O, 30% cat., 200°C, 18min	46.0	[238]
HY-Faujasita	[Xilosa]= 7.5% H <sub>2</sub> O/MIBC, 27% cat., 170°C, 50min	29.7	[239]
H-Modernita	[Xilosa]= 7.5% H <sub>2</sub> O/MIBC, 27% cat., 170°C, 50min	20.2	[239]
HY-Faujasita	[Xil.] = 7.5% H <sub>2</sub> O/tolueno, 27% cat., 170°C, 50min	41.8	[239]
Nafion 117	[Xilosa]= 9.1% DMSO, 150°C, 120min	60.0	[240]
Amberlita-15	[Xilosa]= 3% DMSO, 66.7% cat., 170°C, 240min	78.0	[210]
Amberlita-70	[Xilosa]= 1% H <sub>2</sub> O/tolueno, 175°C, 200min	70.0	[232]
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /MCM-41	[Xilosa]= 3% DMSO, 100%cat., 140°C, 240min	52.0	[241]
Cs <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /MCM-41	[Xilosa]= 3% DMSO, 100%cat., 140°C, 240min	45.0	[225]
HTiNbO <sub>5</sub> -MgO	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O/tolueno, 66.7%cat. 160°C, 240min	55.0	[226]
H-AM-11	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O/tolueno, 100% cat., 160°C, 360min	50.0	[242]

**Tabla 1.6. Catalizadores sólidos ácidos usados en la deshidratación de xilosa (continuación)**

Catalizador	Condiciones (*)	Rendimiento furfural (%)	Ref.
(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O/tolueno, 66.7% cat., 170°C, 360min	56.0	[227]
SAPO-11	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O/tolueno, 66.7% cat., 180°C, 240min	50.9	[243]
H-Al-MCM-41	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O/tolueno, 66.7% cat., 160°C, 360min	50.0	[244]
SBA-15-HSO <sub>3</sub>	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O/tolueno, 66.7% cat., 160°C, 240min	68.3	[245]
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SBA-15	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O/tolueno, 66.7% cat., 160°C, 240min	52.7	[246]
WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O, 160°C, 90min	15.0	[217]
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O, 160°C, 90min	22.0	[217]
ZrAlW Mesoporoso	[Xilosa]= 10% H <sub>2</sub> O/tolueno, 66.7% cat., 170°C, 360min	51.0	[247]

Es lógico pensar que para la deshidratación de xilosa a furfural resulta también interesante el empleo de catalizadores basados en óxido de niobio. Así, Dias *et al.* [242] estudiaron el uso de niobosilicatos microporosos (AM-11) y mesoporosos (MCM-41) en dicha reacción, comprobando que ambos son activos. Los materiales cristalinos tipo AM-11 mostraron actividades más bajas que los mesoporosos tipo MCM-41 con niobio, pero fueron más selectivos. El mejor catalizador fue H-AM-11, con rendimientos en furfural entre 43 y 50% durante tres ciclos catalíticos, a 160 °C y 6 horas de reacción. Sin embargo, el

estudio de reutilización del catalizador evidenció la pérdida de orden estructural y la lixiviación del niobio. Este grupo de investigación también ha propuesto el uso de niobatos y titanoniobatos (Dias *et al.* [226]), alcanzando con el catalizador HTiNbO<sub>5</sub> una conversión de xilosa de hasta 92% y rendimientos en furfural del 55%, tras 4 horas de reacción a 160 °C empleando una mezcla agua-tolueno como disolvente.

Además, se han empleado otros catalizadores basados en óxido de niobio para la deshidratación de otros azúcares, principalmente fructosa y glucosa. Así, se han conseguido altos rendimientos en HMF empleando ácido níobico [248, 249] y óxido de niobio(V) hidratado tratado con ácido fosfórico [250, 251]. También se ha estudiado un óxido mixto CeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para la deshidratación de fructosa [252], con el que tanto la conversión como la selectividad a HMF mejoraron cuando se incrementó el contenido en óxido de niobio en el catalizador. Asimismo, con el fin de modificar la acidez superficial del ácido níobico y así minimizar la desactivación del catalizador en la deshidratación de azúcares, algunos autores han dopado dicho material con diferentes cantidades de cationes K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> y Nd<sup>3+</sup> [253, 254]. También se ha empleado el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> modificado con ácido fosfórico para la deshidratación de sorbitol a isosorbida [255], alcanzándose altas selectividades.

Los datos publicados en la bibliografía demuestran que tanto la propiedades texturales, determinadas por la estructura, como la acidez del catalizador son parámetros fundamentales para maximizar el rendimiento en furfural. Por un lado, el *tamaño de los poros* debe ser óptimo para obtener un buen comportamiento catalítico, de forma que tanto las moléculas de xilosa ( $\varnothing=0.68$  nm) como el furfural ( $\varnothing=0.57$  nm) no sufran limitaciones difusionales, para acceder y dejar los sitios activos de forma fácil, disminuyendo así las

reacciones secundarias. Se ha comprobado que si la difusión dentro de los poros es más rápida, se reducen las reacciones de descomposición del furfural [225]. Además, la formación de coque aumenta para poros más pequeños, debido al mayor tiempo de residencia del furfural en su interior, favoreciéndose las reacciones secundarias [205]. Los oligómeros formados tienen mayor tamaño y encuentran mayores dificultades para difundir de los poros, quedando atrapados, bloqueando y desactivando el catalizador. La *acidez* también juega un papel fundamental en este proceso catalítico. Así, una mayor proporción de centros ácidos tipo Lewis mejora la actividad catalítica, pero los centros ácidos tipo Brönsted parecen ser más selectivos a furfural, por lo que es necesario buscar una relación óptima entre ambos tipos de centros [205]. Además, hay que tener en cuenta que los centros ácidos tipo Lewis ( $M^{n+}$ ) en presencia de moléculas de agua pueden generar centros ácidos tipo Brönsted [237]. Por otro lado, las propiedades ácidas de los catalizadores sólidos pueden verse afectadas de forma negativa por el agua presente en el medio de reacción, por lo que es importante elegir un material que sea estable y presente tolerancia al agua. Aunque se han usado distintos catalizadores, los óxidos metálicos presentan, por lo general, buenas propiedades en cuanto a su estabilidad, reciclabilidad, actividad y selectividad [209].

## 1.4. El óxido de niobio y su empleo como catalizador

### 1.4.1. Aspectos generales sobre el óxido de niobio

El *niobio*, antiguamente denominado columbio, es un elemento químico que fue descubierto por Hatchett en un mineral enviado a Inglaterra desde Massachusetts. El nombre de niobio se adoptó oficialmente por la IUPAC en 1950. Su abundancia en la corteza terrestre es de unas 20 ppm y, por lo general,



se encuentra en minerales junto al tántalo. Los principales países productores de niobio son Brasil, con el 60% de la producción mundial, Canadá, Nigeria y República del Congo [256]. El niobio, de número atómico 41 y masa atómica 92.9064 u, es un metal de transición de aspecto brillante y plateado, que cuando se encuentra en estado puro es relativamente dúctil y blando, pero que las impurezas lo hacen más duro. Pertenece al Grupo 5 de la Tabla Periódica, siendo similar en muchos aspectos a su predecesor en el Grupo 4, el circonio. Es resistente a muchos compuestos agresivos y a la corrosión. Aunque podemos encontrarlo en estados de oxidación desde +5 hasta -1, su forma más estable es el estado +5. El estado de oxidación +4 se encuentra en los haluros, mientras que como +2 y +3 se encuentra en compuestos basados en unidades octaédricas  $M_6X_{12}$ .

Como su estado de oxidación más común es +5, es habitual encontrarlo como *óxido de niobio(V)*. El pentóxido de niobio ( $Nb_2O_5$ ) es un sólido blanco, estable al aire e insoluble; únicamente el HF o mezclas de HF y  $HNO_3$  pueden disolverlo. Su estructura es extremadamente complicada y presenta polimorfismo. La temperatura de cristalización del  $Nb_2O_5$  se ve influenciada por diversos parámetros, tales como el precursor empleado y las impurezas que presenta, la velocidad y el tiempo de calentamiento, así como las posibles interacciones con otros componentes, como, por ejemplo, el soporte sobre el que se encuentre depositado. Ko *et al.* [257] observaron que el óxido de niobio cristaliza en sus formas *TT* o *T* alrededor de 500 °C, en sus formas *M* o *B* a 800 °C y en su forma *H* alrededor de 1000 °C. Estos autores propusieron, además, la posibilidad de que las fases *T* y *TT* sean la misma, ya que los difractogramas de rayos X son muy similares y la fase *TT* no siempre se forma; por este motivo, ellos sugieren que la fase *TT* puede ser simplemente una fase menos cristalina de la fase *T*. Sin embargo, Braga *et al.* [258] demostraron que materiales

tratados a temperaturas entre 450 y 500 °C, que se corresponden con la fase *TT*, presentaban señales de difracción características de la fase hexagonal, mientras que por encima de 500 °C aparecen nuevas reflexiones atribuibles a la fase ortorrómbica (Figura 1.7) asociadas a la fase *T*. También podemos encontrar la estructura monoclinica (Figura 1.8), que se corresponde con las fases *M* o *B* y *H*, a partir de 800 °C.

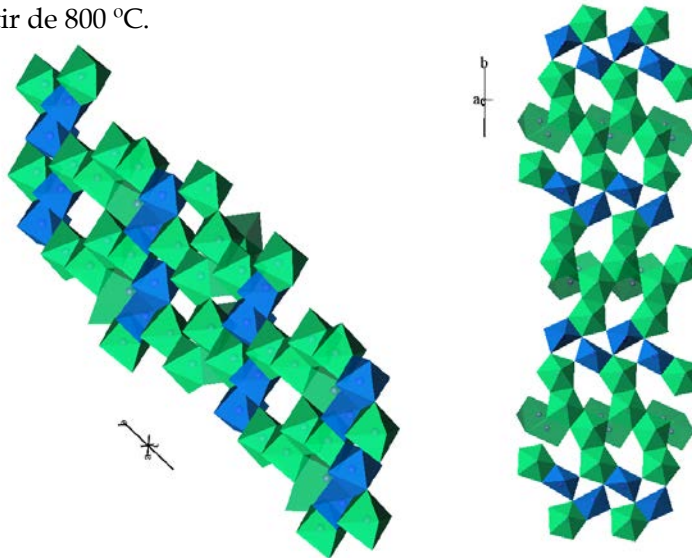


Figura 1.7. Estructura ortorrómbica del óxido de niobio

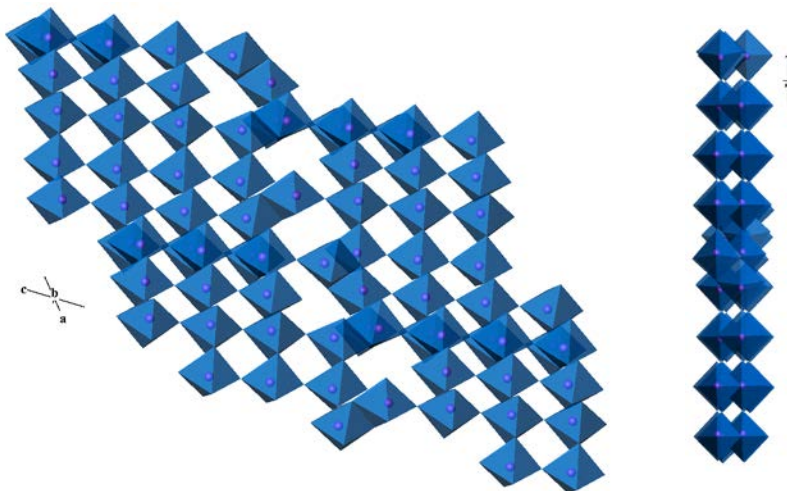


Figura 1.8. Estructura monoclinica del óxido de niobio

El Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> está formado por octaedros NbO<sub>6</sub> conectados por aristas y vértices. De forma ocasional, también se encuentran estructuras NbO<sub>7</sub> y NbO<sub>8</sub> en fases de óxidos de niobio. De igual forma, el ácido nióbico (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O), que es un óxido polimérico insoluble que precipita con una cantidad indeterminada de agua, presenta propiedades similares al Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo, donde existen octaedros NbO<sub>6</sub> ligeramente distorsionados, NbO<sub>7</sub> y NbO<sub>8</sub>; además, posee una pequeña cantidad de octaedros NbO<sub>6</sub> altamente distorsionados. El catión Nb(V) es voluminoso y tiene dificultades para ubicarse en un hueco tetraédrico formado por aniones óxido, por lo que muy pocos compuestos presentan una estructura NbO<sub>4</sub> con coordinación tetraédrica [256, 259]. Además, los octaedros altamente distorsionados NbO<sub>6</sub> poseen enlaces Nb=O que se asocian con centros ácidos de Lewis. Por el contrario, los octaedros NbO<sub>6</sub> ligeramente distorsionados, así como los grupos NbO<sub>7</sub> y NbO<sub>8</sub>, únicamente tienen enlaces Nb-O que pueden generar centros ácidos de tipo Brönsted [260]. El ácido nióbico tiene una acidez fuerte y presenta centros ácidos de ambos tipos, Lewis y Brönsted.

Debido al carácter ácido de los materiales basados en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a su estabilidad y tolerancia al agua, cada vez es más frecuente su empleo en catálisis, donde puede actuar como promotor, fase activa, soporte, ya sea en catálisis ácida o redox. Así, además de las reacciones comentadas anteriormente, se han empleado catalizadores basados en niobio para catalizar otras reacciones, como deshidrataciones de alcoholes [191, 192], reacciones de deshidrogenación [261, 262], oxidación [263], alquilación [191, 264], esterificación [136, 138, 265], isomerización [266], hidrogenólisis [267, 268], hidrogenación [269, 270], hidrodesulfuración [271, 272], entre otras.

Muchas reacciones catalíticas requieren catalizadores con una alta superficie específica, pero el óxido de niobio presenta mediocres propiedades texturales. Por ello, una tarea importante en el desarrollo de catalizadores basados en óxido de niobio es aumentar su superficie para mejorar sus propiedades texturales, y que ello influya de forma directa en su comportamiento catalítico. Con este fin, el óxido de niobio se ha soportado sobre otros óxidos de elevada superficie, de forma que este  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  soportado exponga una mayor superficie activa a los reactivos que en su estado másico. Así, se ha estudiado el efecto que tienen el soporte empleado, el precursor de niobio utilizado y los métodos de preparación. Estos estudios han demostrado que la elección del soporte es un parámetro crucial, ya que afecta a la reactividad de las especies de óxido de niobio presentes sobre la superficie del catalizador y, por tanto, a su comportamiento catalítico. De esta forma, el óxido de niobio se ha soportado sobre diferentes óxidos: sílice [273-277], alúmina [278-281], magnesia [279], titania [279, 281-283], circonia [279, 281] y zeolitas [284, 285]. Se ha demostrado que los centros ácidos tipo Lewis se encuentran presentes en todos los sistemas basados en óxido de niobio soportado, mientras que los centros Brønsted parecen limitarse a los materiales  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  [260, 281].

Recientemente, y con el objetivo de obtener materiales con poros de mayor tamaño que las zeolitas, se han desarrollado diferentes familias de materiales mesoporosos. Así, en 1992, científicos de la compañía Mobil publicaron la síntesis de una nueva familia de sílices y aluminosilicatos mesoporosos, denominada M41S, donde se empleaban tensoactivos iónicos como agentes directores estructurantes, con tres tipos de estructuras diferentes: hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) y laminar (MCM-50) [286, 287]. Posteriormente, se sintetizaron otras familias de materiales mesoporosos,

basados en un esqueleto silíceo, como son los materiales tipo SBA-15 y MSU, con propiedades muy similares a los sólidos MCM-41 [288-292]. Además, no solamente se han incorporado distintos heteroátomos a esta sílice mesoporosa, como Zr, Al, Ti, V, Cr, etc. [293-296], sino que también se han sintetizado óxidos mesoporosos de otros elementos químicos, además de la sílice [297-301]. En 1997, Ziolk *et al.* [302] publicaron por primera vez la síntesis de una sílice mesoporosa tipo MCM-41 que contenía niobio y, de forma simultánea, Zhang *et al.* [303] sintetizaron materiales mesoporosos dopados con niobio. La incorporación del niobio a estos soportes, no solamente se puede realizar en la etapa de síntesis, sino que también se pueden incorporar mediante impregnación, pudiendo variar así las propiedades de los materiales resultantes. Otra estrategia para mejorar las propiedades texturales del óxido de niobio es sintetizar directamente un Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mesoporoso, sin necesidad de soportarlo sobre otro óxido. En este sentido, se han propuesto diferentes rutas sintéticas para obtener óxido de niobio(V) poroso [304-306].

Por otra parte, para aumentar la acidez de los catalizadores basados en óxido de niobio se han tratado con ácidos inorgánicos, tales como ácidos fosfórico o sulfúrico que incrementan su acidez superficial, conservando dicha acidez hasta altas temperaturas [148, 149, 250, 251].

Por tanto, podemos concluir que los materiales basados en óxido de niobio resultan muy interesantes para su aplicación en catálisis, debido a la posibilidad de modular sus propiedades texturales y ácidas, como lo corrobora el interés creciente para su empleo en diferentes procesos catalíticos. Por esta razón, se ha elegido esta fase activa para el desarrollo del presente trabajo de Tesis Doctoral, donde se ha empleado como catalizador sólido ácido en diferentes procesos catalíticos de interés en las biorrefinerías.

### Referencias

- [1] M. Stocker, *Angewandte Chemie-International Edition* 47 (2008) 9200-9211.
- [2] Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change (1997).
- [3] E. Commission, Communication from the Commission - Energy efficiency: delivering the 20% target, (2008).
- [4] *Energía de la biomasa*, Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), (2007).
- [5] A. Demirbas, *Energy Conversion and Management* 42 (2001) 1357-1378.
- [6] B. Kamm, M. Kamm, *Applied Microbiology and Biotechnology* 64 (2004) 137-145.
- [7] M.A.d.S. Bernades, *Biofuel's Engineering Process Technology*, InTech, (2011).
- [8] A. Ragauskas, C. Williams, B. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. Eckert, W. Frederick, J. Hallett, D. Leak, C. Liotta, J. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science* 311 (2006) 484-489.
- [9] S. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, N. Murali, *Energy & Fuels* 20 (2006) 1727-1737.
- [10] F. Cherubini, G. Jungmeier, M. Wellisch, T. Willke, I. Skiadas, R. Van Ree, E. de Jong, *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr* 3 (2009) 534-546.
- [11] A.H. E. Jong, P. Walsh, M. Wellisch, *Bio-based Chemicals. Value Added Products from Biorefineries*, IEA Bioenergy, (2012).
- [12] D. Kubicka, I. Kubickova, J. Cejka, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 55 (2013) 1-78.
- [13] L. Lin, C. Zhou, S. Vittayapadung, X. Shen, M. Dong, *Applied Energy* 88 (2011) 1020-1031.
- [14] E. Shahid, Y. Jamal, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 4732-4745.
- [15] B. Salvi, N. Panwar, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 3680-3689.
- [16] S. Singh, D. Singh, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 200-216.
- [17] L. Zhu, L. Du, X. Li, G. Li, J. Zhang, *Journal of Environmental Sciences-China* 19 (2007) 628-632.
- [18] C. Brunshwig, W. Moussavou, J. Blin, *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 283-301.
- [19] F. Bauer, C. Hultheberg, *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr* 7 (2013) 43-51.
- [20] C.A.G. Quispe, C.J.R. Coronado, J.A. Carvalho Jr, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 (2013) 475-493.
- [21] M. Pagliaro, M. Rossi, *The future of glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material*, (2008).

- [22] T. Kurosaka, H. Maruyama, I. Naribayashi, Y. Sasaki, *Catalysis Communications* 9 (2008) 1360-1363.
- [23] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, C. Xia, *Applied Catalysis A-General* 366 (2009) 288-298.
- [24] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, K. Tomishige, *Journal of Catalysis* 272 (2010) 191-194.
- [25] T. Sanchez, P. Salagre, Y. Cesteros, A. Bueno-Lopez, *Chemical Engineering Journal* 179 (2012) 302-311.
- [26] D. Simonetti, J. Rass-Hansen, E. Kunkes, R. Soares, J. Dumesic, *Green Chemistry* 9 (2007) 1073-1083.
- [27] E. Kunkes, D. Simonetti, J. Dumesic, W. Pyrz, L. Murillo, J. Chen, D. Buttrey, *Journal of Catalysis* 260 (2008) 164-177.
- [28] A. Ruppert, A. Parvulescu, M. Arias, P. Hausoul, P. Bruijninx, R. Gebbink, B. Weckhuysen, *Journal of Catalysis* 268 (2009) 251-259.
- [29] M. Gonzalez, P. Salagre, M. Linares, R. Garcia, D. Serrano, Y. Cesteros, *Applied Catalysis a-General* 473 (2014) 75-82.
- [30] M. Gonzalez, P. Salagre, R. Mokaya, Y. Cesteros, *Catalysis Today* 227 (2014) 171-178.
- [31] R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot, *Applied Catalysis A: General* 127 (1995) 165-176.
- [32] W. Ketchie, M. Murayama, R. Davis, *Journal of Catalysis* 250 (2007) 264-273.
- [33] J. Barrault, J. Clacens, Y. Pouilloux, *Topics in Catalysis* 27 (2004) 137-142.
- [34] M. Richter, Y. Krisnand, R. Eckelt, A. Martina, *Catalysis Communications* 9 (2008) 2112-2116.
- [35] A. Corma, G. Huber, L. Sauvanauda, P. O'Connor, *Journal of Catalysis* 257 (2008) 163-171.
- [36] A. Ulgen, W. Hoelderich, *Catalysis Letters* 131 (2009) 122-128.
- [37] Y. Kim, K. Jung, E. Park, *Microporous and Mesoporous Materials* 131 (2010) 28-36.
- [38] W. Yan, G. Suppes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 3279-3283.
- [39] C. Marquez-Alvarez, E. Sastre, J. Perez-Pariente, *Topics in Catalysis* 27 (2004) 105-117.
- [40] M. Ayoub, A. Abdullah, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2671-2686.
- [41] S. Naik, V. Goud, P. Rout, A. Dalai, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 578-597.
- [42] Y. Zhang, M. Dube, D. McLean, M. Kates, *Bioresource Technology* 89 (2003) 1-16.
- [43] J. Marchetti, V. Miguel, A. Errazu, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 1300-1311.
- [44] L. Meher, D. Sagar, S. Naik, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 10 (2006) 248-268.

- [45] R. Mat, R.A. Samsudin, M. Mohamed, A. Johari, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis* 7 (2012) 142-149.
- [46] Z. Helwani, M. Othman, N. Aziz, J. Kim, W. Fernando, *Applied Catalysis A-General* 363 (2009) 1-10.
- [47] E. Lotero, Y. Liu, D. Lopez, K. Suwannakarn, D. Bruce, J. Goodwin, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 5353-5363.
- [48] I. Atadashi, M. Aroua, A. Aziz, N. Sulaiman, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 14-26.
- [49] M. Lam, M. Lee, A. Mohamed, *Biotechnology Advances* 28 (2010) 500-518.
- [50] T. Issariyakul, A. Dalai, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 31 (2014) 446-471.
- [51] M. Tariq, S. Ali, N. Khalid, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 6303-6316.
- [52] D. Leung, Y. Guo, *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 883-890.
- [53] A. Demirbas, *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 923-927.
- [54] Y. Wang, S. Ou, P. Liu, F. Xue, S. Tang, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 252 (2006) 107-112.
- [55] S. Zheng, M. Kates, M. Dube, D. McLean, *Biomass & Bioenergy* 30 (2006) 267-272.
- [56] A. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, *Biomass & Bioenergy* 35 (2011) 3787-3809.
- [57] Y. Sani, W. Daud, A. Aziz, *Applied Catalysis A-General* 470 (2014) 140-161.
- [58] E. Aransiola, T. Ojumu, O. Oyekola, T. Madzimbamuto, D. Ikhu-Omoregbe, *Biomass & Bioenergy* 61 (2014) 276-297.
- [59] I. Reyero, G. Arzamendi, L.M. Gandía, *Hydrotalcites as catalysts and catalysts precursors for the synthesis of biodiesel*, *Key Engineering Materials*, 2013, pp. 1-26.
- [60] M. Borges, L. Diaz, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2839-2849.
- [61] M. Kouzu, J. Hidaka, *Fuel* 93 (2012) 1-12.
- [62] Y. Sharma, B. Singh, J. Korstad, *Fuel* 90 (2011) 1309-1324.
- [63] P. Boey, G. Maniam, S. Abd Hamid, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 15-22.
- [64] D. Lee, Y. Park, K. Lee, *Catalysis Surveys From Asia* 13 (2009) 63-77.
- [65] E. Santacesaria, G. Vicente, M. Di Serio, R. Tesser, *Catalysis Today* 195 (2012) 2-13.
- [66] G. Suppes, M. Dasari, E. Doskocil, P. Mankidy, M. Goff, *Applied Catalysis A-General* 257 (2004) 213-223.
- [67] W. Xie, X. Huang, H. Li, *Bioresource Technology* 98 (2007) 936-939.
- [68] M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 3009-3014.
- [69] H. Zeng, Z. Feng, X. Deng, Y. Li, *Fuel* 87 (2008) 3071-3076.
- [70] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka, *Fuel* 87 (2008) 2798-2806.



- [71] M. Granados, M. Poves, D. Alonso, R. Mariscal, F. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaria, J. Fierro, *Applied Catalysis B-Environmental* 73 (2007) 317-326.
- [72] M. Granados, A. Alba-Rubio, F. Vila, D. Alonso, R. Mariscal, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 229-236.
- [73] M. Albuquerque, I. Jimenez-Urbistondo, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, D. Azevedo, C. Cavalcante, P. Maireles-Torres, *Applied Catalysis A-General* 334 (2008) 35-43.
- [74] K. Georgogianni, A. Katsoulidis, P. Pomonis, M. Kontominas, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 671-676.
- [75] T. Ebiura, T. Echizen, A. Ishikawa, K. Murai, T. Baba, *Applied Catalysis A-General* 283 (2005) 111-116.
- [76] W. Xie, X. Huang, *Catalysis Letters* 107 (2006) 53-59.
- [77] Y. Liu, E. Lotero, J. Goodwin, C. Lu, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 428-433.
- [78] G. Gelbard, F. Vielfaure-Joly, *Reactive & Functional Polymers* 48 (2001) 65-74.
- [79] N. Babu, R. Sree, P. Prasad, N. Lingaiah, *Energy & Fuels* 22 (2008) 1965-1971.
- [80] A. Alba-Rubio, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, R. Moreno-Tost, D. Martin-Alonso, A. Jimenez-Lopez, P. Maireles-Torres, *Catalysis Today* 149 (2010) 281-287.
- [81] J. Rubio-Caballero, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, R. Moreno-Tost, A. Jimenez-Lopez, P. Maireles-Torres, *Applied Catalysis B-Environmental* 91 (2009) 339-346.
- [82] M. Albuquerque, D. Azevedo, C. Cavalcante, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, P. Maireles-Torres, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 300 (2009) 19-24.
- [83] J. Puna, J. Gomes, M. Correia, A. Dias, J. Bordado, *Fuel* 89 (2010) 3602-3606.
- [84] Z. Wen, X. Yu, S. Tu, J. Yan, E. Dahlquist, *Applied Energy* 87 (2010) 743-748.
- [85] D. Alonso, R. Mariscal, M. Granados, P. Maireles-Torres, *Catalysis Today* 143 (2009) 167-171.
- [86] W. Trakarnpruk, S. Porntangjitlikit, *Renewable Energy* 33 (2008) 1558-1563.
- [87] M. Campos-Molina, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, R. Moreno-Tost, M. Albuquerque, S. Bruque-Gamez, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, P. Maireles-Torres, *Energy & Fuels* 24 (2010) 979-984.
- [88] P. Patil, S. Deng, *Energy & Fuels* 23 (2009) 4619-4624.
- [89] W. Xie, Z. Yang, H. Chun, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 7942-7949.
- [90] E. Li, V. Rudolph, *Energy & Fuels* 22 (2008) 145-149.
- [91] M. Zabeti, W. Daud, M. Aroua, *Applied Catalysis A-General* 366 (2009) 154-159.
- [92] H. Kim, B. Kang, M. Kim, Y. Park, D. Kim, J. Lee, K. Lee, *Catalysis Today* 93-5 (2004) 315-320.
- [93] G. Teng, L. Gao, G. Xiao, H. Liu, *Energy & Fuels* 23 (2009) 4630-4634.
- [94] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Applied Catalysis A-General* 300 (2006) 67-74.

- [95] S. Yan, M. Kim, S. Salley, K. Ng, *Applied Catalysis A-General* 360 (2009) 163-170.
- [96] M. Albuquerque, J. Santamaria-Gonzalez, J. Merida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, D. Azevedo, C. Cavalcante, P. Maireles-Torres, *Applied Catalysis A-General* 347 (2008) 162-168.
- [97] K. Suwannakarn, E. Lotero, J. Goodwin, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 7050-7056.
- [98] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, *Energy & Fuels* 22 (2008) 207-217.
- [99] L. Xu, Y. Wang, X. Yang, X. Yu, Y. Guo, J. Clark, *Green Chemistry* 10 (2008) 746-755.
- [100] J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul, *Chemical Engineering Journal* 116 (2006) 61-66.
- [101] K. Suwannakarn, E. Lotero, J. Goodwin, C. Lu, *Journal of Catalysis* 255 (2008) 279-286.
- [102] B. Peng, Q. Shu, J. Wang, G. Wang, D. Wang, M. Han, *Process Safety and Environmental Protection* 86 (2008) 441-447.
- [103] M. Lam, K. Lee, A. Mohamed, *Applied Catalysis B-Environmental* 93 (2009) 134-139.
- [104] I. Jimenez-Morales, J. Santamaria-Gonzalez, P. Maireles-Torres, A. Jimenez-Lopez, *Applied Catalysis B-Environmental* 103 (2011) 91-98.
- [105] J. Juan, J. Zhang, M. Yarmo, *Applied Catalysis A-General* 347 (2008) 133-141.
- [106] Y. Park, D. Lee, D. Kirn, J. Lee, K. Lee, *Catalysis Today* 131 (2008) 238-243.
- [107] I. Jimenez-Morales, J. Santamaria-Gonzalez, P. Maireles-Torres, A. Jimenez-Lopez, *Applied Catalysis B-Environmental* 105 (2011) 199-205.
- [108] I. Jimenez-Morales, J. Santamaria-Gonzalez, P. Maireles-Torres, A. Jimenez-Lopez, *Applied Catalysis A-General* 405 (2011) 93-100.
- [109] A. Jimenez-Lopez, I. Jimenez-Morales, J. Santamaria-Gonzalez, P. Maireles-Torres, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 335 (2011) 205-209.
- [110] T. Sankaranarayanan, A. Pandurangan, M. Banu, S. Sivasanker, *Applied Catalysis A-General* 409 (2011) 239-247.
- [111] K. Chung, D. Chang, B. Park, *Bioresource Technology* 99 (2008) 7438-7443.
- [112] K. Chung, B. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15 (2009) 388-392.
- [113] A. Brito, M. Borges, N. Otero, *Energy & Fuels* 21 (2007) 3280-3283.
- [114] J. Melero, L. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, R. Sanchez-Vazquez, *Chemical Engineering Journal* 161 (2010) 323-331.
- [115] M. Jackson, I. Mbaraka, B. Shanks, *Applied Catalysis A-General* 310 (2006) 48-53.
- [116] B. Karimi, H. M Mirzaei, A. Mobaraki, *Catalysis Science & Technology* 2 (2012) 828-834.
- [117] F. Cao, Y. Chen, F. Zhai, J. Li, J. Wang, X. Wang, S. Wang, W. Zhu, *Biotechnology and Bioengineering* 101 (2008) 93-100.

- [118] F. Chai, F. Cao, F. Zhai, Y. Chen, X. Wang, Z. Su, *Advanced Synthesis & Catalysis* 349 (2007) 1057-1065.
- [119] N. Katada, T. Hatanaka, M. Ota, K. Yamada, K. Okumura, M. Niwa, *Applied Catalysis A-General* 363 (2009) 164-168.
- [120] X. Chen, Z. Xu, T. Okuhara, *Applied Catalysis A-General* 180 (1999) 261-269.
- [121] A. Heidekum, M. Harmer, W. Hoelderich, *Journal of Catalysis* 181 (1999) 217-222.
- [122] S. dos Reis, E. Lachter, R. Nascimento, J. Rodrigues, M. Reid, *Journal of the American Oil Chemists Society* 82 (2005) 661-665.
- [123] W. Lou, M. Zong, Z. Duan, *Bioresource Technology* 99 (2008) 8752-8758.
- [124] M. Zong, Z. Duan, W. Lou, T. Smith, H. Wu, *Green Chemistry* 9 (2007) 434-437.
- [125] M. Di Serio, M. Cozzolino, R. Tesser, P. Patrono, F. Pinzari, B. Bonelli, E. Santacesaria, *Applied Catalysis A-General* 320 (2007) 1-7.
- [126] I. Jimenez-Morales, J. Santamaria-Gonzalez, P. Maireles-Torres, A. Jimenez-Lopez, *Applied Catalysis B-Environmental* 123 (2012) 316-323.
- [127] E.J. Mercer, F.T. Halaweish, *Journal of ASTM International* 7 (2010).
- [128] M. Kulkarni, R. Gopinath, L. Meher, A. Dalai, *Green Chemistry* 8 (2006) 1056-1062.
- [129] R. de Almeida, L. Noda, N. Goncalves, S. Meneghetti, M. Meneghetti, *Applied Catalysis A-General* 347 (2008) 100-105.
- [130] S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata, *Biomass & Bioenergy* 30 (2006) 870-873.
- [131] G. Sunita, B. Devassy, A. Vinu, D. Sawant, V. Balasubramanian, S. Halligudi, *Catalysis Communications* 9 (2008) 696-702.
- [132] J. Iglesias, J. Melero, L. Bautista, G. Morales, R. Sanchez-Vazquez, M. Andreola, A. Lizarraga-Fernandez, *Catalysis Today* 167 (2011) 46-55.
- [133] A. Alba-Rubio, F. Vila, D. Alonso, M. Ojeda, R. Mariscal, M. Granados, *Applied Catalysis B-Environmental* 95 (2010) 279-287.
- [134] S. de Rezende, M. Reis, M. Reid, P. Silva, F. Coutinho, R. Gil, E. Lachter, *Applied Catalysis A-General* 349 (2008) 198-203.
- [135] A. Zanette, R. Barella, S. Pergher, H. Treichel, D. Oliveira, M. Mazutti, E. Silva, J. Oliveira, *Renewable Energy* 36 (2011) 726-731.
- [136] Z. Chen, T. Iizuka, K. Tanabe, *Chemistry Letters* (1984) 1085-1088.
- [137] M. Shirai, K. Asakura, Y. Iwasawa, *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 9999-10004.
- [138] T. Iizuka, S. Fujie, T. Ushikubo, Z. Chen, K. Tanabe, *Applied Catalysis* 28 (1986) 1-5.
- [139] M. Trejda, K. Stawicka, A. Dubinska, M. Ziolk, *Catalysis Today* 187 (2012) 129-134.
- [140] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2004, pp. 221-226.
- [141] M. de Sairre, E. Bronze-Uhle, P. Donate, *Tetrahedron Letters* 46 (2005) 2705-2708.

- [142] K. Srilatha, N. Lingaiah, B. Devi, R. Prasad, S. Venkateswar, P. Prasad, *Applied Catalysis A-General* 365 (2009) 28-33.
- [143] K. Srilatha, T. Issariyakul, N. Lingaiah, P. Prasad, J. Kozinski, A. Dalai, *Energy & Fuels* 24 (2010) 4748-4755.
- [144] K. Srilatha, N. Lingaiah, P. Prasad, B. Devi, R. Prasad, S. Venkateswar, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 10816-10819.
- [145] D. Aranda, J. Goncalves, J. Peres, A. Ramos, C. de Melo, O. Antunes, N. Furtado, C. Taft, *Journal of Physical Organic Chemistry* 22 (2009) 709-716.
- [146] J. Goncalves, A. Ramos, L. Rocha, A. Domingos, R. Monteiro, J. Peres, N. Furtado, C. Taft, D. Aranda, *Journal of Physical Organic Chemistry* 24 (2011) 54-64.
- [147] C. Melo, C. Albuquerque, J. Carneiro, C. Dariva, M. Fortuny, A. Santos, S. Egues, A. Ramos, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 12135-12139.
- [148] M. Portilho, J.A.V. Vieira, J.L. Zotin, M.S.S. Lima, US Pat. 0295393 A1 (2008).
- [149] R. Brandao, R. Quirino, V. Mello, A. Tavares, A. Peres, F. Guinhos, J. Rubim, P. Suarez, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 20 (2009) 954-966.
- [150] M. de Pietre, L. Almeida, R. Landers, R. Vinhas, F. Luna, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* 99 (2010) 269-280.
- [151] L. Liu, X. Ye, J. Bozell, *Chemsuschem* 5 (2012) 1162-1180.
- [152] B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil, *Chemsuschem* 2 (2009) 719-730.
- [153] E. Schwenk, M. Gehrke, F. Aichner, US1916743 (1933) Schering-Kahlbaum.
- [154] H.P.A. Groll, G. Hearne, US2042224 (1936) Shell..
- [155] H.E. Hoyt, T. H. Manninen, US2558520 (1951) U.S. Industrial Chemicals.
- [156] B. Katryniok, S. Paul, V. Belliere-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, *Green Chemistry* 12 (2010) 2079-2098.
- [157] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1349-1353.
- [158] S. Chai, H. Wang, Y. Liang, B. Xu, *Green Chemistry* 9 (2007) 1130-1136.
- [159] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 309 (2009) 71-78.
- [160] A. Alhanash, E. Kozhevnikova, I. Kozhevnikov, *Applied Catalysis A-General* 378 (2010) 11-18.
- [161] B. Katryniok, S. Paul, F. Dumeignil, *Acs Catalysis* 3 (2013) 1819-1834.
- [162] N. Suzuki, M. Takahashi, JP 2006290815, (Kao Corp.), (2006), p. 7.
- [163] T. Haas, A. Neher, D. Arntz, H. Klenk, W. Girke, US 5426249, (1993), p. 3.
- [164] B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, C. Lancelot, V. Belliere-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, *Green Chemistry* 12 (2010) 2273-2273.
- [165] L. Shen, Y. Feng, H. Yin, A. Wang, L. Yu, T. Jiang, Y. Shen, Z. Wu, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 17 (2011) 484-492.
- [166] E. Kraveva, R. Palcheva, L. Dimitrov, U. Armbruster, A. Bruckner, A. Spojakina, *Journal of Materials Science* 46 (2011) 7160-7168.

- [167] Y.T. Kim, K.D. Jung, E.D. Park, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 31 (2010) 3283-3290.
- [168] X. Li, C. Zhang, C. Qin, C. Chen, J. Shao, CN 101070276, (2007).
- [169] S. Vasconcelos, C. Lima, J. Mendes, A. Oliveira, E. Barros, F. de Sousa, M. Rocha, P. Bargiela, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 656-664.
- [170] N. Shiju, D. Brown, K. Wilson, G. Rothenberg, *Topics in Catalysis* 53 (2010) 1217-1223.
- [171] S. Chai, H. Wang, Y. Liang, B. Xu, *Journal of Catalysis* 250 (2007) 342-349.
- [172] K. Omata, S. Izumi, T. Murayama, W. Ueda, *Catalysis Today* 201 (2013) 7-11.
- [173] L. Tao, B. Yan, Y. Liang, B. Xu, *Green Chemistry* 15 (2013) 696-705.
- [174] F. Wang, J. Dubois, W. Ueda, *Journal of Catalysis* 268 (2009) 260-267.
- [175] F. Wang, J. Dubois, W. Ueda, *Applied Catalysis A-General* 376 (2010) 25-32.
- [176] Q. Liu, Z. Zhang, Y. Du, J. Li, X. Yang, *Catalysis Letters* 127 (2009) 419-428.
- [177] F. Cavani, S. Guidetti, L. Marinelli, M. Piccinini, E. Ghedini, M. Signoretto, *Applied Catalysis B-Environmental* 100 (2010) 197-204.
- [178] L. Yang, J. Joo, N. Kim, K. Jung, J. Yi, *Korean Journal of Chemical Engineering* 27 (2010) 1695-1699.
- [179] J. Lourenco, M. Macedo, A. Fernandes, *Catalysis Communications* 19 (2012) 105-109.
- [180] M. Haider, N. Dummer, D. Zhang, P. Miedziak, T. Davies, S. Taylor, D. Willock, D. Knight, D. Chadwick, G. Hutchings, *Journal of Catalysis* 286 (2012) 206-213.
- [181] S. Chai, H. Wang, Y. Liang, B. Xu, *Applied Catalysis A-General* 353 (2009) 213-222.
- [182] H. Atia, U. Armbruster, A. Martin, *Journal of Catalysis* 258 (2008) 71-82.
- [183] C. Jia, Y. Liu, W. Schmidt, A. Lu, F. Schuth, *Journal of Catalysis* 269 (2010) 71-79.
- [184] A. de Oliveira, S. Vasconcelos, J. de Sousa, F. de Sousa, J. Filho, A. Oliveira, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 765-774.
- [185] A. Ulgen, W. Hoelderich, *Applied Catalysis A-General* 400 (2011) 34-38.
- [186] P. Lauriol-Garbay, J. Millet, S. Loridant, V. Belliere-Baca, P. Rey, *Journal of Catalysis* 280 (2011) 68-76.
- [187] J.L. Dubois, C. Duquenne, W. Hölderich, J. Kervennal, WO 2006087084, (2006).
- [188] P. Lauriol-Garbey, S. Loridant, V. Belliere-Baca, P. Rey, J. Millet, *Catalysis Communications* 16 (2011) 170-174.
- [189] L. Tao, S. Chai, Y. Zuo, W. Zheng, Y. Liang, B. Xu, *Catalysis Today* 158 (2010) 310-316.
- [190] J. Deleplanque, J. Dubois, J. Devaux, W. Ueda, *Catalysis Today* 157 (2010) 351-358.
- [191] K. Tanabe, S. Okazaki, *Applied Catalysis A-General* 133 (1995) 191-218.
- [192] C. Guo, Z. Qian, *Catalysis Today* 16 (1993) 379-385.

- [193] R. Ladera, E. Finocchio, S. Rojas, J. Fierro, M. Ojeda, *Catalysis Today* 192 (2012) 136-143.
- [194] Y. Lee, H. Ok, D. Moon, J. Kim, N. Park, Y. Kim, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 13 (2013) 339-343.
- [195] Y. Lee, D. Moon, J. Kim, N. Park, Y. Kim, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11 (2011) 7128-7131.
- [196] P. Lauriol-Garbey, G. Postole, S. Loricant, A. Auroux, V. Belliere-Baca, P. Rey, J. Millet, *Applied Catalysis B-Environmental* 106 (2011) 94-102.
- [197] M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, G. Busca, F. Lenrick, L. Wallenberg, *Journal of Catalysis* 297 (2013) 93-109.
- [198] M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, G. Busca, *Journal of Catalysis* 307 (2013) 170-184.
- [199] A. Chiericato, F. Basile, P. Concepcion, S. Guidetti, G. Liosi, M. Soriano, C. Trevisanut, F. Cavani, J. Nietoc, *Catalysis Today* 197 (2012) 58-65.
- [200] L. Oliveira, M. Portilho, A. Silva, H. Taroco, P. Souza, *Applied Catalysis B-Environmental* 117 (2012) 29-35.
- [201] J.L. Dubois, C. Duquenne, W. Hölderlich, WO 2006087083, (2006).
- [202] Y. Arita, H. Kasuga, M. Kirishiki, JP 2008110298, (2008).
- [203] B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries-Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2006).
- [204] D. Alonso, J. Bond, J. Dumesic, *Green Chemistry* 12 (2010) 1493-1513.
- [205] R. Karinen, K. Vilonen, M. Niemela, *ChemSusChem* 4 (2011) 1002-1016.
- [206] A. Mamman, J. Lee, Y. Kim, I. Hwang, N. Park, Y. Hwang, J. Chang, J. Hwang, *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr* 2 (2008) 438-454.
- [207] K.J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*, (2000) Elsevier.
- [208] J.P. Lange, E. Van Der Heide, J. Van Buijtenen, R. Price, *ChemSusChem* 5 (2012) 150-166.
- [209] B. Pignataro, *Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry*, (2010).
- [210] A. Dias, M. Pillinger, A. Valente, *Journal of Catalysis* 229 (2005) 414-423.
- [211] M. Feather, D. Harris, S. Nichols, *Journal of Organic Chemistry* 37 (1972) 1606-1608.
- [212] T. Ahmad, L. Kenne, K. Olsson, O. Theander, *Carbohydrate Research* 276 (1995) 309-320.
- [213] G. Marcotullio, W. De Jong, *Green Chemistry* 12 (2010) 1739-1746.
- [214] G. Marcotullio, W. de Jong, *Carbohydrate Research* 346 (2011) 1291-1293.
- [215] M. Nimlos, X. Qian, M. Davis, M. Himmel, D. Johnson, *Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006) 11824-11838.
- [216] M. Antal, T. Leesomboon, W. Mok, G. Richards, *Carbohydrate Research* 217 (1991) 71-85.

- [217] R. Weingarten, G. Tompsett, W. Conner, G. Huber, *Journal of Catalysis* 279 (2011) 174-182.
- [218] V. Choudhary, S. Sandler, D. Vlachos, *Acs Catalysis* 2 (2012) 2022-2028.
- [219] A. Dias, M. Pillinger, A. Valente, *Applied Catalysis A-General* 285 (2005) 126-131.
- [220] H. Amiri, K. Karimi, S. Roodpeyma, *Carbohydrate Research* 345 (2010) 2133-2138.
- [221] R. Weingarten, J. Cho, W. Conner, G. Huber, *Green Chemistry* 12 (2010) 1423-1429.
- [222] J. Zhang, J. Zhuang, L. Lin, S. Liu, Z. Zhang, *Biomass and Bioenergy* 39 (2012) 73-77.
- [223] J. Chheda, Y. Roman-Leshkov, J. Dumesic, *Green Chemistry* 9 (2007) 342-350.
- [224] M. Molina, R. Mariscal, M. Ojeda, M. Granados, *Bioresource Technology* 126 (2012) 321-327.
- [225] A. Dias, S. Lima, M. Pillinger, A. Valente, *Carbohydrate Research* 341 (2006) 2946-2953.
- [226] A. Dias, S. Lima, D. Carriazo, V. Rives, M. Pillinger, A. Valente, *Journal of Catalysis* 244 (2006) 230-237.
- [227] I. Sadaba, S. Lima, A. Valente, M. Granados, *Carbohydrate Research* 346 (2011) 2785-2791.
- [228] T. Sako, T. Sugeta, N. Nakazawa, T. Okubo, M. Sato, T. Taguchi, T. Hiaki, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 25 (1992) 372-377.
- [229] W. Sangarunlert, P. Piumsomboon, S. Ngamprasertsith, *Korean Journal of Chemical Engineering* 24 (2007) 936-941.
- [230] Y. Kim, H. Lee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 7 (2001) 424-429.
- [231] I. Agirrezabal-Telleria, J. Requies, M. Guemez, P. Arias, *Green Chemistry* 14 (2012) 3132-3140.
- [232] I. Agirrezabal-Telleria, A. Larreategui, J. Requies, M. Guemez, P. Arias, *Bioresource Technology* 102 (2011) 7478-7485.
- [233] I. Agirrezabal-Telleria, I. Gandarias, P. Arias, *Bioresource Technology* 143 (2013) 258-264.
- [234] C. Rong, X. Ding, Y. Zhu, Y. Li, L. Wang, Y. Qu, X. Ma, Z. Wang, *Carbohydrate Research* 350 (2012) 77-80.
- [235] J. Gravitis, N. Vedernikov, J. Zandersons, A. Kokorevics, Furfural and levoglucosan production from deciduous wood and agricultural wastes, *ACS Symposium Series*, 2001, pp. 110-122.
- [236] L. Hu, G. Zhao, W. Hao, X. Tang, Y. Sun, L. Lin, S. Liu, *Rsc Advances* 2 (2012) 11184-11206.
- [237] S. Dutta, S. De, B. Saha, M. Alam, *Catalysis Science & Technology* 2 (2012) 2025-2036.
- [238] R. O'Neill, M. Ahmad, L. Vanoye, F. Aiouache, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 4300-4306.

- [239] C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier, *Industrial Crops and Products* 7 (1998) 95-99.
- [240] E. Lam, E. Majid, A. Leung, J. Chong, K. Mahmoud, J. Luong, *Chemosuschem* 4 (2011) 535-541.
- [241] A. Dias, M. Pillinger, A. Valente, *Microporous and Mesoporous Materials* 94 (2006) 214-225.
- [242] A. Dias, S. Lima, P. Brandao, M. Pillinger, J. Rocha, A. Valente, *Catalysis Letters* 108 (2006) 179-186.
- [243] S. Lima, A. Fernandes, M. Antunes, M. Pillinger, F. Ribeiro, A. Valente, *Catalysis Letters* 135 (2010) 41-47.
- [244] S. Lima, M. Pillinger, A. Valente, *Catalysis Communications* 9 (2008) 2144-2148.
- [245] X. Shi, Y. Wu, H. Yi, G. Rui, P. Li, M. Yang, G. Wang, *Energies* 4 (2011) 669-684.
- [246] X. Shi, Y. Wu, P. Li, H. Yi, M. Yang, G. Wang, *Carbohydrate Research* 346 (2011) 480-487.
- [247] M. Antunes, S. Lima, A. Fernandes, J. Candeias, M. Pillinger, S. Rocha, M. Ribeiro, A. Valente, *Catalysis Today* 195 (2012) 127-135.
- [248] F. Yang, Q. Liu, X. Bai, Y. Du, *Bioresource Technology* 102 (2011) 3424-3429.
- [249] F. Wang, H. Wu, C. Liu, R. Yang, W. Dong, *Carbohydrate Research* 368 (2013) 78-83.
- [250] C. Carlini, M. Giuttari, A. Galletti, G. Sbrana, T. Armaroli, G. Busca, *Applied Catalysis A-General* 183 (1999) 295-302.
- [251] T. Armaroli, G. Busca, C. Carlini, M. Giuttari, A. Galletti, G. Sbrana, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 151 (2000) 233-243.
- [252] D. Stosic, S. Bennici, V. Rakic, A. Auroux, *Catalysis Today* 192 (2012) 160-168.
- [253] A. Gervasini, P. Carniti, M. Marzo, A. Auroux, *Journal of Catalysis* 296 (2012) 143-155.
- [254] M. Marzo, A. Gervasini, P. Carniti, *Catalysis Today* 192 (2012) 89-95.
- [255] Z. Tang, D. Yu, P. Sun, H. Li, H. Huang, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 31 (2010) 3679-3683.
- [256] I. Nowak, M. Ziolek, *Chemical Reviews* 99 (1999) 3603-3624.
- [257] E. Ko, J. Weissman, *Catalysis Today*, Vol 8, No 1 (1990) 27-36.
- [258] V. Braga, J. Dias, S. Dias, J. de Macedo, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 690-695.
- [259] J. Jehng, I. Wachs, *Chemistry of Materials* 3 (1991) 100-107.
- [260] J. Jehng, I. Wachs, E. Ko, *Catalysis Today*, Vol 8, No 1 (1990) 37-55.
- [261] D. Aranda, A. Ramos, F. Passos, M. Schmal, *Catalysis Today* 28 (1996) 119-125.
- [262] K. Kunimori, H. Oyanagi, H. Shindo, *Catalysis Letters* 21 (1993) 283-290.
- [263] J. Jehng, A. Turek, I. Wachs, *Applied Catalysis A-General* 83 (1992) 179-200.
- [264] M. Morais, E. Torres, L. Carmo, N. Pastura, W. Gonzalez, A. dosSantos, E. Lachter, *Catalysis Today* 28 (1996) 17-21.



- [265] V. Braga, I. Barros, F. Garcia, S. Dias, J. Dias, *Catalysis Today* 133 (2008) 106-112.
- [266] S. Hasegawa, H. Aritani, M. Kudo, *Catalysis Today* 16 (1993) 371-377.
- [267] P. Burke, E. Ko, *Journal of Catalysis* 116 (1989) 230-239.
- [268] R. Rodrigues, N. Isoda, M. Goncalves, F. Figueiredo, D. Mandelli, W. Carvalho, *Chemical Engineering Journal* 198 (2012) 457-467.
- [269] E. Ko, J. Hupp, N. Wagner, *Journal of Catalysis* 86 (1984) 315-327.
- [270] T. Iizuka, Y. Tanaka, K. Tanabe, *Journal of Molecular Catalysis* 17 (1982) 381-389.
- [271] C. Geantet, J. Afonso, M. Breyse, N. Allali, M. Danot, *Catalysis Today* 28 (1996) 23-30.
- [272] N. Allali, E. Prouzet, A. Michalowicz, V. Gaborit, A. Nadiri, M. Danot, *Applied Catalysis A-General* 159 (1997) 333-354.
- [273] M.M. Pereira, E.B. Pereira, L.Y. Lau, M. Schmal, *Catalysis Today* 57 (2000) 291-296.
- [274] E. Ko, R. Bafrali, N. Nuhfer, N. Wagner, *Journal of Catalysis* 95 (1985) 260-270.
- [275] P. Burke, E. Ko, *Journal of Catalysis* 129 (1991) 38-46.
- [276] T. Beutel, V. Siborov, B. Tesche, H. Knozinger, *Journal of Catalysis* 167 (1997) 379-390.
- [277] T. Tanaka, H. Nojima, H. Yoshida, H. Nakagawa, T. Funabiki, S. Yoshida, *Catalysis Today* 16 (1993) 297-307.
- [278] J. Jehng, I. Wachs, *Catalysis Today* 16 (1993) 417-426.
- [279] J. Jehng, I. Wachs, *Journal of Molecular Catalysis* 67 (1991) 369-387.
- [280] T. Tanaka, T. Yoshida, H. Yoshida, H. Aritani, T. Funabiki, S. Yoshida, J. Jehng, I. Wachs, *Catalysis Today* 28 (1996) 71-78.
- [281] J. Datka, A. Turek, J. Jehng, I. Wachs, *Journal of Catalysis* 135 (1992) 186-199.
- [282] R. Weng, J. Lee, *Applied Catalysis A-General* 105 (1993) 41-51.
- [283] R. Pittman, A. Bell, *Catalysis Letters* 24 (1994) 1-13.
- [284] M. Ziolek, I. Nowak, H. Karge, H. Beyer, I. Kiricsi, J. Nagy, *Catalysis By Microporous Materials* 94 (1995) 270-277.
- [285] P. Wierzchowski, L. Zatorski, *Catalysis Letters* 9 (1991) 411-414.
- [286] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [287] J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. Mccullen, J. Higgins, J. Schlenker, *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 10834-10843.
- [288] P. Tanev, T. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865-867.
- [289] S. Bagshaw, E. Prouzet, T. Pinnavaia, *Science* 269 (1995) 1242-1244.
- [290] E. Prouzet, T. Pinnavaia, *Angewandte Chemie-International Edition* 36 (1997) 516-518.
- [291] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. Chmelka, G. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 6024-6036.

- [292] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [293] P. Marti, M. Maciejewski, A. Baiker, *Journal of Catalysis* 141 (1993) 494-509.
- [294] Z. Luan, C. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 1018-1024.
- [295] T. Blasco, A. Corma, M. Navarro, J. Pariente, *Journal of Catalysis* 156 (1995) 65-74.
- [296] W. Zhang, T. Pinnavaia, *Catalysis Letters* 38 (1996) 261-265.
- [297] D. Gu, F. Schuth, *Chemical Society Reviews* 43 (2014) 313-344.
- [298] Z. Jiang, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, *Progress in Chemistry* 20 (2008) 1465-1473.
- [299] R. Zhang, A. Elzatahry, S. Al-Deyab, D. Zhao, *Nano Today* 7 (2012) 344-366.
- [300] C. Marquez-Alvarez, N. Zilkova, J. Perez-Pariente, J. Cejka, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 50 (2008) 222-286.
- [301] Y. Ren, Z. Ma, P. Bruce, *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 4909-4927.
- [302] M. Ziolek, I. Nowak, *Zeolites* 18 (1997) 356-360.
- [303] L. Zhang, J. Ying, *Aiche Journal* 43 (1997) 2793-2801.
- [304] D. Antonelli, J. Ying, *Angewandte Chemie-International Edition in English* 35 (1996) 426-430.
- [305] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. Chmelka, G. Whitesides, G. Stucky, *Science* 282 (1998) 2244-2246.
- [306] B. Lee, D. Lu, J. Kondo, K. Domen, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 11256-11257.

## 2. Objetivos



El principal **Objetivo** de la presente Tesis Doctoral es la síntesis de catalizadores sólidos ácidos basados en óxido de niobio para su aplicación en procesos sostenibles de las biorrefinerías basadas en las plataformas oleoquímica y de azúcares, como son la obtención de biodiésel, acroleína y furfural. Para alcanzar este objetivo se han propuesto los siguientes objetivos parciales:

Obtención de biodiésel

- Síntesis de catalizadores basados en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  incorporado a una sílice mesoporosa tipo MCM-41 mediante dos rutas sintéticas: impregnación a humedad incipiente de la sílice mesoporosa y en la etapa de síntesis para introducirlo dentro de la estructura silícea mesoporosa.
- Evaluación de su comportamiento catalítico en la reacción de transesterificación de triglicéridos (aceite de girasol refinado) con metanol para la obtención de biodiésel.
- Estudio de la reutilización de esta familia de catalizadores en presencia de un aceite vegetal usado, simulado mediante la adición de ácidos grasos libres y agua al aceite de girasol.

Obtención de acroleína

- Preparación de una sílice mesoporosa tipo MCM-41 dopada con circonio, con diferentes relaciones molares Si/Zr.
- Síntesis de catalizadores basados en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  soportado sobre una sílice mesoporosa tipo SBA-15 dopada con circonio, con una relación Si/Zr=5.

## Capítulo 2

---

- Tratamiento con ácido fosfórico de los catalizadores soportados de óxido de niobio para modificar sus propiedades texturales y ácidas.
- Evaluación de la actividad catalítica de estos materiales en la reacción de deshidratación de glicerol para la obtención de acroleína en fase gas, a presión atmosférica.

### Obtención de furfural

- Síntesis de un óxido de niobio(V) mesoporoso.
- Estudio del comportamiento catalítico de catalizadores basados en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  soportado sobre una sílice mesoporosa tipo MCM-41 y del óxido de niobio(V) mesoporoso en la reacción de deshidratación de D-xilosa a furfural.
- Evaluación de la influencia de la naturaleza del soporte en la actividad catalítica de los catalizadores soportados.
- Estudio del uso de dos técnicas de extracción de furfural: un sistema bifásico agua/tolueno y *stripping* con  $\text{N}_2$ .

## **3. Experimental**





### 3.1. Reactivos comerciales empleados

En este apartado se recogen los reactivos químicos empleados durante el desarrollo del presente trabajo de Tesis Doctoral. En la Tabla 3.1 se agrupan aquéllos utilizados para la preparación de los diferentes materiales, tanto para los *soportes* como para los *catalizadores*.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados para la preparación de soportes y catalizadores

Reactivo	Formula molecular	Pureza (%)	Proveedor
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	$C_{19}H_{42}BrN$	99	Sigma-Aldrich
Plurónico P123	$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	---	Sigma-Aldrich
Plurónico L-121	$(C_3H_6O.C_2H_4O)_x$	---	Sigma-Aldrich
Hidróxido de tetrametilamonio	$(CH_3)_4NOH$	25	Sigma-Aldrich
Tetraetilortosilicato	$Si(OC_2H_5)_4$	98	Sigma-Aldrich
Silicato sódico	$Na_2Si_3O_7$	26.5% $SiO_2$ 14% $NaOH$	Sigma-Aldrich
n-propóxido de circonio(IV)	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	70	Sigma-Aldrich
Oxalato de niobio hexahidratado	$C_{10}H_5NbO_{20} \cdot 6H_2O$	99	Alfa Aesar
Ácido oxálico dihidrato	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	99	Rectapur
Pentacloruro de niobio	$NbCl_5$	99	Sigma-Aldrich
Hidróxido sódico	$NaOH$	99.6	Rectapur
Cloruro sódico	$NaCl$	99	Rectapur
Ácido clorhídrico	$HCl$	37	Normapur
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$	95	Rectapur
Ácido fosfórico	$H_3PO_4$	85%	Merck
Etanol absoluto	$C_2H_6O$	100	Rectapur
1-Propanol	$C_3H_8O$	99.9	Normapur

En la Tabla 3.2 aparecen los reactivos empleados para llevar a cabo las *reacciones* catalíticas estudiadas y el análisis de los resultados.

**Tabla 3.2. Reactivos empleados para las reacciones catalíticas**

Reactivo	Formula molecular	Pureza (%)	Proveedor
Aceite girasol	---	---	Supermercados DIA
Glicerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	99	Sigma-Aldrich
Xilosa	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	99	Sigma-Aldrich
Metanol (grado reactivo)	CH <sub>4</sub> O	99.8	Sigma-Aldrich
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	99.5	Sigma-Aldrich
Metanol (HPLC)	CH <sub>4</sub> O	99.9	Sigma-Aldrich
2-propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	99.8	Prolabo
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	98	Prolabo
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	99.9	Rectapur
1,2,3,4-Tetrahidronaftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	99	Sigma-Aldrich
Tetrahidrofurano	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	99.9	Sigma-Aldrich
Nonano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	99	Sigma-Aldrich
Ácido octanoico	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	99	Sigma-Aldrich
Glucosa	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>		Sigma-Aldrich
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95	Rectapur

Finalmente, en la Tabla 3.3 se recogen los *gases* usados en la caracterización de los materiales y para los ensayos catalíticos.

**Tabla 3.3. Gases utilizados en la caracterización de los materiales y para los ensayos catalíticos**

Reactivo	Pureza (%)	Proveedor
He	99.99	Air Liquide
Aire sintético	99.999	Air Liquide
H <sub>2</sub>	99.999	Air Liquide
N <sub>2</sub>	99.9999	Air Liquide
NH <sub>3</sub>	99.9	Air Liquide

## 3.2. Preparación de soportes y catalizadores

Además de los materiales mesoporosos sintetizados, ya sea para su uso como soportes o como catalizadores, se han empleado otros soportes comerciales, como una sílice amorfa (Sigma-Aldrich), que se denotará como “Si”, y una  $\gamma$ -alúmina (REPSOL), a la que se referirá como “Al”. Para algunas reacciones se ha empleado un óxido de niobio comercial (Aldrich) másico para compararlo con los catalizadores de niobio sintetizados.

### 3.2.1. Materiales mesoporosos tipo MCM-41

Para la síntesis de una sílice mesoporosa tipo MCM-41 se siguió el procedimiento propuesto por Rodríguez-Castellón *et al.* [1]. Para ello, se prepararon, en primer lugar, 400 ml de una disolución al 25% de bromuro de hexadeciltrimetilamonio, la cual se dejó a 80 °C con agitación hasta disolución completa del tensoactivo. A continuación, se dejó enfriar dicha disolución a temperatura ambiente, y se le adicionó gota a gota una disolución etanólica de tetraetilortosilicato (TEOS) (104.1 ml en 170 ml de etanol) para obtener una relación molar tensoactivo/SiO<sub>2</sub> de 0.5. Finalmente, se ajustó el pH de la disolución a 11, empleando para ello una disolución de hidróxido de

tetrametilamonio al 25%. La suspensión resultante se mantuvo con agitación moderada y a temperatura ambiente durante 4 días. Transcurrido este tiempo, se recuperó el sólido resultante mediante filtración y se lavó con abundante agua destilada y finalmente con etanol. El sólido se secó en una estufa a 60 °C y la eliminación del tensoactivo se realizó mediante calcinación en aire a 550 °C durante 6 horas, empleando una velocidad de calentamiento de 1 °C·min<sup>-1</sup>. Esta sílice mesoporosa se denotará como “MCM”.

Siguiendo el mismo procedimiento, se prepararon sílices mesoporosas dopadas con diferentes contenidos de circonio [1]. En este caso, una vez preparada la disolución de tensoactivo, se le añade gota a gota una disolución obtenida al mezclar una disolución etanólica de TEOS y n-propóxido de circonio disuelto en 1-propanol. Se emplearon las cantidades requeridas para obtener las diferentes relaciones molares Si/Zr y manteniendo una relación molar tensoactivo/(SiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>) de 0.5. De forma análoga al procedimiento anterior, se ajustó el pH a 11 con hidróxido de tetrametilamonio al 25% y se dejó envejecer con agitación durante 4 días. El sólido resultante se filtró, se lavó, se secó y se calcinó a 550 °C durante 6 horas con una velocidad de calentamiento de 1 °C·min<sup>-1</sup>. Los materiales sintetizados se denominaron como “MCMZrX”, siendo X la relación molar Si/Zr usada (X=4, 5 ó 10).

Finalmente, también se sintetizó una sílice mesoporosa tipo MCM-41 dopada con niobio siguiendo el método propuesto por Ziolek *et al.* [2]. Se preparó una disolución de silicato sódico (8.23 g en 50 ml de agua destilada) a la que, tras 10 minutos en agitación, se le añadieron 28.12 g de una disolución al 25% de bromuro de hexadeciltrimetilamonio. A continuación, se le incorporó gota a gota una disolución de 1.46 g de oxalato de niobio en ácido oxálico 0.1 M, de forma que la relación molar Si/Nb fue de 16, y que el contenido teórico

en óxido de niobio fuese del 12%. El gel resultante se mantuvo con agitación durante 7 días. El sólido obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 60 °C, siendo después calcinado a 550 °C durante 6 horas con una velocidad de calentamiento de 1 °C·min<sup>-1</sup>. Este material se denominará “Nb-MCM”.

### 3.2.2. Materiales mesoporosos tipo SBA-15

Para la síntesis de materiales mesoporosos tipo SBA-15 se han empleado distintas rutas sintéticas. En primer lugar, se sintetizó una sílice mesoporosa usando silicato sódico como fuente de silicio, siguiendo la síntesis propuesta por Gómez-Cazalilla *et al.* [3]. Para ello, se disolvieron 5 g de plurónico P123 en 200 ml de una disolución 0.4 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; tras varias horas de agitación y una vez disuelto completamente, se le añadieron primeramente 0.2 g de NaOH y después, gota a gota, una disolución de silicato sódico (13.3 ml de silicato sódico en 184 ml de H<sub>2</sub>O). El gel resultante se dejó envejecer durante 5 días a temperatura ambiente. El sólido se recuperó mediante filtración, se lavó con agua destilada y se secó a 60 °C. El tensoactivo se eliminó por calcinación en aire calentando a 1 °C·min<sup>-1</sup> hasta 550 °C y manteniendo esa temperatura durante 6 horas. El soporte obtenido mediante este procedimiento se denominará como “SBA”.

Además, se ha preparado una sílice mesoporosa tipo SBA-15 dopada con circonio siguiendo la síntesis propuesta por Fulvio *et al.* [4], con algunas modificaciones. Así, se disolvieron 4 g de Plurónico P123 en 144 ml de una disolución acuosa de HCl 1.7 M. A continuación, se añadieron gota a gota 8.75 ml de una mezcla de TEOS y de n-propóxido de circonio, de manera que la relación molar Si/Zr fuese de 5. De esta forma, la composición molar del gel resultante fue de P123/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/HCl/H<sub>2</sub>O = 1/55/11/350/11100. Esta mezcla se dejó envejecer durante 3 días a temperatura ambiente y con agitación

magnética. Tras el envejecimiento, se realizó el mismo procedimiento para eliminar el tensoactivo que en los casos anteriores. La sílice mesoporosa dopada con circonio se denotó como “SBAZr”.

### 3.2.3. Óxido de niobio soportado

La incorporación de óxido de niobio a los soportes se realizó mediante el método de impregnación a humedad incipiente, empleando disoluciones de oxalato de niobio en ácido oxálico 0.1 M, de manera que la concentración de oxalato de niobio fuese la necesaria para incorporar el porcentaje de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> deseado. Tras la impregnación, los materiales se secaron en una estufa a 60 °C y se calcinaron a diferentes temperaturas para descomponer el complejo de oxalato y generar el óxido de niobio(V). Los catalizadores así sintetizados se denotarán como “X-yNb”, donde “X” indica el soporte empleado en cada caso (Si, Al, MCM, MCMZr, SBA o SBAZr) e “y” corresponde al porcentaje de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> incorporado a dicho soporte, cuyos valores variaron entre 3 y 33% en peso.

### 3.2.4. Tratamiento con ácido fosfórico de un catalizador basado en óxido de niobio soportado

Para la deshidratación de glicerol a acroleína, se estudió el efecto del tratamiento con ácido fosfórico del catalizador SBAZr-8Nb. Para ello, se emplearon dos rutas diferentes: calcinación en dos o en una sola etapa. En la primera de ellas, el catalizador ya impregnado con oxalato de niobio y posteriormente calcinado a 400 °C, se impregnó a humedad incipiente con una disolución de ácido fosfórico, con la cantidad requerida de ácido para obtener la relación molar Nb/P deseada (Nb/P = 0.2); a continuación, se secó en estufa y se calcinó a la misma temperatura. Por otra parte, el catalizador SBAZr-8Nb

previo a su calcinación para descomponer el oxalato de niobio, se impregnó con una disolución de ácido fosfórico de manera que la relación molar Nb/P fuese también 0.2; seguidamente, se secó en una estufa a 60 °C y se calcinó a 400 °C. Los catalizadores sintetizados se etiquetaron como “8NbP-zc”, donde “z” indica si la calcinación se ha realizado en una etapa o en dos.

### 3.2.5. Óxido de niobio mesoporoso

Se ha sintetizado además un óxido de niobio mesoporoso siguiendo el procedimiento publicado por Lee *et al.* [5]. Para ello, se añadieron 7 mmol de NbCl<sub>5</sub> a una disolución de 0.22 mmol de Plurónico P-L121 en 10 g de n-propanol; esta mezcla se mantuvo con agitación vigorosa durante 5 minutos y seguidamente se le añadió 1 ml de una disolución 0.05 M de NaCl. La disolución resultante se mantuvo con agitación 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación, el gel se dejó envejecer a 40 °C durante una semana. La relación molar Nb/P-L121/n-propanol/NaCl/H<sub>2</sub>O molar fue 35/1/835/0.25/280. Transcurrido el tiempo de envejecimiento, se eliminó el tensoactivo mediante calcinación en aire a dos temperaturas diferentes, 450 y 550 °C, con una velocidad de calentamiento de 1 °C·min<sup>-1</sup>, manteniendo dicha temperatura durante 5 horas. Estos catalizadores se denotaron como “Nb\_a”, donde “a” es la temperatura de calcinación.

### 3.3. Técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores

Con el fin de evaluar las propiedades de los catalizadores sintetizados que ayuden a explicar su comportamiento catalítico y así poder establecer relaciones estructura-actividad, se han caracterizado dichos materiales utilizando diversas técnicas. Los fundamentos de las técnicas instrumentales y

las condiciones de trabajo usadas en la caracterización de los materiales preparados se explican de forma breve a continuación.

### 3.3.1. Difracción de Rayos X

La *difracción de rayos X* (DRX) constituye una parte de la llamada espectroscopía de rayos X que se basa en medir la difracción de la radiación electromagnética. Estas medidas dan una información muy útil sobre la composición y la estructura cristalina de los materiales. La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la materia. Como cada sustancia cristalina tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo los espacios entre planos atómicos, el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificarla de una manera inequívoca y definitiva. La identificación de especies a partir del difractograma resultante se basa en la posición de las líneas de difracción y sus intensidades relativas.

Las medidas por difracción de rayos X se registraron usando un difractómetro Philips X'Pert PRO MPD, que consta de cargador automático y portamuestras giratorio, empleando una radiación  $\text{Cu K}\alpha_1$  (1.5406 Å). En el camino del haz incidente, el sistema óptico de este equipo consta de un monocromador primario del tipo Johansson con un cristal de Ge(111), que proporciona una radiación estrictamente monocromática  $\text{Cu K}\alpha_1$ . Para el caso de las medidas a alto ángulo, las rendijas de divergencia y antivergencia se fijaron a  $1/2^\circ$  y se utilizaron rendijas Soller (haz incidente y difractado) de 0,04 rad. En el caso de las medidas a bajo ángulo, las rendijas de divergencia y antivergencia se fijaron a  $1/16^\circ$  y se emplearon rendijas Soller de 0,02 rad. El sistema de detección consiste en un X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Strip) constituido por 128 detectores de silicio colocados en línea, con la longitud activa al máximo para las medidas a alto ángulo y al mínimo para las



medidas a bajo ángulo. Las medidas se realizaron de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) para alto ángulo y de  $0,5^\circ$  a  $10^\circ$  ( $2\theta$ ) para bajo ángulo, ambas durante 30 minutos, con un tamaño de paso de  $0,0167^\circ$ . El tubo trabajó a 45 kV y 40 mA y la muestra no se giró durante la medida.

### 3.3.2. Análisis químico de carbono, hidrogeno y nitrógeno

El *análisis químico elemental* de carbono, hidrógeno y nitrógeno (CHN) de las distintas muestras se ha realizado usando un microanalizador elemental LECO modelo CHNS-932. La técnica de análisis es totalmente automática, y se basa en la combustión de las muestras en condiciones óptimas ( $950$  a  $1300^\circ\text{C}$  y en atmósfera de oxígeno puro) para convertir los elementos antes mencionados en gases simples ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ ) y así conseguir una determinación cuantitativa. Los gases resultantes de la combustión se transportan mediante un gas ( $\text{He}$ ) a través de un horno de reducción. En una columna cromatográfica se produce la separación de los distintos elementos que posteriormente van a un detector de conductividad térmica (TCD), que origina una señal directamente proporcional a la concentración de cada uno de los componentes.

### 3.3.3. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

El *análisis térmico diferencial y termogravimétrico* (ATD-TG) es una técnica de caracterización estructural que proporciona información sobre las pérdidas de masa del sólido, los efectos térmicos asociados a ellas y las posibles transformaciones de fase que pudieran tener lugar conforme se incrementa la temperatura de la muestra. La técnica de análisis termogravimétrico estudia la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura, mientras que el análisis térmico diferencial consiste en la detección de los cambios de la

capacidad calorífica asociados con las transiciones de fase y reacciones (endotérmicas y exotérmicas) que experimenta la muestra al ser calentada. Esta detección se realiza comparando la temperatura de la muestra con la de un material inerte utilizado como referencia, normalmente alúmina, mientras ambos son calentados a idéntica velocidad en un mismo horno.

Se han empleado tres equipos diferentes: Pyris-Diamond de PerkinElmer (MCMZrX), modelos TGA/DSC 1 (SBAZr-yNb) y TGA/SDTA851e de Mettler-Toledo (X-12Nb). La temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup> en flujo de aire o N<sub>2</sub> y utilizando alrededor de 15 mg de masa.

### 3.3.4. Adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C

El proceso de adsorción se puede definir como el fenómeno de condensación de gases sobre la superficie de un sólido. Así, la medida de la adsorción de gases puede dar información sobre el área superficial y la estructura porosa de un sólido.

Los parámetros texturales de los soportes y catalizadores se evaluaron a partir de las isothermas de *adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C* en un analizador de área superficial y porosidad ASAP 2020 de Micromeritics. Así se determinaron la superficie específica, el volumen de poros y las distribuciones de tamaño de poro correspondientes. Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras se sometieron a un tratamiento de limpieza desgasificándolas a 200 °C y a presión ≈ 2.7 Pa durante 10 h. La temperatura de adsorción de nitrógeno, -196 °C, se consigue termostalizando el portamuestras con un Dewar con N<sub>2</sub> líquido. A partir de los datos de volúmenes de N<sub>2</sub> adsorbidos a diferentes presiones relativas, se construyen las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

Para el tratamiento de los datos obtenidos y el cálculo de la superficie específica de las muestras, se ha aplicado la ecuación propuesta por Brunauer, Emmett y Teller (1938) [6].

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

donde  $P_0$  es la presión de vapor de saturación del gas que se adsorbe,  $V_m$  es el volumen de adsorbato ( $N_2$ ) por gramo necesario para cubrir el sólido con una monocapa,  $V$  es el volumen de gas adsorbido por gramo de sólido para una presión  $P$  y  $C$  es la constante BET que está relacionada con el calor neto de adsorción. Esta ecuación es lineal en el rango de presiones relativas  $0.005 < P/P_0 < 0.35$ . Con los valores de la pendiente  $((C-1)/V_m C)$  y la ordenada en el origen  $(1/V_m C)$  se calcula  $V_m$  y  $C$ . Una vez determinado el volumen de la monocapa, la superficie específica BET ( $S_{BET}$ ) se obtiene mediante la ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot A}{V_0}$$

donde  $N$  es el número de Avogadro,  $A$  es la sección transversal del nitrógeno ( $16.2 \text{ \AA}$ ) y  $V_0$  es el volumen molar. El estudio de la distribución de tamaño de poros se ha realizado aplicando el método BJH a los datos de desorción.

### 3.3.5. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica es una técnica que nos permite obtener información "local" del material estudiado, en contraposición a la mayoría de las técnicas que aportan una información media de toda la muestra analizada. Así, la microscopía electrónica necesita cantidades de muestra mucho más

pequeñas, permitiendo el estudio de regiones de dimensiones por debajo del nanómetro en el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Por otro lado, la mayor interacción de los electrones con la materia nos permite observar fenómenos de difracción muy débiles que en muchos casos no son detectados por métodos de difracción de rayos X o de neutrones. A pesar de sus múltiples ventajas, la microscopía conlleva también una serie de desventajas como la baja representatividad de los datos obtenidos, pues la cantidad de muestra analizada es siempre una minúscula cantidad de la muestra original [7].

Las micrografías de transmisión electrónica (TEM) de las muestras se obtuvieron con un microscopio de transmisión de alta resolución *Philips CCCM 200 Supertwin-DX4*. Previamente, las muestras se dispersaron en etanol y se colocaron en una rendija de Cu de 3.5 mm de diámetro.

### 3.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

En la actualidad, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se caracteriza por su elevada sensibilidad superficial, y se puede aplicar al análisis de multitud de materiales. Por ello, se utiliza en una gran variedad de campos, entre los que se encuentran catálisis, aleaciones, polímeros, cerámica, semiconductores, por citar sólo algunas de sus múltiples aplicaciones. Esta técnica permite obtener resultados semicuantitativos superficiales y, por otro lado, también proporciona información sobre el estado de oxidación del átomo y el entorno químico en el que se encuentra. Por tanto, mediante el empleo de esta técnica pueden identificarse los elementos químicos, evaluar su contenido y conocer su estado químico.

Los fotoelectrones emitidos de los átomos han de alcanzar el analizador de energía sin sufrir pérdidas en su energía cinética; por este motivo, es

necesario que en su recorrido no encuentren obstáculos con los que puedan interaccionar. Debido a esto, la presión residual de la cámara de análisis suele ser del orden de  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  Torr. Asimismo, el recorrido libre medio de los fotoelectrones en el material sólido es muy pequeño (valor medio de 2.5 nm), lo que indica que los fotoelectrones detectados proceden sólo de las primeras capas atómicas superficiales. Se trata, pues, de una técnica de alta sensibilidad superficial, única para el análisis químico.

Los espectros XPS se obtuvieron con un espectrómetro *Physical Electronic PHI 5700*, equipado con un analizador de electrones hemisférico multicanal *Electronics 80-365B* y una fuente de excitación de rayos X de Mg- $K_{\alpha}$  ( $h\nu=1253.6$  eV). Los espectros de alta resolución fueron se registraron mediante un analizador hemisférico concéntrico en modo de paso constante de energía de 29.35 eV, usando un área de análisis de 720  $\mu\text{m}$  de diámetro. La energía de ligadura se determinó con una precisión de  $\pm 0.1$  eV. Se empleó como referencia la señal C 1s del carbono adventicio a 284.8 eV. La presión en la cámara de análisis se mantuvo inferior a  $5 \cdot 10^{-6}$  Pa. Se utilizó el software *PHI ACCESS ESCA-F V6* para la adquisición de datos y análisis y se restó de las señales un fondo de tipo Shirley. Los espectros registrados siempre se analizaron con las curvas de tipo Gauss-Lorentz, con el fin de determinar con mayor precisión la energía de enlace de los niveles atómicos de los diferentes elementos.

### 3.3.7. Desorción térmica programada de amoníaco

Las propiedades ácidas de los catalizadores se han evaluado mediante la *desorción térmica programada de amoníaco* (DTP-NH<sub>3</sub>). Esta técnica se basa en la neutralización de los centros ácidos de Lewis y Brönsted por parte del amoníaco, pudiéndose determinar tanto el número de centros ácidos como la

fortaleza de los mismos. El amoníaco es una molécula básica que interacciona con los sitios ácidos disponibles y debido a su pequeño tamaño puede acceder a la mayoría de dichos centros. Por lo general, se considera que la fortaleza de los centros ácidos está relacionada con la temperatura de desorción del amoníaco, de manera que si desorbe entre 100-200 °C se consideran centros ácidos débiles, entre 200-400 °C centros de fortaleza media y a temperaturas superiores a 400 °C ya se consideran centros ácidos fuertes [8].

Para la aplicación de esta técnica, se colocaron 80 mg de catalizador en un reactor de vidrio en forma de U. A través de este reactor, un gas de arrastre (Helio) conduce el amoníaco desorbido para su análisis en un cromatógrafo de gases *Shimadzu GC-14A*, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). El reactor se introduce en un horno tubular de temperatura programable. En primer lugar, se procede a la limpieza de la muestra haciendo pasar un flujo de He de 40 ml·min<sup>-1</sup>, calentando hasta 550 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup>. La adsorción del amoníaco se realiza a 100 °C, y después de eliminar el amoníaco fisisorbido haciendo pasar una corriente de He a esta temperatura, se procede a la desorción de amoníaco en un flujo de He de 40 ml·min<sup>-1</sup> desde 100 °C hasta 550 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup>, y manteniéndolo a dicha temperatura durante 15 minutos. El número de centros ácidos se determina a partir del área del cromatograma.

### 3.3.8. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Con esta técnica de caracterización se estudian los modos de vibración asociados al esqueleto inorgánico de los catalizadores, es decir, vibraciones Si-O-Si, Si-O-Zr, etc., y evaluar las modificaciones asociadas a la presencia de heteroátomos en la estructura o de fase activa sobre la superficie.

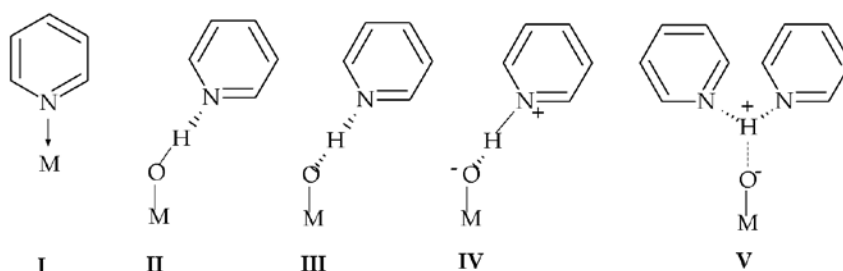
Los espectros de infrarrojos por transformada de Fourier se registraron en un espectrofotómetro Varian 3100 FT-IR, con las muestras en forma de pastillas de KBr. Se midió el espectro de absorbancia en el rango de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 128 acumulaciones por espectro.

### **3.3.9. Estudio de adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier**

La acidez total se puede evaluar mediante DTP-NH<sub>3</sub>, pero esta técnica no permite distinguir la naturaleza de los centros ácidos presentes sobre la superficie de los catalizadores, es decir, conocer si se trata de centros ácidos tipo Lewis o Brønsted. Para ello, es necesario recurrir a la adsorción de moléculas básicas como el amoníaco o la piridina, acoplada a la espectroscopía infrarroja. En nuestro caso, se ha elegido la piridina para realizar este análisis, ya que su uso se encuentra ampliamente descrito en la bibliografía [9-11].

La adsorción de piridina sobre la superficie de un óxido metálico da lugar a diferentes tipos de interacción, que se recogen en el Esquema 3.1. De todas ellas, la especie I representa una interacción típica entre la piridina y un centro ácido de Lewis localizado sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, las especies II-V corresponden a interacciones de la piridina sobre centros ácidos de Brønsted, aunque es la especie IV la que puede considerarse realmente como una interacción entre la base y un centro ácido de Brønsted, ya que se produce la transferencia total del protón [9]. Prácticamente, todos los modos vibracionales de la molécula de piridina son susceptibles de sufrir modificaciones por la interacción que se produce por el par de electrones disponibles del nitrógeno, pero algunas son más sensibles que otras. De esta forma, los modos de vibración 8a (1580-1632  $\text{cm}^{-1}$ ) y 19b (1438-1455  $\text{cm}^{-1}$ ) son

los más utilizados en espectroscopía infrarroja para evaluar la fortaleza de los centros ácidos de Lewis, siendo la señal del 8a más débil en IR y más visible por Raman. Sin embargo, puede producirse la adsorción de moléculas de agua sobre la superficie de los óxidos metálicos, generando grupos hidroxilos que son considerados como potenciales centros ácidos de Brönsted de mayor o menor fortaleza, que también interaccionan con la piridina coordinándose como las especies II-V. Aunque podemos encontrar diversas bandas asociadas al catión piridinio, la más utilizada aparece entre 1540-1545  $\text{cm}^{-1}$  y nos sirve, por tanto, para cuantificar los centros ácidos de Brönsted [12].



**Esquema 3.1.** Posibles interacciones de la piridina sobre los centros Lewis (I) y Brönsted (II-V) de la superficie de un óxido metálico, adaptado de Busca [9].

La concentración de centros ácidos de Lewis ( $C_L$ ) y Brönsted ( $C_B$ ) pueden estimarse integrando las bandas obtenidas mediante espectroscopía infrarroja a 1450  $\text{cm}^{-1}$  y 1550  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, a partir de la siguiente expresión:

$$C_{L,B} = \frac{A}{I_{L,B} \cdot d}$$

siendo  $C_{L,B}$  la concentración de sitios ácidos de Lewis o Brönsted en  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $A$  es el área de la banda correspondiente a dicho centro expresada en unidades de absorbancia por  $\text{cm}^{-1}$ ,  $I_{L,B}$  es el coeficiente de extinción, y  $d$  es la densidad de



la muestra en la pastilla en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Los coeficientes de extinción que se han empleado son los valores propuestos por Datka *et al.* [13] ( $I_L=1.1 \text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$  y  $I_B=0.73 \text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ ).

Para realizar la adsorción de piridina se prepararon pastillas autosoportadas y se colocaron en una celda provista de ventanas de  $\text{CaF}_2$ . Las muestras se desgasificaron a la temperatura adecuada ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) durante toda la noche a una presión de  $10^{-2}$  Pa. Se registró un espectro de la muestra antes de la adsorción de la piridina. A continuación, se realizó la adsorción de la piridina durante 10-15 minutos sobre la muestra a temperatura ambiente, registrándose un espectro a dicha temperatura. Finalmente, se desorbe la piridina a  $100$ ,  $200$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , obteniendo un espectro a cada temperatura con un equipo Shimadzu modelo FTIR-8300.

### 3.3.10. Espectroscopía Raman

En la *espectroscopía Raman*, la muestra se irradia con un haz láser cuya longitud de onda puede ser de la región ultravioleta, visible, infrarrojo cercano o infrarrojo, y se estudia la luz dispersada; de este modo, se mide la frecuencia de vibración como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y del dispersado. Esta diferencia con respecto a la línea excitante no depende de la longitud de onda de la línea excitante, de modo que si el desplazamiento Raman se normaliza respecto a la frecuencia del haz incidente, se obtiene el mismo valor de frecuencia en las bandas Raman observadas, independientemente de la luz usada para irradiar las muestras [7].

Para el registro de los espectros Raman se emplearon dos equipos: un espectrómetro-microscopio Raman Senterra (Bruker), que combina un espectrómetro Raman dispersivo y un microscopio confocal en un solo

dispositivo (X-yNb), y un espectrómetro FT-Raman (SBAZr-yNb y 8NbP-zc). El primero de ellos consta de una lámpara de neón de tres líneas de láser de Nd:YAG a distintas longitudes de onda (532, 633 y 785 nm) y de un detector CCD enfriado termoeléctricamente. El segundo equipo está formado por un láser de Nd:YAG con longitud de onda de 1064 nm como fuente excitatriz, un detector de Ge que trabaja a la temperatura del nitrógeno líquido y una potencia de 100 mW. Todos los espectros Raman se registraron sin realizar ningún tratamiento previo a los catalizadores.

### **3.3.11. Fluorescencia de rayos X**

Esta técnica se ha empleado para determinar el contenido en niobio de las muestras MCM-yNb; para ello se ha empleado un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de energía dispersa XGT-500 equipado con una sonda de 10 mm de diámetro; el tubo de rayos X se estableció a 50 kV y el tiempo de adquisición fue de 400 s.

### **3.3.12. Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo**

La *espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo* (ICP-AES), se fundamenta en el análisis de la radiación UV-visible característica de cada elemento químico, emitida durante su relajación tras haber sido excitado en un plasma, gas ionizado altamente energético. El gas empleado generalmente para formar el plasma es argón por ser un gas monoatómico que proporciona un espectro de emisión muy simple, por su escasa reactividad y su elevada energía de ionización (15.76 eV)[7].

Mediante esta técnica se ha determinado el contenido en niobio en el medio de reacción para algunas de las reacciones estudiadas. Para ello se ha empleado un espectrómetro Perkin Elmer (modelo ELAN DRC-e).

### 3.3.13. Análisis de gases emitidos mediante espectrometría de masas

Mediante esta técnica podemos estudiar la estabilidad térmica de los catalizadores y cómo descomponen los residuos carbonosos depositados sobre ellos durante el proceso catalítico. La combinación de equipos de análisis térmico con distintos detectores permite obtener una información mucho más precisa de los procesos que tienen lugar en la muestra durante el análisis térmico. El *análisis de los gases emitidos por espectrometría de masas* (EGA-MS) consiste en analizar los gases que se desprenden de una muestra en función de la temperatura mediante espectrometría de masas. Esta técnica no permite identificar compuestos en sí mismos, sino que identifica la temperatura a la que una determinada masa se desprende. Los distintos gases que se desprenden durante la descomposición de una muestra van a depender del tipo de atmósfera en que se haga el tratamiento.

En el análisis EGA-MS se siguió la evolución de las señales de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> procedentes de la combustión de los depósitos carbonosos, monitorizando las señales  $m/z = 18$  y  $44$ . Para ello se cargaron 80 mg de muestra en un microrreactor de cuarzo y se pasaron 50 ml·min<sup>-1</sup> de una mezcla de O<sub>2</sub> en helio (5 vol.% O<sub>2</sub> en He), con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup>. Los gases emitidos se analizaron con un espectrómetro de masas BALZERS Prisma QMS 200.

### 3.4. Descripción de las reacciones catalíticas y su análisis

En esta sección se van a describir los equipos, condiciones de reacción y sistemas analíticos empleados para determinar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en los procesos estudiados en el presente trabajo de Tesis Doctoral.

#### 3.4.1. Transesterificación de triglicéridos para la producción de biodiésel

La *transesterificación de aceite de girasol con metanol* se realizó en un autoclave de acero tipo Parr de alta presión con 100 ml de capacidad, a 200 °C y bajo agitación magnética de 300 rpm (Figura 3.1). El reactor se sumergió en un baño de silicona para regular la temperatura de reacción.

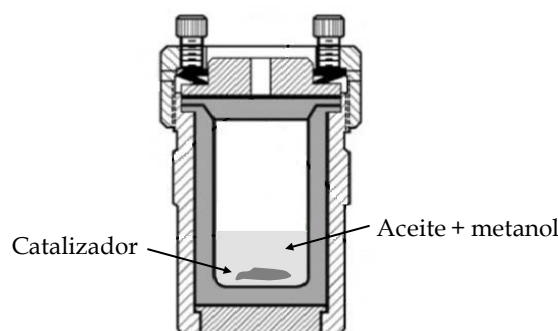


Figura 3.1. Esquema del reactor empleado en la transesterificación

En un procedimiento típico, se incorporaron al reactor 10 g de aceite de girasol con la cantidad correspondiente de catalizador y metanol, de manera que la relación molar metanol:aceite fuese 12. Los catalizadores se usaron sin etapa previa de activación.

Tras la reacción, se enfrió el reactor inmediatamente y se tomó una alícuota de 2 ml, a la cual se añadieron 1 ml de agua destilada y 1 ml de diclorometano y se agitó, de forma que la mezcla se separó en dos fases bien definidas: una *fase no polar* que contenía el diclorometano, los mono-, di- y triglicéridos y los ésteres metílicos de los correspondientes ácidos grasos (FAME), además de algunas trazas de metanol y glicerol; y por otro lado, una *fase polar* que contuvo el agua, el glicerol y el metanol (pudiendo existir trazas de ésteres). Se separaron ambas fases y se extrajo la fase apolar para su análisis. En primer lugar, se eliminó el diclorometano mediante evaporación en un baño de arena a 90 °C. Una vez evaporado el disolvente, se preparó una disolución de 80 µl de muestra en 10 ml, empleando como disolvente una mezcla de 2-propanol-hexano con una relación 5:4 en volumen. La disolución resultante se analizó mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) para lo que se empleó un cromatógrafo de JASCO equipado con una bomba cuaternaria de gradiente (PU-2089), un detector de multilongitud de onda (MD-2015), un autoinyector (AS-2055), un horno para la columna (co-2065) y una columna PHENOMENEX LUNA C18 (250 mm x 4.6 mm, 5 µm). Para el análisis se utilizó un gradiente lineal desde un 100% de metanol hasta una mezcla de 50% de metanol y 50% de una disolución de 2-propanol-hexano (5:4), siendo el caudal de 1 ml·min<sup>-1</sup>. El volumen de muestra inyectado para el análisis fue de 15 µl y la columna se mantuvo a 40 °C durante todo el análisis. El rendimiento en biodiésel ( $y_{FAME}$ ) se determinó, suponiendo que el contenido en ésteres metílicos de la fase polar es despreciable, mediante la siguiente expresión:

$$y_{FAME}(\%) = \frac{mg_{FAME}}{mg_{TOTALES}} \times 100$$

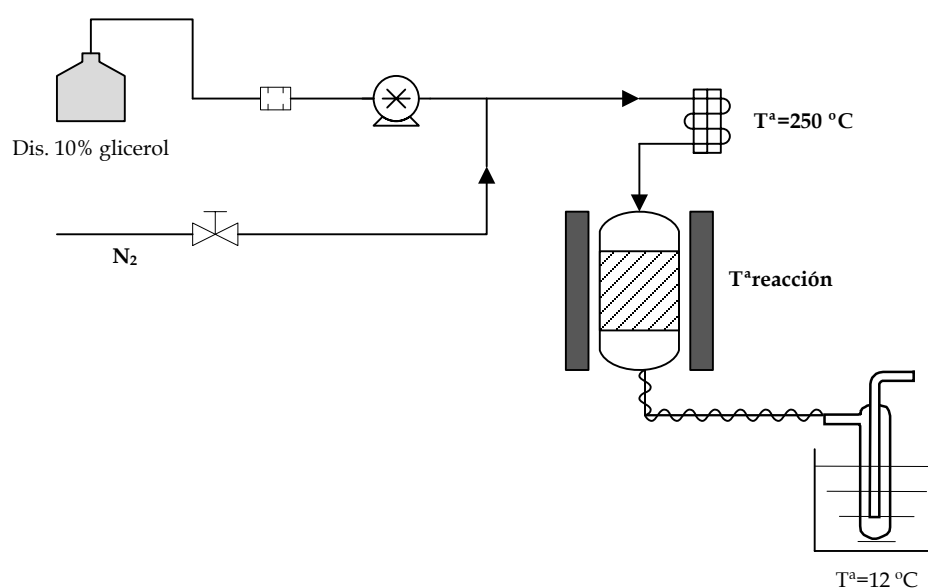
La cantidad final de triglicéridos ( $y_{\text{triglicéridos}}$ ) se calculó empleando una expresión similar, y la suma de mono- y diglicéridos ( $y_{\text{mono+di}}$ ) se estimó por diferencia del 100% menos el porcentaje final obtenido de FAME y triglicéridos.

$$y_{\text{TRIGLICÉRIDOS}} (\%) = \frac{mg_{\text{TRIGLICÉRIDOS}}}{mg_{\text{TOTALES}}} \times 100$$

$$y_{\text{MONO+DI}} (\%) = 100 - y_{\text{FAME}} (\%) - y_{\text{TRIGLICÉRIDOS}} (\%)$$

### 3.4.2. Deshidratación de glicerol a acroleína

La reacción de *deshidratación de glicerol* se ha llevado a cabo en un reactor catalítico de acero inoxidable (9.1 mm diámetro interno y 230.0 mm de longitud) de lecho fijo, a presión atmosférica (Figura 3.2). La temperatura de reacción se midió con un termopar en contacto directo con el lecho catalítico. La alimentación del reactor consistió en una disolución acuosa al 10% en peso de glicerina, introducida en el reactor con una bomba de tipo pistón Gilson 307SC (modelo 10 SC). Todo el sistema se encontraba termostatzado y la mezcla de alimento y gas de arrastre se calentó en un precalentador a 250 °C, previo a la entrada en el reactor.



**Figura 3.2.** Esquema representativo del sistema usado para la reacción de deshidratación de glicerol.

Para realizar el test catalítico se usaron 0.3-0.5 g de catalizador previamente conformado en pellets, con un tamaño de partícula de 0.85-1.00 mm y diluido hasta 3 cm<sup>3</sup> con carburo de silicio (SiC). Antes del ensayo catalítico, los catalizadores se activaron *in situ* a presión atmosférica con un flujo de 30 ml min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> a 325 °C durante 30 min. La actividad catalítica se determinó a la temperatura correspondiente bajo un flujo de N<sub>2</sub> que varió entre 15 y 30 ml·min<sup>-1</sup>, para obtener una alimentación de disolución acuosa de glicerina entre 0.05 y 0.1 ml min<sup>-1</sup>. Las velocidades espaciales de líquido y de gas empleadas fueron 1 y 2 h<sup>-1</sup> y 300 - 600 h<sup>-1</sup>, respectivamente.

Las muestras líquidas se obtuvieron a la salida del reactor, condensándolas mediante un sistema refrigerante conectado a un baño a 12 °C y recogiénolas en una trampa de hielo. Las alícuotas extraídas (0.5 ml) se

disolvieron con tetrahidrofurano en matraces de 5 ml, se le adicionó nonano como estándar interno, y se analizaron mediante cromatografía de gases con un cromatógrafo Shimadzu GC-14B, equipado con un detector de ionización de llama y con una columna capilar TBR-14, todo ello acoplado a un inyector automático Shimadzu AOC-20i. El volumen de muestra inyectado fue 1  $\mu$ l. Los productos que se identificaron mediante este análisis fueron: glicerol, acroleína, hidroxiacetona, acetaldehído y alcohol alílico. La cantidad de glicerol convertida y no identificada es lo que se denomina como "otros".

La conversión de glicerina (C), las selectividades hacia los diferentes productos identificados ( $S_i$ ) y los correspondientes rendimientos ( $y_i$ ) se han calculado mediante las siguientes expresiones, teniendo en cuenta que "n" corresponde al número de moles y "z" al número de átomos de carbono del compuesto indicado:

$$C(\%) = \frac{n_{GLIC.ENTRADA} - n_{GLIC.SALIDA}}{n_{GLIC.ENTRADA}} \times 100$$

$$S_i(\%) = \frac{n_i}{n_{GLIC.ENTRADA} - n_{GLIC.SALIDA}} \times \frac{z_i}{z_{GLIC.}} \times 100$$

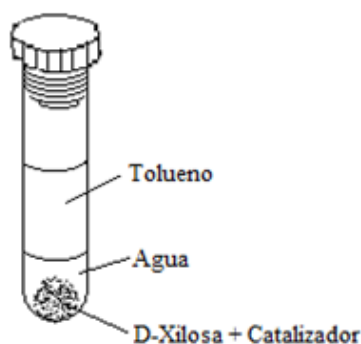
$$y_i(\%) = \frac{C \times S_i}{100}$$

El balance de carbono (en porcentaje molar) se calculó sumando el glicerol que no ha reaccionado y la cantidad total de productos identificados y calibrados.



### 3.4.3. Deshidratación de D-xilosa a furfural

La deshidratación catalítica de D-xilosa a furfural se llevó a cabo en un reactor tipo *batch* de vidrio de la marca Ace suministrado por Aldrich, el cual posee una capacidad de 15 ml y es capaz de soportar una presión de hasta 10 bar (Figura 3.3):



**Figura 3.3.** Esquema del reactor usado para la deshidratación de xilosa a furfural (MCM-yNb y Nb\_a)

En un procedimiento típico, se mezclaron 50 mg de catalizador y 150 mg de xilosa en 1,5 ml de agua destilada y se añadieron también 3,5 ml de tolueno. Antes de iniciar la reacción, los reactores se purgaron con nitrógeno. La reacción se llevó a cabo en un baño controlado térmicamente y bajo agitación magnética.

Tras la reacción, el reactor se enfrió inmediatamente, y se añadieron glucosa y ácido octanoico como estándares internos, antes de analizar ambas fases mediante HPLC. Se utilizó un equipo HPLC Agilent 1200 equipado con un detector de índice de refracción y se operó en modo isocrático. Para separar la xilosa y el furfural en la fase acuosa, se usó una columna de intercambio iónico Rezex de la casa comercial Phenomenex (300 x 7.8 mm), utilizando como

fase móvil una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.005 M con un flujo de  $0.4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y manteniendo la columna a una temperatura de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para el análisis del furfural presente en la fase orgánica se utilizó una columna Agilent Zorbax Eclipse C18 (150 x 4.6 mm), siendo la fase móvil una disolución de metanol en agua al 80% con un flujo de  $0.5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y manteniendo la columna a una temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Además, se estudió la posibilidad de realizar la deshidratación de xilosa a mayor escala, empleando stripping de  $\text{N}_2$  para la extracción *in situ* del furfural formado. En este caso, las reacciones se realizaron en un reactor tipo *batch* de acero inoxidable (Autoclave Engineers), similar al de la Figura 3.1, pero con control eléctrico de la temperatura, a  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  y bajo agitación magnética de 500 rpm. El sistema se presurizó a 15 bares para mantener el medio de reacción en estado líquido, la carga inicial de xilosa consistió en una disolución de  $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  y la carga de catalizador fue de un 20% con respecto a la xilosa inicial. Para los ensayos realizados empleando tolueno como co-disolvente, se utilizó una relación en volumen agua:tolueno de 1:1.

En cuanto a las reacciones con stripping de  $\text{N}_2$  se realizaron en un autoclave de acero de 2 L (Autoclave Engineers) (Figura 3.4) con control eléctrico de la temperatura, a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , una agitación de 500 rpm y bajo presión de 10 bares. En primer lugar, se cargó en el reactor la cantidad correspondiente de catalizador y el 75 % de la disolución acuosa de xilosa, y se calentó a unos  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ ; el 25 % restante se alimentó mediante nitrógeno presurizado hasta alcanzar la correspondiente carga inicial de xilosa ( $X_0$ ). Este procedimiento permitió que la disolución de xilosa se mantuviese a la temperatura deseada. Durante la reacción, se burbujó  $\text{N}_2$  con un caudal de  $150 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y a temperatura ambiente, de forma que se extrajo continuamente el furfural de la

disolución acuosa. Esta corriente gaseosa pasó a continuación por un condensador (enfriado por un efecto Peltier a 10 °C) y se separaron el gas y el líquido, obteniéndose en el condensado una alta concentración de furfural; este condensado se pesó continuamente. Durante todo el proceso, se emplearon válvulas automáticas para regular la presión y el nivel de líquido en el condensador.

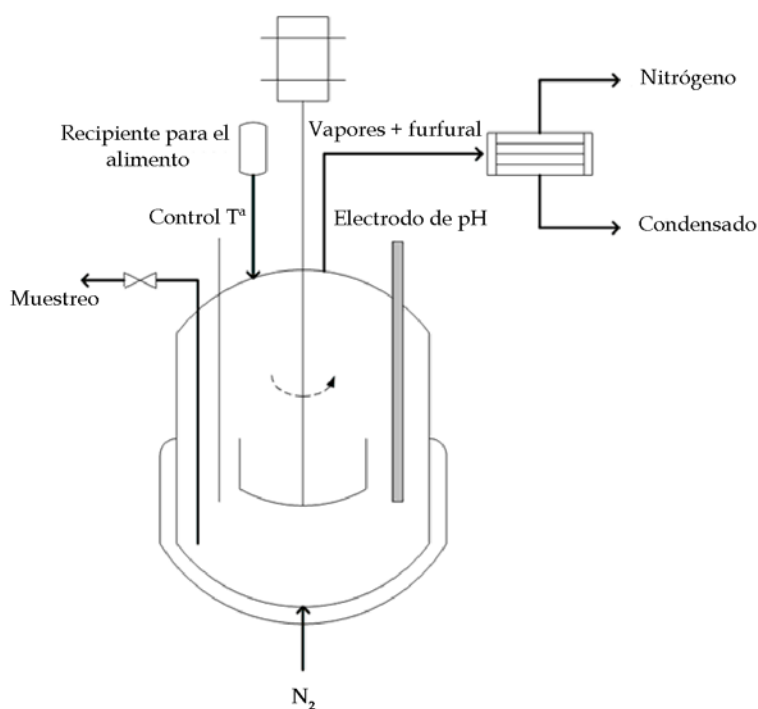


Figura 3.4. Esquema del reactor de stripping usado para la deshidratación de xilosa a furfural

Para el caso de las reacciones en *batch* se diluyeron entre 1-1.5 g de muestra hasta 50 ml con agua destilada y para las reacciones de stripping, como las muestras son más concentradas, se realizó una primera dilución entre 2-4 g de muestra hasta 50 ml con agua, y se tomaron entre 2-4 g de esa primera disolución y se diluyeron hasta 50 ml también con agua destilada, anotando la

cantidad pesada en todo momento. En ambos casos, los productos se cuantificaron mediante HPLC con un Agilent 1260, utilizando una columna Zorbax SB-C18 (150 x 3.0 mm) a 35 °C y usando agua como eluyente con un flujo de 1 ml·min<sup>-1</sup>. Se estudió además la presencia de posibles productos secundarios mediante un cromatógrafo de gases (Agilent 6890) acoplado a un espectrómetro de masas (Masas con detector selectivo de Agilent 5973), utilizando una columna DB-FFAP con un flujo de helio de 1 ml·min<sup>-1</sup> e inyectando 5 µl.

En todos los casos, se ha calculado la conversión de xilosa, la selectividad y el rendimiento en furfural mediante las siguientes expresiones:

$$C(\%) = \frac{n_{XIL.INICIALES} - n_{XIL.FINALES}}{n_{XIL.INICIALES}} \times 100$$

$$S_{FURFURAL}(\%) = \frac{n_{FURFURAL}}{n_{XIL.INICIALES} - n_{XIL.FINALES}} \times 100$$

$$y_{FURFURAL}(\%) = \frac{C \times S_{FURFURAL}}{100}$$

### Referencias

- [1] E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, P. Maireles-Torres, D. Jones, J. Roziere, M. Trombetta, G. Busca, M. Lenarda, L. Storaro, *Journal of Solid State Chemistry* 175 (2003) 159-169.
- [2] M. Ziolek, I. Nowak, *Zeolites* 18 (1997) 356-360.
- [3] M. Gomez-Cazalilla, J. Merida-Robles, A. Gurbani, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 1130-1140.
- [4] P. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 5049-5053.
- [5] B. Lee, D. Lu, J. Kondo, K. Domen, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 11256-11257.
- [6] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [7] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, (2002).
- [8] P. Berteau, B. Delmon, A. Crucq, A. Frennet, *Catalysis Today*, Vol 5, No 2 (1989) 121-137.
- [9] G. Busca, *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999) 723-736.
- [10] E. Parry, *Journal of Catalysis* 2 (1963) 371-379.
- [11] H. Knözinger, H.P.a.P.B.W. D.D. Eley, *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1976, pp. 184-271.
- [12] G. Busca, *Catalysis Today* 41 (1998) 191-206.
- [13] J. Datka, A. Turek, J. Jehng, I. Wachs, *Journal of Catalysis* 135 (1992) 186-199.



## **4. Producción de biodiésel**





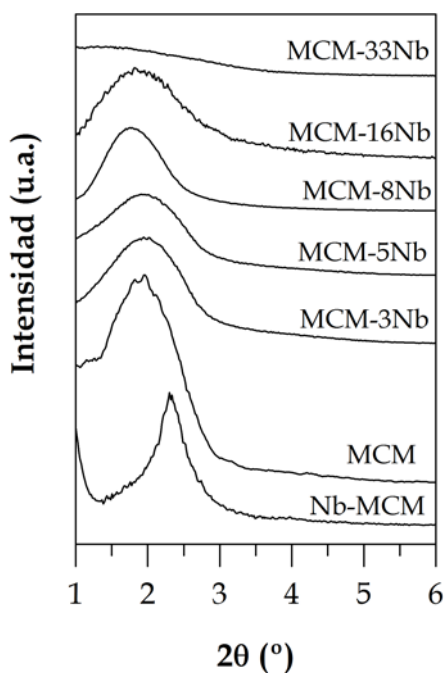
## 4.1. Catalizadores basados en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre una sílice tipo MCM-41

En este capítulo se describe el comportamiento catalítico en la transesterificación de aceite de girasol con metanol de catalizadores basados en óxido de niobio incorporado a una sílice mesoporosa tipo MCM-41, tanto en el esqueleto silíceo durante la etapa de síntesis (Nb-MCM) como soportado sobre una sílice tipo MCM-41 (MCM-yNb), donde *y* representa el contenido de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> determinado mediante de fluorescencia de rayos X. Estos catalizadores se han caracterizado mediante diferentes técnicas fisico-químicas para relacionar sus propiedades estructurales, texturales y ácidas con su actividad catalítica.

### 4.1.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores (Figura 4.1) demuestran que se mantiene la mesoestructura característica de los materiales tipo MCM-41 tras la calcinación a 550 °C. Se observa una señal de difracción intensa y ancha, típica del ordenamiento hexagonal de estos materiales mesoporosos, y puede asignarse a la difracción asociada a los planos (100). Esta señal a  $d_{100}=3.8$  nm, obtenida para el catalizador Nb-MCM, es más estrecha que en los materiales soportados, por lo que la incorporación de niobio a la estructura silícea mejora el ordenamiento estructural del material resultante. Este valor coincide con el publicado por Ziolk *et al.* [1] para este mismo material, quienes demostraron mediante diversas técnicas de caracterización la incorporación del niobio al esqueleto silíceo del sólido MCM-41. En cuanto a los difractogramas de los catalizadores obtenidos mediante el método de impregnación, presentan señales de difracción muy similares a las

del soporte de partida (MCM), siendo no obstante más anchas que las observadas para el catalizador Nb-MCM. Por lo tanto, se comprueba que los catalizadores soportados mantienen la estructura mesoporosa después de la incorporación del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Figura 4.1.** Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores MCM-Nb y Nb-MCM.

Además, puede apreciarse también que estas bandas disminuyen ligeramente su intensidad cuando se incrementa el contenido en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hasta un 16% en peso en el catalizador, de manera que para el catalizador con el mayor porcentaje (MCM-33Nb), dicha señal desaparece. Este hecho está de acuerdo con un estudio realizado por Li *et al.* [2], quienes afirmaron que la descomposición térmica de grandes cantidades de oxalato puede causar una pérdida del orden estructural. Cabe destacar que no se observan picos de

difracción característicos de estos materiales MCM-41 en la región  $2\theta = 3-8^\circ$ , lo cual refleja un menor orden a largo alcance [3]. Esto podría justificarse por la temperatura de síntesis del soporte, ya que se realizó a temperatura ambiente, a diferencia de la mayoría de trabajos publicados sobre estos materiales, que emplean condiciones hidrotermales a alta temperatura.

Por otro lado, los difractogramas de los catalizadores a alto ángulo (Figura 4.2) no presentan picos de difracción que pudieran asociarse a la presencia de óxido de niobio cristalino, excepto para el catalizador MCM-33Nb. Los picos de difracción observados para este catalizador pueden atribuirse a la presencia de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hexagonal (PDF 00-007-0061), aunque no puede descartarse que sea una fase ortorrómbica (PDF 00-030-0873), ya que puede intuirse un desdoblamiento para las líneas de difracción situadas a  $2\theta=28.4^\circ$  y  $36.6^\circ$ .

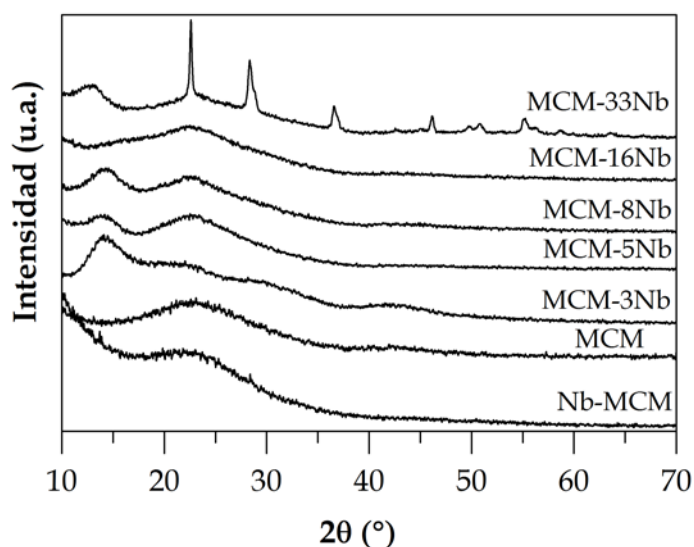


Figura 4.2. Difractogramas de rayos X a alto ángulo de los catalizadores MCM-yNb y Nb-MCM.

Este hecho nos indica que las especies de niobio soportadas son amorfas o se trata de partículas muy pequeñas y bien dispersas sobre la superficie del catalizador, existiendo una fuerte interacción entre ellas y el soporte. Braga *et al.* [4] ya encontraron que la cristalización del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depende de varios factores, entre ellos la carga de óxido de niobio, su interacción con el soporte o la temperatura de calcinación del material, por lo que podemos concluir que en las condiciones empleadas en el presente trabajo no se forman cristales de óxido de niobio o, como ya se ha comentado, se encuentran muy dispersos sobre el soporte.

#### 4.1.2. Adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C

Los parámetros texturales de los catalizadores se han determinado a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C (Figura 4.3).

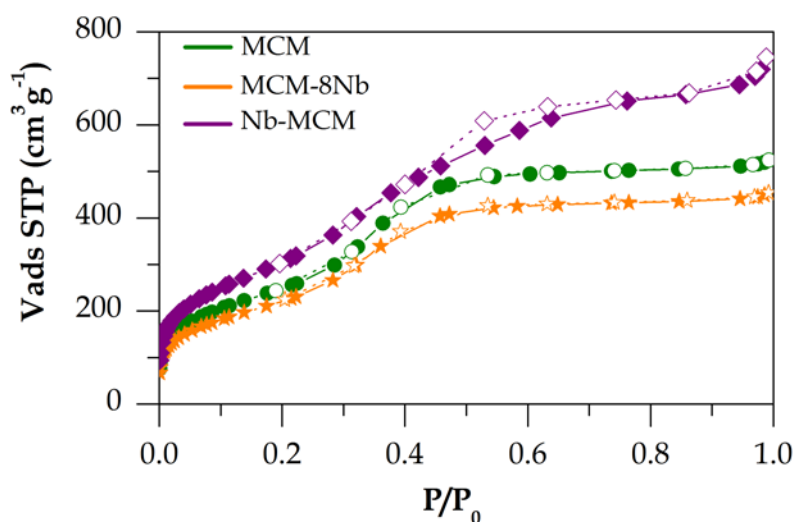


Figura 4.3. Isothermas de adsorción (línea continua) -desorción (línea discontinua) de N<sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores MCM, MCM-8Nb y Nb-MCM.

Puede observarse en la Figura 4.3 que las isotermas de todos los catalizadores son de Tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, lo cual confirma, como ya se observó mediante difracción de rayos X, el carácter mesoporoso de estos materiales. Además, para el caso del MCM y los MCM-yNb, las isotermas son reversibles y en el caso del catalizador Nb-MCM presenta un pequeño ciclo de histéresis [5].

Los parámetros texturales de estos catalizadores (Tabla 4.1) corroboran que el catalizador Nb-MCM posee un mayor orden estructural que los materiales soportados, ya que presenta mayores valores de  $S_{\text{BET}}$  y volumen de poros, de acuerdo con lo observado por difracción de rayos X. Por otra parte, en los catalizadores soportados, a medida que se incrementa el contenido en óxido de niobio disminuye tanto el área superficial específica como el volumen de poros. No obstante, cuando se añade hasta un 16% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , esta disminución no es demasiado drástica, lo que puede deberse al incremento de la densidad de los materiales tras la incorporación del óxido de niobio, encontrándose disperso de forma homogénea en la estructura mesoporosa. Sin embargo, para el caso del catalizador con la carga más alta de niobio (MCM-33Nb), esta disminución es más drástica, desde  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  que tenía el MCM hasta  $534 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , e igual ocurre para el volumen de poros que disminuye desde  $0.80$  a  $0.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Se verifica así la destrucción de parte de la estructura mesoporosa de este material, que ya se observó por DRX, cuando se incorpora esta elevada cantidad de óxido de niobio. Como ya se ha comentado, esto puede deberse a la descomposición térmica del oxalato de niobio. Sin embargo, como se observa en la Tabla 4.1 y sabiendo que una unidad de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ocupa un área de  $0.32 \text{ nm}^2$  [6, 7], el contenido en óxido de niobio que presenta este catalizador no es suficiente para cubrir la monocapa teórica de la superficie del soporte MCM. Por tanto, el hecho de que encontremos partículas cristalinas de

óxido de niobio para el catalizador MCM-33Nb, como se ha comprobado por DRX, puede deberse a que son necesarias varias etapas de impregnación para la preparación de este material, por lo que es probable que el precursor de niobio interaccione preferentemente con el niobio soportado, en lugar de ubicarse sobre los grupos hidroxilos de la superficie del soporte.

**Tabla 4.1. Propiedades texturales de MCM, MCM-yNb y Nb-MCM.**

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$d_p$ (nm)	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{nm}^{-2}$	Recubrimiento teórico ( $^\circ/1$ )
Nb-MCM	1211	1.10	2.8	—	—
MCM	1000	0.80	2.5	—	—
MCM-3Nb	978	0.76	2.4	0.068	0.022
MCM-5Nb	945	0.75	2.5	0.113	0.036
MCM-8Nb	891	0.69	2.4	0.181	0.058
MCM-16Nb	880	0.68	2.4	0.362	0.116
MCM-33Nb	534	0.34	1.9	0.748	0.239

Las distribuciones de tamaños de poros de los catalizadores (Figura 4.4) son, en todos los casos, estrechas, y con máximos centrados entre 2.4-2.6 nm, similares a las publicadas para otros materiales mesoporosos. En el caso de los catalizadores soportados, se observa, tanto en la Tabla 4.1 como en la Figura 4.4, que el diámetro medio de poros apenas varía, excepto para el catalizador MCM-33Nb, por lo que puede decirse que el óxido de niobio se encuentra muy bien disperso en el interior de los poros, sin taponar la entrada a los poros del soporte (MCM), cuando el contenido en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  es igual o inferior al 16%.

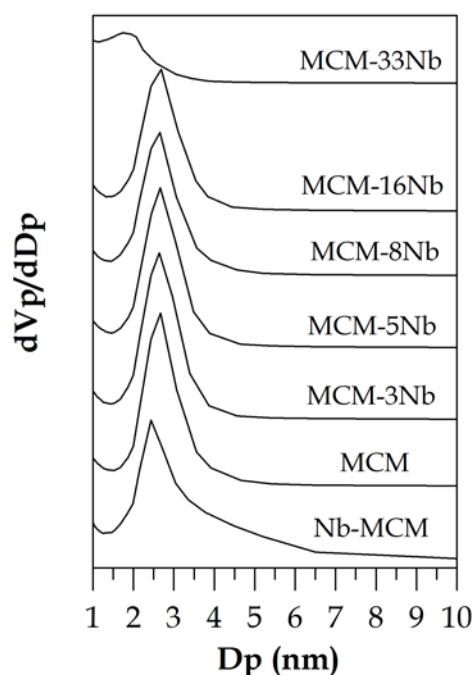


Figura 4.4. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores MCM, MCM-yNb y Nb-MCM.

#### 4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión

Se ha empleado la microscopía electrónica de transmisión para analizar la morfología de estos materiales y corroborar la existencia de una estructura mesoporosa. En la Figura 4.5, se reproducen, a modo de ejemplo, las micrografías de los catalizadores Nb-MCM y MCM-8Nb, donde se puede observar el ordenamiento hexagonal de los mesoporos de estos materiales. Además, se verifica que el catalizador Nb-MCM posee una estructura más ordenada que los catalizadores soportados. En el caso del Nb-MCM puede estimarse, además, el diámetro medio de los poros, que es cercano al valor obtenido a partir de la adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  ( $d_p=2.8\text{ nm}$ ).

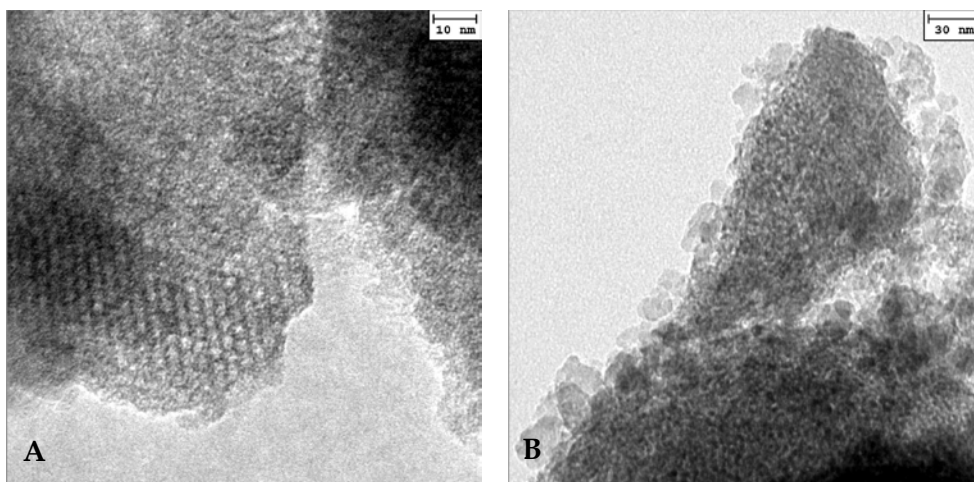


Figura 4.5. Micrografías TEM de los materiales (A) Nb-MCM y (B) MCM-8Nb

#### 4.1.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X proporciona información sobre la superficie de los catalizadores (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Datos de XPS de los catalizadores MCM, MCM-yNb y Nb-MCM.

Catalizador	Si 2p (eV)	O 1s (eV)	Nb 3d <sub>5/2</sub> (eV)	Relación Nb/Si superficial <sup>[a]</sup>	Relación Nb/Si másica <sup>[b]</sup>
Nb-MCM	103.6	533.0	208.1	0.031	0.100
MCM	103.8	533.0	—	—	—
MCM-3Nb	103.7	533.0	208.0	0.012	0.014
MCM-5Nb	103.4	532.7	207.5	0.022	0.020
MCM-8Nb	103.6	533.0	208.0	0.022	0.044
MCM-16Nb	103.8	533.1	207.9	0.024	0.099
MCM-33Nb	103.5	532.6	207.2	0.062	0.222
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	530.2	207.0	—	—

<sup>[a]</sup> Determinada por XPS

<sup>[b]</sup> Determinada por Fluorescencia de Rayos X



La comparación de las relaciones Nb/Si superficial y másica de los catalizadores soportados refleja que los catalizadores MCM-3Nb y MCM-5Nb exhiben valores muy similares, lo cual demuestra que el óxido de niobio está bien disperso en el soporte. Sin embargo, cuando se incrementa la cantidad de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en los catalizadores, la relación Nb/Si superficial disminuye con respecto a la másica. Este hecho parece indicar la presencia de partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la superficie externa de estos catalizadores cuando se incrementa el contenido en óxido de niobio, a pesar de que no se hayan detectado por otras técnicas, excepto para el catalizador MCM-33Nb que se observaron mediante DRX.

En cuanto a los picos fotoelectrónicos obtenidos para cada región analizada, la señal Si 2*p* (espectros no mostrados) resulta ser simétrica para todos los catalizadores y aparece a energías de ligadura entre 103.4-103.8 eV, valores típicos del Si en la sílice. En la región O 1*s*, para la mayoría de los casos, encontramos un único pico simétrico a energías de ligadura entre 532.6-533.0 eV (Figura 4.6). Estos valores se encuentran muy próximos a la energía de ligadura del oxígeno en la sílice tipo MCM-41 (533.0 eV) aproximadamente 3 eV mayor que la señal característica del O 1*s* para el oxígeno del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (530.2 eV). Esto confirma la ausencia de partículas segregadas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la superficie externa del soporte silíceo para catalizadores con un contenido en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> inferior al 33%. Únicamente para el catalizador MCM-33Nb encontramos que la señal del O 1*s* se ensancha, apreciándose una contribución a menor valor de energía de ligadura (530.2 eV), explicada por la presencia de partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> segregadas en este catalizador, como ya se ha comprobado por DRX.

Por otro lado, en la región Nb 3*d* encontramos las dos componentes del desdoblamiento spin-orbita  $d_{5/2}$  y  $d_{3/2}$  a energías de ligadura entre 207.2-208.1 eV y 209.6-210.9 eV, respectivamente. Estos valores corresponden a Nb(V) en un entorno oxidico. Se observa en la Figura 4.6. que este doblete apenas se distingue para contenidos de óxido de niobio inferiores al 33% en peso, no existiendo diferencias significativas entre ellos. Esto podría corroborar el hecho de que el niobio se encuentra muy disperso en la estructura porosa del soporte. Por otra parte, para el catalizador MCM-33Nb, estas señales se desplazan hacia valores de energía de ligadura más cercanos a los del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristalino (207.0 eV).

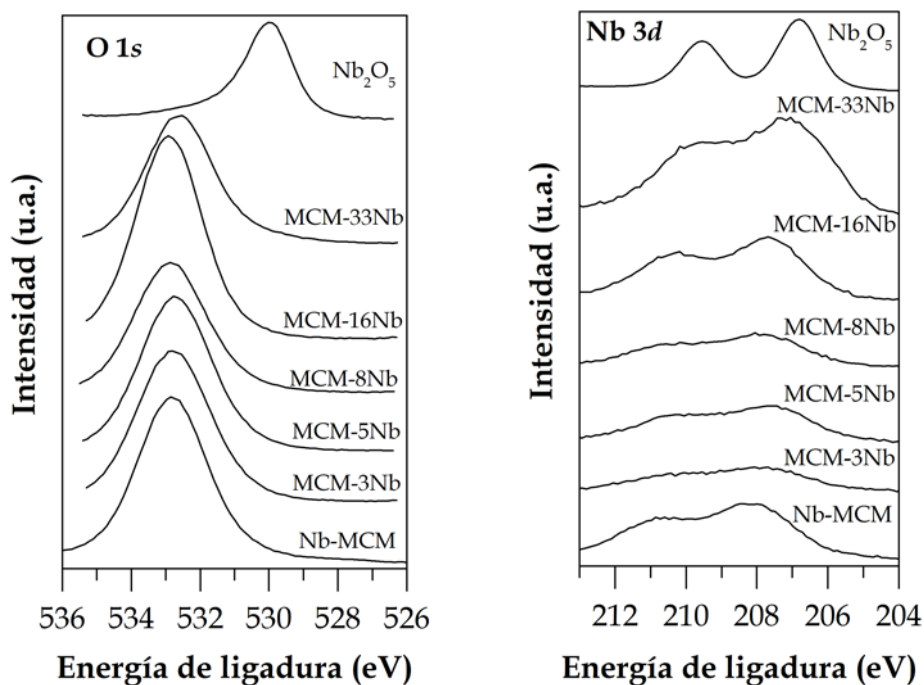


Figura 4.6. Espectros de XPS en la región O 1s y Nb 3*d* de los catalizadores MCM-yNb, Nb-MCM y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### 4.1.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica muy útil para identificar especies de óxidos metálicos en los catalizadores. Jehng *et al.* [8] relacionaron distintas especies de óxido de niobio en función de las bandas Raman que presentaban. Así, podemos detectar la presencia de estructuras octaédricas ligeramente distorsionadas  $\text{NbO}_6$  en la región  $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ , estructuras  $\text{NbO}_4$  en la región  $790\text{-}830\text{ cm}^{-1}$  y estructuras octaédricas altamente distorsionadas  $\text{NbO}_6$  en la región  $850\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , mientras que las estructuras  $\text{NbO}_7$  y  $\text{NbO}_8$  presentan bandas muy similares a  $\text{NbO}_6$ . Estos autores indicaron, además, que las estructuras octaédricas  $\text{NbO}_6$  altamente distorsionadas se corresponden con centros ácidos de tipo Lewis, mientras que las estructuras  $\text{NbO}_6$  ligeramente distorsionadas,  $\text{NbO}_7$  y  $\text{NbO}_8$  pueden asociarse con centros ácidos de tipo Brönsted.

Los espectros Raman de los distintos catalizadores soportados presentan señales asociadas a especies de niobio a partir de una carga del 8% en peso de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Figura 4.7). Estas bandas no aparecen ni para contenidos inferiores, ni para el catalizador Nb-MCM, ya que deben ser muy débiles y no se detectan como consecuencia del solapamiento con las vibraciones propias de la sílice [8]. Para los catalizadores MCM-16Nb y MCM-33Nb, encontramos una banda ancha en la región  $550\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ , similar a la que aparece para el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  cristalino, y que se asocia a estructuras octaédricas ligeramente distorsionadas  $\text{NbO}_6$ , las cuales son responsables de la acidez de Brönsted. También se han detectado bandas a  $960\text{ cm}^{-1}$  y  $260\text{ cm}^{-1}$ , que podrían atribuirse a la presencia de pequeñas partículas cristalinas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; estas partículas ya se han detectado por otras técnicas para el MCM-33Nb, pero no se habían detectado para el MCM-16Nb, probablemente porque estén presentes en menor medida y muy

dispersas. Además, para el catalizador MCM-8Nb se intuye una banda en torno a  $960\text{ cm}^{-1}$  que se relaciona con estructuras octaédricas altamente distorsionadas  $\text{NbO}_6$ , que son responsables de los centros ácidos de tipo Lewis.

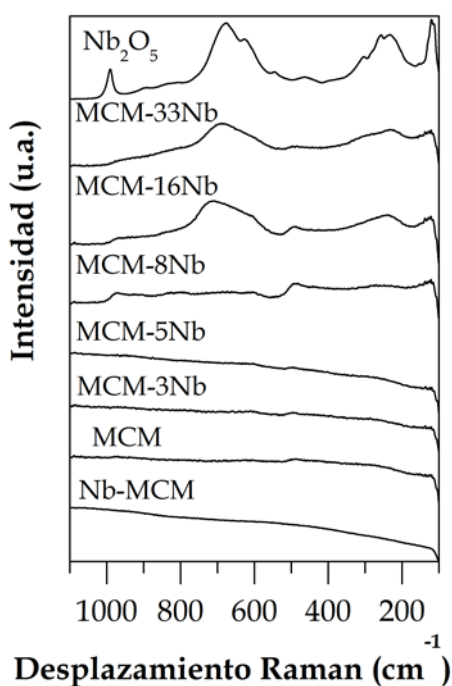


Figura 4.7. Espectros Raman de los catalizadores MCM, MCM-yNb, Nb-MCM y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Por lo tanto, se puede concluir que los catalizadores con mayor contenido en óxido de niobio presentan diferentes especies, lo cual influye de forma directa en las propiedades ácidas de estos catalizadores, ya que se puede esperar la existencia de centros ácidos de tipo Lewis y Brönsted. Además, se han detectado partículas cristalinas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para los catalizadores MCM-16Nb y, sobre todo, MCM-33Nb, a pesar de que la cantidad de fase activa

incorporada no es suficiente para formar una monocapa completa sobre la superficie de la sílice, según se indicó en el apartado 4.1.2.

#### 4.1.6. Desorción térmica programada de amoníaco

Como ya se ha comentado, la reacción de transesterificación de triglicéridos para la producción de biodiésel depende de la fortaleza de los centros ácidos presentes en los catalizadores. Por este motivo, se ha evaluado la acidez total y la densidad de centros ácidos mediante DTP-NH<sub>3</sub>, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Propiedades ácidas de los materiales MCM, MCM-yNb y Nb-MCM.

Catalizador	$\mu\text{moles NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{moles NH}_3 \cdot \text{m}^{-2}$	$C_{\text{BRÖNSTED}}^{[a]}$ ( $\mu\text{moles} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	$C_{\text{LEWIS}}^{[a]}$ ( $\mu\text{moles} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	$C_L / C_{B+} C_L$
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nb-MCM	115.1	0.09	27.7	13.6	0.329
MCM	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MCM-3Nb	67.4	0.07	n.d.	n.d.	n.d.
MCM-5Nb	121.7	0.13	14.7	33.5	0.695
MCM-8Nb	240.6	0.27	15.7	36.1	0.697
MCM-16Nb	124.6	0.14	22.5	37.2	0.623
MCM-33Nb	108.4	0.20	17.7	39.4	0.690

<sup>[a]</sup>Determinada mediante FTIR tras adsorción de piridina y su evacuación a 200 °C

Puede comprobarse que la incorporación de heteroátomos a la estructura de la sílice MCM-41 mejora considerablemente las propiedades ácidas de los catalizadores, tanto si estos átomos se introducen en la etapa de síntesis como si se incorporan posteriormente mediante impregnación. Si nos centramos en los materiales soportados, la acidez aumenta conforme lo hace el contenido en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> desde un 3 hasta un 8%, alcanzando un valor de 240.6

$\mu\text{moles NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ ; esto demuestra una buena dispersión de la fase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para estos catalizadores. Sin embargo, cuando se incorporan mayores porcentajes de óxido de niobio, la acidez total de los catalizadores disminuye. Esto puede deberse a la aparición de partículas cristalinas de óxido de niobio, que no se detectaron por DRX pero sí mediante espectroscopía Raman. Si comparamos los catalizadores sintetizados por los dos métodos empleados, se observa que el catalizador Nb-MCM, el cual posee un 12% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , tiene una acidez menor que la que se obtiene para los catalizadores MCM-8Nb y MCM-16Nb. Esto parece indicar que para el catalizador Nb-MCM, una parte del niobio se encuentra formando parte de la matriz silíceo, situado en el interior de las paredes, y no siendo accesible al amoníaco, y otra parte queda expuesta en las paredes de los poros y es la que genera los sitios ácidos detectados por DTP- $\text{NH}_3$ . Por tanto, se puede concluir que la incorporación de la fase activa, óxido de niobio(V), mediante impregnación a humedad incipiente genera mayor número de sitios ácidos.

Además, mediante esta técnica puede obtenerse información sobre la fortaleza de los centros ácidos en función de la temperatura a la que se desorben las moléculas de amoníaco. Así, cuanto mayor sea esta temperatura, se considera que la fortaleza de los centros ácidos es superior. Las curvas de DTP- $\text{NH}_3$  (Figura 4.8) son anchas en todos los casos, por lo que los catalizadores presentan centros ácidos de fortaleza muy variada. Puede apreciarse un ligero desplazamiento de esta curva hacia temperaturas superiores para el catalizador MCM-33Nb, por lo que la fortaleza de los centros en este material debe ser más alta. Este mismo efecto se observa de forma más acusada para el Nb-MCM, demostrando así la existencia de centros ácidos más fuertes para este catalizador, debido a la formación del enlace Si-O-Nb por la incorporación del niobio a las paredes de la sílice.

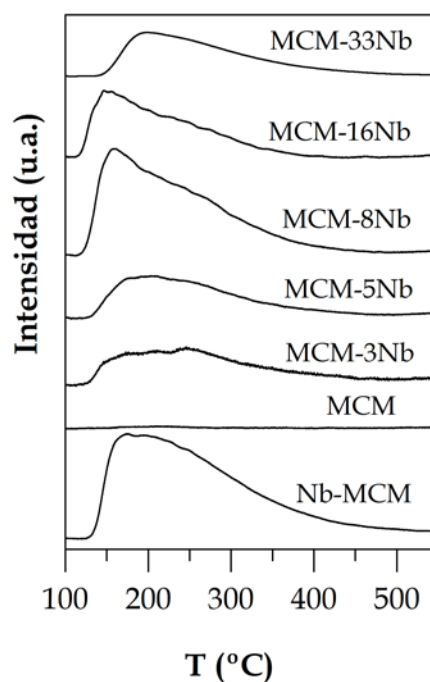


Figura 4.8. Curvas de DTP-NH<sub>3</sub> en función de la temperatura de los catalizadores MCM, MCM-yNb, Nb-MCM.

#### 4.1.7. Estudio de la adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Aunque la acidez total puede determinarse mediante DTP-NH<sub>3</sub>, no se puede distinguir con esta técnica si los centros ácidos presentes en los catalizadores son de tipo Lewis o Brønsted. Con el fin de evaluar el tipo de centros que presentan estos catalizadores, se ha realizado la adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía FTIR. De esta forma, la banda de vibración que aparece a 1550 cm<sup>-1</sup> se asocia con los iones piridinio, formados cuando la piridina interactúa con los centros ácidos de Brønsted, y la banda a

1450  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona con piridina coordinada sobre centros ácidos de Lewis [9]. Así, se han calculado las concentraciones de ambos tipos de centros mediante la integración de estas bandas, tras adsorción de piridina y su posterior desorción a 200 °C, empleando los coeficientes de extinción  $I_L=1.1 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$  y  $I_B=0.73 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$  propuestos por Datka *et al.* [10].

Se ha comprobado previamente mediante espectroscopía Raman que los catalizadores que poseen mayor contenido en óxido de niobio presentan ambos tipos de centros ácidos. La concentración de centros ácidos de tipo Lewis para los catalizadores soportados es superior que la de tipo Brönsted (Tabla 4.3). Sin embargo, para el catalizador Nb-MCM encontramos el efecto contrario, siendo mayor la concentración de centros Brönsted. El origen de estos centros ácidos de Brönsted podría deberse a los cambios que se producen en la densidad electrónica del Si y a las diferencias de electronegatividad asociadas a la existencia de átomos de Nb vecinos a los grupos silanoles Si-OH, generando así acidez de Brönsted. Se aprecia además, que conforme aumenta el contenido de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  lo hace también la concentración de centros ácidos tipo Lewis, manteniéndose prácticamente constante la relación de estos centros con respecto al total, excepto para el catalizador MCM-16Nb cuya relación es algo inferior.

#### 4.1.8. Actividad catalítica

En esta Sección se describe el comportamiento catalítico de los catalizadores soportados (3-16%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) y el estructural (Nb-MCM) en la transesterificación de triglicéridos con metanol para la producción de biodiésel. Se ha estudiado la influencia de diferentes parámetros experimentales, tales como la temperatura y tiempo de reacción, la concentración de catalizador y la presencia de agua y ácidos grasos libres en el aceite de girasol, y se han



mantenido constantes otros, como la velocidad de agitación (300 rpm) y la relación molar metanol:aceite (M:A=12:1), que ya se optimizaron en trabajos anteriores del grupo de investigación.

#### 4.1.8.1. *Influencia del tiempo y de la temperatura de reacción*

El estudio de la influencia del tiempo y la temperatura de reacción se ha realizado tanto para un proceso heterogéneo empleando MCM-8Nb como catalizador, como para un proceso no catalítico en ausencia de catalizador, con el fin de conocer el verdadero efecto de este parámetro sobre el proceso catalítico. Se comprueba que, por debajo de 200 °C, prácticamente no se obtiene biodiésel, ni siquiera en presencia del catalizador (Figura 4.9). Es a partir de 200 °C cuando comienza a detectarse la formación de ésteres metílicos en el medio de reacción, alcanzándose un rendimiento en biodiésel del 84.2% en presencia del catalizador MCM-8Nb.

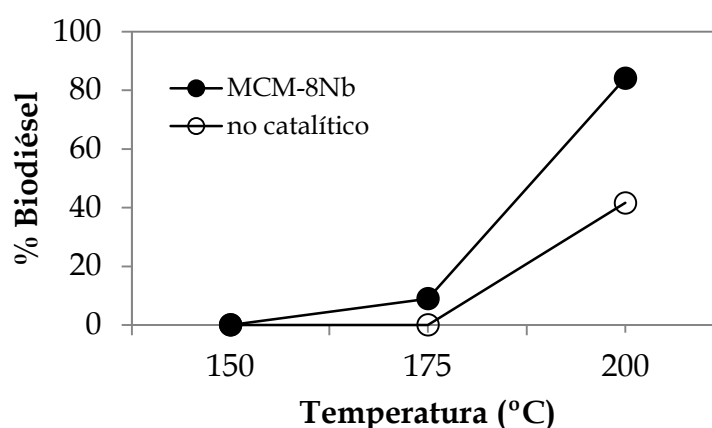
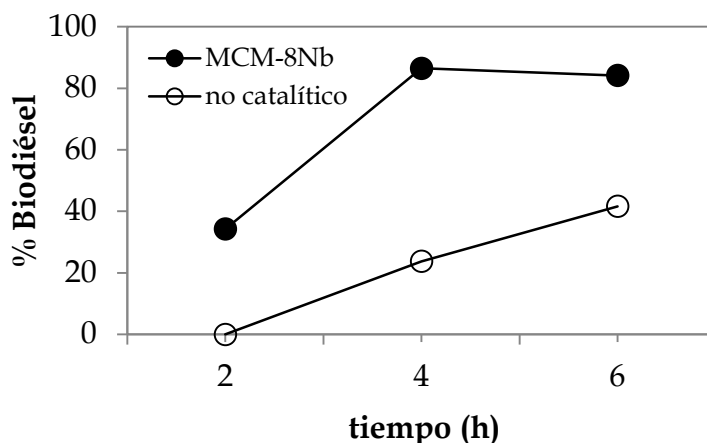


Figura 4.9. Rendimiento en biodiésel en función de la temperatura para un proceso no catalítico y empleando MCM-8Nb (M:A=12:1, 5% cat., 300 rpm y t= 6 h)

Sin embargo, la contribución del proceso no catalítico en estas condiciones es considerable, obteniéndose un 41.6% de biodiésel. Por este motivo, y no siendo posible disminuir la temperatura de reacción ya que a valores inferiores prácticamente no presenta actividad catalítica, se estudió la influencia del tiempo de reacción.

Se observa en la Figura 4.10 el incremento del rendimiento en biodiésel conforme aumenta el tiempo de reacción, tanto cuando se emplea el catalizador como para el proceso no catalítico. No obstante, cabe destacar que el rendimiento en biodiésel obtenido en presencia de MCM-8Nb, después de 4 horas de reacción, es ya de un 86.5%, valor considerablemente superior al obtenido en estas condiciones para el proceso no catalítico (23.7%).



**Figura 4.10. Rendimiento en biodiésel en función del tiempo para un proceso no catalítico y empleando MCM-8Nb (M:A=12:1, 5% cat., 300 rpm y T=200 °C)**

Por ello, se han elegido una temperatura de 200 °C y un tiempo de 4 horas como condiciones de reacción para realizar el resto de ensayos catalíticos.

#### 4.1.8.2. Influencia del contenido en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y el método de síntesis

Una vez optimizadas la temperatura y tiempo de reacción, se realizó un estudio sobre la influencia del contenido en óxido de niobio(V) incorporado a la sílice MCM-41 sobre el rendimiento en biodiésel (Figura 4.11). Podemos observar que la sílice mesoporosa pura MCM es prácticamente inactiva, ya que su comportamiento es muy similar al obtenido con el proceso no catalítico. Esto es de esperar, ya que la sílice no presenta centros ácidos, como se comprobó mediante DTP-NH<sub>3</sub> y FTIR-piridina. Sin embargo, cuando introducimos óxido de niobio por cualquiera de los métodos empleados, se mejora el rendimiento a biodiésel con respecto al proceso no catalítico (23.7%).

Los catalizadores soportados alcanzan conversiones de triglicéridos cercanas al 100% a partir de un 5% en peso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado (Figura 4.11). El rendimiento en biodiésel aumenta con el contenido en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> desde un 3 hasta un 8%, alcanzándose un máximo de 86.5% para el catalizador MCM-8Nb. Esto concuerda con los datos obtenidos en la caracterización, ya que este catalizador es el que presenta mayores valores de acidez total y densidad ácida. Además, este material es el que posee una mayor relación  $C_L/C_B+C_L$ , lo cual está en concordancia con lo publicado por Di Serio *et al.* [11] que afirmaron que los catalizadores ácidos tipo Lewis son más activos en la reacción de transesterificación. Puede apreciarse además una disminución del rendimiento en biodiésel cuando se aumenta el contenido en óxido de niobio hasta un 16%, que se debe probablemente a que este catalizador presenta una acidez inferior y una menor relación  $C_L/C_B+C_L$ , en comparación con el resto de catalizadores soportados, y a la aparición de partículas de óxido de niobio que se han detectado mediante espectroscopía Raman.

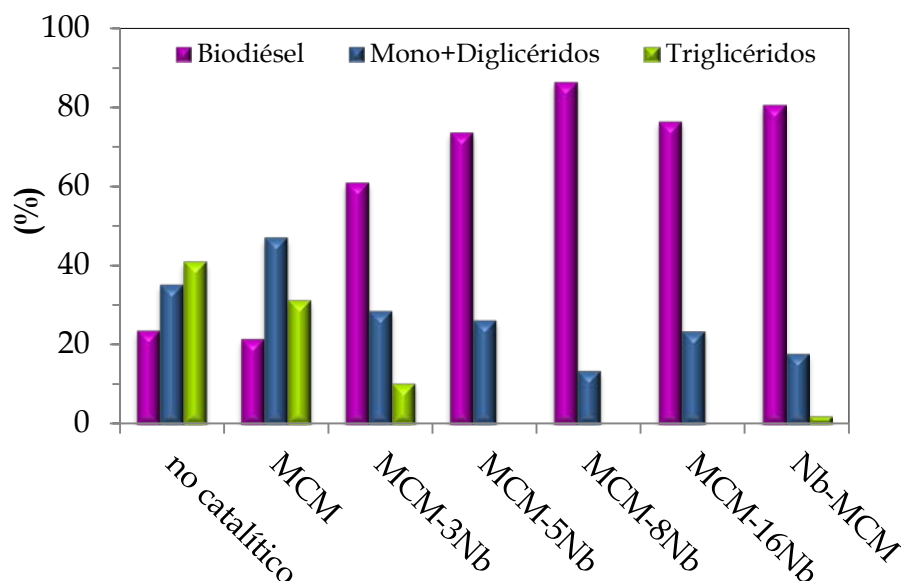


Figura 4.11. Rendimiento en biodiésel en función del catalizador (M:A= 12:1, 5% cat., 300 rpm, T=200 °C y t= 4 h)

Por tanto, estos datos revelan que soportando el óxido de niobio se mejora considerablemente el rendimiento en biodiésel mediante metanolisis de aceite de girasol, ya que se alcanza un 86.5%. En la bibliografía se han publicado resultados similares a los que se obtienen empleando el MCM-8Nb como catalizador, como por ejemplo utilizando catalizadores tales como circonia sulfatada [12, 13], heteropoliácidos soportados [14] u óxido de tántalo soportado [15], pero requieren mayores tiempos de reacción y/o cargas de catalizador, y en algunos casos se observa lixiviación de la fase activa.

Por otra parte, el método de incorporación de la fase activa sobre la sílice MCM-41 mesoporosa también influye en cierta medida sobre el comportamiento catalítico (Figura 4.11). Así, el catalizador Nb-MCM presenta

un rendimiento similar a los materiales soportados (80.7%), pero la conversión de triglicéridos no es completa.

Antes de estudiar otros parámetros, se ha comparado el rendimiento obtenido con el catalizador MCM-8Nb (86.5%) con una cantidad equivalente de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> másico comercial, es decir, un 8% de la cantidad empleada de catalizador soportado. Empleando este Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> másico, se obtiene un rendimiento a biodiésel de 46.4%, valor considerablemente inferior al obtenido con cualquiera de los catalizadores preparados. Se concluye, pues, que el catalizador MCM-8Nb es el más interesante para profundizar en el estudio de la transesterificación de triglicéridos con metanol para la producción de biodiésel.

#### 4.1.8.3. Influencia de la relación catalizador:aceite

La concentración de catalizador empleada en una reacción catalítica influye de forma directa en los valores de conversión y rendimiento. Por este motivo se ha estudiado este parámetro en la metanolisis de aceite de girasol en presencia del catalizador MCM-8Nb.

Los datos expuestos en la Figura 4.12 muestran que a medida que se incrementa la cantidad de catalizador con respecto al aceite aumenta el rendimiento en biodiésel. Así, al emplear un 2.5% de MCM-8Nb con respecto al aceite, la conversión de los triglicéridos aún no es completa y el rendimiento a biodiésel se queda en 50.1%. Este rendimiento se mejora empleando una mayor cantidad de catalizador, llegándose a alcanzar un 94.5% de biodiésel en presencia de un 7.5% de MCM-8Nb con respecto al aceite. Sin embargo, cuando se incrementa la cantidad de catalizador hasta el 10%, no sólo no conseguimos aumentar el biodiésel producido, sino que éste disminuye. Esto

se debe posiblemente a limitaciones de transferencia de masa, ya que la velocidad de agitación y el volumen total de los reactivos se mantiene, y la cantidad de catalizador puede ser demasiado alta para obtener un contacto adecuado con los reactivos.

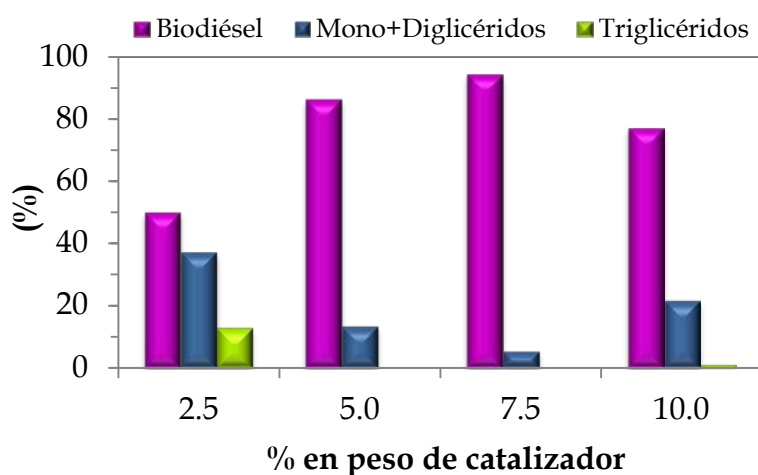


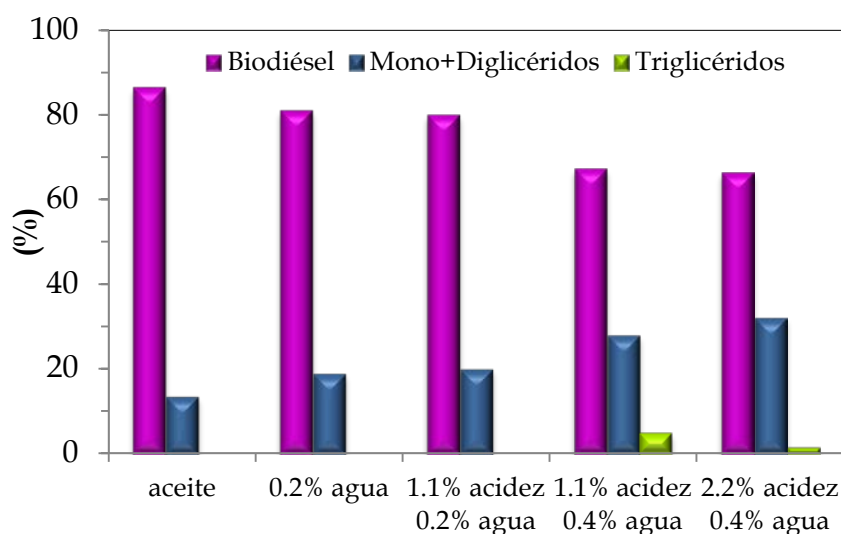
Figura 4.12. Rendimiento en biodiésel en función del % en peso de MCM-8Nb con respecto al aceite (M:A=12:1, 300 rpm, T=200 °C y t= 4 h)

#### 4.1.8.4. *Influencia de la acidez y del contenido en agua del aceite*

Un aspecto muy importante para que la producción de biodiésel sea viable económicamente es el uso de materias primas de bajo coste, es decir, emplear aceites usados de fritura o grasas animales, los cuales suelen tener un alto contenido en agua y ácidos grasos libres. Por este motivo, es importante el desarrollo de catalizadores sólidos ácidos que sean capaces de, utilizando estas materias primas, realizar de forma simultánea las reacciones de esterificación y transesterificación.

Con este fin, se ha evaluado el comportamiento catalítico del MCM-8Nb empleando como materia prima un aceite de girasol con distintas

cantidades de ácido oleico y de agua, de forma que se simule un aceite de fritura usado. Los resultados obtenidos tras la transesterificación de estos aceites a 200 °C y tras 4 horas de reacción se muestran en la Figura 4.13. Como ya se ha visto previamente, si se emplea un aceite de girasol comercial, cuya acidez es de un 0.2%, se produce la conversión total de triglicéridos y se obtiene un rendimiento de biodiésel del 86.5%. No obstante, cuando el aceite de partida presenta también un 0.2% de agua, el rendimiento a biodiésel disminuye ligeramente a un 81.1%.



**Figura 4.13. Influencia de la adición de ácido oleico y agua al aceite de girasol en el rendimiento en biodiésel para el catalizador MCM-8Nb (M:A= 12:1, 5% cat., 300 rpm, T=200 °C y t= 4 h)**

Puede apreciarse que si mantenemos fijo el contenido en agua e incrementamos la acidez, prácticamente no se ven afectadas ni la conversión ni el rendimiento en biodiésel (Figura 4.13). Sin embargo, cuando se mantiene constante el valor de la acidez y se aumenta el porcentaje de agua, se produce una disminución considerable en el rendimiento a biodiésel desde un 86.5%

que presentaba en ausencia de agua hasta un 81.1% cuando el aceite tenía un 0.2% en peso de agua, e incluso hasta un 67.4% cuando el agua presente fue del 0.4% en peso. Por tanto, puede concluirse que, en las condiciones empleadas, la presencia de agua tiene un efecto negativo en la producción de biodiésel, aunque aun así el rendimiento se mantuvo por encima del 60% tras la adición de un 0.4% de agua. Este efecto negativo que ejerce el agua sobre el catalizador puede deberse, como han propuesto algunos autores [16, 17], a la naturaleza hidrofílica de los centros ácidos, ya que se puede producir la desactivación de algunos centros debido a la adsorción de agua. Por otra parte, la presencia de ácidos grasos libres en el aceite de partida no tuvo efecto sobre el rendimiento catalítico, manteniéndose el rendimiento en biodiésel incluso en presencia de un aceite con 2.2° de acidez.

#### 4.1.8.5. Reutilización del catalizador

Una ventaja que presenta la catálisis heterogénea frente a la catálisis homogénea es la posibilidad de reutilizar el catalizador. Para ello, después de cada ciclo, se recuperó el catalizador MCM-8Nb por decantación y se puso en contacto con una nueva mezcla de reacción, aceite y metanol, sin ningún tratamiento previo. El estudio de la reutilización se ha realizado simulando las condiciones de un aceite usado (0.2% de agua y acidez de 1.1°) y se llevó a cabo la reacción a 200 °C durante 4 horas. Puede observarse que este catalizador mantuvo su actividad tras 5 ciclos catalíticos (Figura 4.14), ya que el rendimiento se mantuvo siempre entre un 80-86.5%, con una conversión total de triglicéridos. Por tanto, puede afirmarse que este catalizador puede reutilizarse en la metanolisis de un aceite usado, con estos contenidos de agua y ácidos grasos libres, sin que sea necesaria una etapa previa de regeneración.



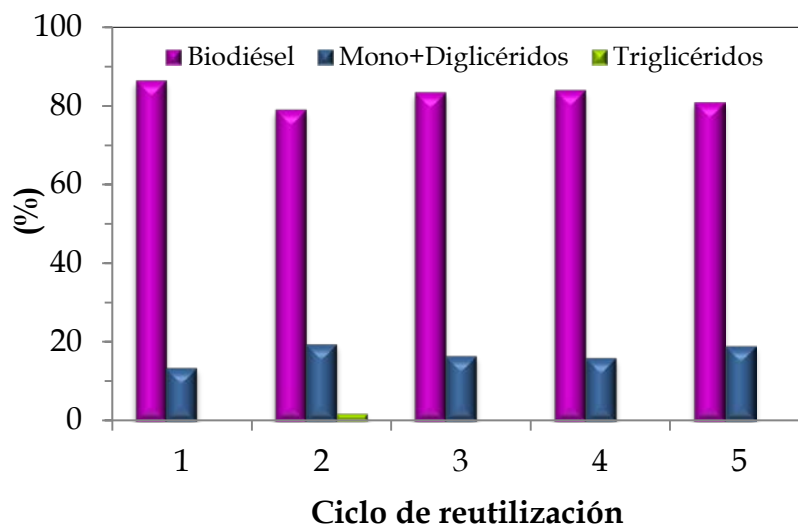


Figura 4.14. Reutilización del MCM-8Nb (M:A=12:1, 5% cat., 300 rpm,  $T^a=200$  °C, 4 h, 1.1% en peso de acidez y 0.2% en peso de agua)

Además de la reacción de transesterificación y debido al carácter ácido del MCM-8Nb, sería posible que este material catalizase la reacción de esterificación de los ácidos grasos libres presentes en el medio de reacción. Con el fin de averiguarlo, tras cada ciclo catalítico se determinó el grado de acidez mediante una valoración con KOH, obteniéndose en todos los casos un valor inferior a  $0.1 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}_{\text{biodiésel}}^{-1}$ . Por tanto, podemos afirmar que cuando se emplea el catalizador MCM-8Nb en estas condiciones, ambas reacciones tienen lugar, lo cual puede deberse a que este catalizador presenta centros ácidos tanto de tipo Brönsted como Lewis, que catalizan las reacciones de esterificación y transesterificación, respectivamente.

Un aspecto clave en el desarrollo de catalizadores sólidos para procesos heterogéneos que ocurren en fase líquida es la estabilidad del catalizador. En este trabajo se ha evaluado su posible lixiviación en el medio de reacción

mediante ICP-MS, no habiéndose detectado la presencia de niobio en el líquido analizado. Además, se ha comprobado que, a pesar de la gran cantidad de especies orgánicas adsorbidas que presenta el catalizador MCM-8Nb tras los cinco ciclos catalíticos, la relación Nb/Si superficial del catalizador determinada por XPS prácticamente se mantiene en el mismo valor que tenía antes de la reacción.

Por lo tanto, analizando los resultados obtenidos en este estudio podemos afirmar que, aunque se requiere una temperatura de reacción relativamente alta (200 °C) y presión autógena, el resto de parámetros experimentales son bastante favorables para la aplicación industrial de este catalizador, ya que se puede reutilizar incluso en presencia de ácidos grasos libres. La mayoría de catalizadores ácidos descritos en la bibliografía requieren condiciones experimentales más drásticas, como mayores tiempos y temperaturas de reacción o mayores relaciones metanol:aceite [18, 19]. En otros casos, se han obtenido buenos rendimientos en condiciones moderadas, pero se producía la desactivación del catalizador o disminuía su actividad en el transcurso de los ciclos catalíticos, siendo a veces necesaria una etapa de regeneración del catalizador [13, 20-22]. Recientemente, se han estudiado catalizadores ácidos que también presentan resultados y condiciones similares [23, 24], por lo que podemos pensar que cada vez estamos más cerca de aplicar la catálisis ácida heterogénea para la producción de biodiésel a escala industrial.

#### 4.1.9. Conclusiones

- o Los niobosilicatos mesoporosos son activos para la producción de biodiésel mediante metanolisis de aceite de girasol. Las especies de óxido de niobio(V) se encuentran dispersas sobre la superficie de la sílice

mesoporosa MCM-41, lo cual genera centros ácidos que son capaces de catalizar tanto la reacción de esterificación de ácido oleico como la transesterificación de aceite de girasol, incluso en presencia de un 0.2% en peso de agua.

- La acidez de los catalizadores influye sobre la actividad catalítica, de manera que en presencia del catalizador con mayor acidez total y una mayor relación  $C_L/(C_B+C_L)$ , MCM-8Nb, se alcanza un rendimiento a biodiésel del 95%, utilizando un 7.5% en peso de catalizador a 200 °C, tras 4 horas de reacción y una relación molar metanol:aceite de 12.
- Esta familia de catalizadores ha demostrado tener un gran potencial para realizar la reacción de transesterificación a partir de aceites de baja calidad (1.1° de acidez y 0.2% de agua), manteniéndose el rendimiento de biodiésel en torno a un 80%.
- Estos catalizadores pueden reutilizarse tras 5 ciclos catalíticos sin necesidad de realizar ninguna etapa de activación, incluso utilizando aceites de baja calidad como materia prima, de manera que el rendimiento a biodiésel aún se mantiene en un 70%, sin que se produzca la lixiviación de la fase activa.

### Referencias

- [1] M. Ziolek, I. Nowak, *Zeolites* 18 (1997) 356-360.
- [2] J. Li, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, *Catalysis Today* 148 (2009) 148-152.
- [3] A. Mendonza, J. Warzywoda, A. Sacco, *Journal of Porous Materials* 13 (2006) 37-47.
- [4] V. Braga, J. Dias, S. Dias, J. de Macedo, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 690-695.
- [5] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.
- [6] R. Pittman, A. Bell, *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 12178-12185.
- [7] J. Jehng, I. Wachs, *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 7373-7379.
- [8] J. Jehng, I. Wachs, E. Ko, *Catalysis Today*, Vol 8, No 1 (1990) 37-55.
- [9] G. Busca, *Catalysis Today* 41 (1998) 191-206.
- [10] J. Datka, A. Turek, J. Jehng, I. Wachs, *Journal of Catalysis* 135 (1992) 186-199.
- [11] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, *Energy & Fuels* 22 (2008) 207-217.
- [12] J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul, *Chemical Engineering Journal* 116 (2006) 61-66.
- [13] I. Jimenez-Morales, J. Santamaria-Gonzalez, P. Maireles-Torres, A. Jimenez-Lopez, *Applied Catalysis B-Environmental* 103 (2011) 91-98.
- [14] M. Kulkarni, R. Gopinath, L. Meher, A. Dalai, *Green Chemistry* 8 (2006) 1056-1062.
- [15] I. Jimenez-Morales, J. Santamaria-Gonzalez, P. Maireles-Torres, A. Jimenez-Lopez, *Applied Catalysis A-General* 405 (2011) 93-100.
- [16] G. Morales, G. Athens, B. Chmelka, R. van Grieken, J. Melero, *Journal of Catalysis* 254 (2008) 205-217.
- [17] G. Morales, L. Bautista, J. Melero, J. Iglesias, R. Sanchez-Vazquez, *Bioresource Technology* 102 (2011) 9571-9578.
- [18] S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata, *Catalysis Communications* 5 (2004) 721-723.
- [19] J. Melero, J. Iglesias, G. Morales, *Green Chemistry* 11 (2009) 1285-1308.
- [20] C. Garcia, S. Teixeira, L. Marciniuk, U. Schuchardt, *Bioresource Technology* 99 (2008) 6608-6613.
- [21] I. Jimenez-Morales, J. Santamaria-Gonzalez, P. Maireles-Torres, A. Jimenez-Lopez, *Applied Catalysis B-Environmental* 123 (2012) 316-323.
- [22] J. Melero, L. Bautista, J. Iglesias, G. Morales, R. Sanchez-Vazquez, *Catalysis Today* 195 (2012) 44-53.
- [23] J. Melero, L. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, R. Sanchez-Vazquez, *Chemical Engineering Journal* 161 (2010) 323-331.
- [24] I. Jimenez-Morales, J. Santamaria-Gonzalez, P. Maireles-Torres, A. Jimenez-Lopez, *Applied Catalysis B-Environmental* 105 (2011) 199-205.

## 5. Deshidratación de glicerol a acroleína



### **5.1. Catalizadores basados en una sílice mesoporosa tipo MCM-41 dopada con circonio**

La deshidratación de glicerol a productos de alto valor añadido es una de las rutas propuestas para la valorización de este subproducto de la plataforma oleoquímica. En este sentido, la síntesis de acroleína a partir del glicerol supondría emplear una materia prima de origen renovable como alternativa al método actual, basado en la oxidación del propeno derivado del petróleo [1-3]. En este contexto, se ha preparado una familia de catalizadores basados en una sílice mesoporosa tipo MCM-41 dopada con circonio, con diferentes relaciones molares  $\text{Si/Zr}=\text{X}$ , obteniéndose los catalizadores "MCMZrX", donde  $\text{X} = 4, 5$  ó  $10$ . Asimismo, debido a que los centros ácidos de Brönsted mejoran la selectividad a acroleína y varios estudios han mostrado que los centros ácidos de Lewis pueden transformarse en centros ácidos de Brönsted en presencia de vapor de agua [4, 5], el catalizador MCMZr5 se ha pretratado en un flujo de helio saturado con vapor de agua durante 4 horas a  $315\text{ }^\circ\text{C}$  (MCMZr5-315).

Además, se ha comparado la actividad catalítica del catalizador MCMZr5 con una sílice mesoporosa impregnada con un porcentaje en  $\text{ZrO}_2$  igual al presente en este catalizador (30% en peso), el cual se ha denominado MCM-30 $\text{ZrO}_2$ . Todos estos materiales se han caracterizado por diversas técnicas y se ha evaluado su comportamiento catalítico en la deshidratación de glicerol a acroleína.

### 5.1.1. Difracción de rayos X

En los difractogramas de rayos X a bajo ángulo de estos catalizadores (Figura 5.1) se observa una señal intensa y ancha, que puede asignarse a los planos de difracción (1 0 0), excepto para el catalizador MCMZr4, lo que indicaría la ausencia de orden a largo alcance debido posiblemente a su alto contenido en circonio. La ausencia de picos de difracción en la región  $2\theta = 3-8^\circ$  (Figura 5.1), puede explicarse por el hecho de que la síntesis se realizó a temperatura ambiente, a diferencia de la mayoría de trabajos de investigación sobre estos sólidos mesoporosos, donde se usan condiciones hidrotermales [6, 7].

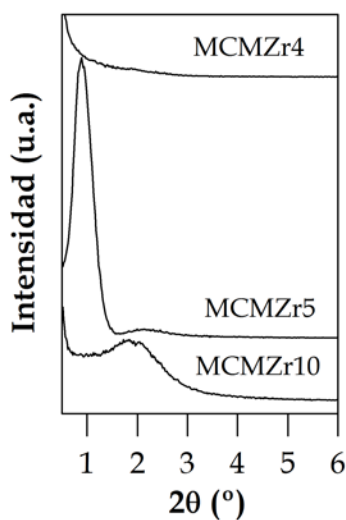


Figura 5.1. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores MCMZrX

En los difractogramas de rayos X a alto ángulo de estos catalizadores MCMZrX no se observan señales de difracción características de cristales de  $ZrO_2$ , por lo que las especies  $ZrO_2$  presentes en los catalizadores son amorfas, o



se trata de pequeñas partículas no detectadas por DRX, incluso para el catalizador MCMZr4.

### 5.1.2. Adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C

Las isothermas de adsorción-desorción son de tipo IV según la clasificación IUPAC (Figura 5.2), típicas de sólidos mesoporosos, y que prácticamente no presentan ciclo de histéresis. Además, todas presentan la etapa de condensación capilar a presiones relativas entre 0.3-0.4.

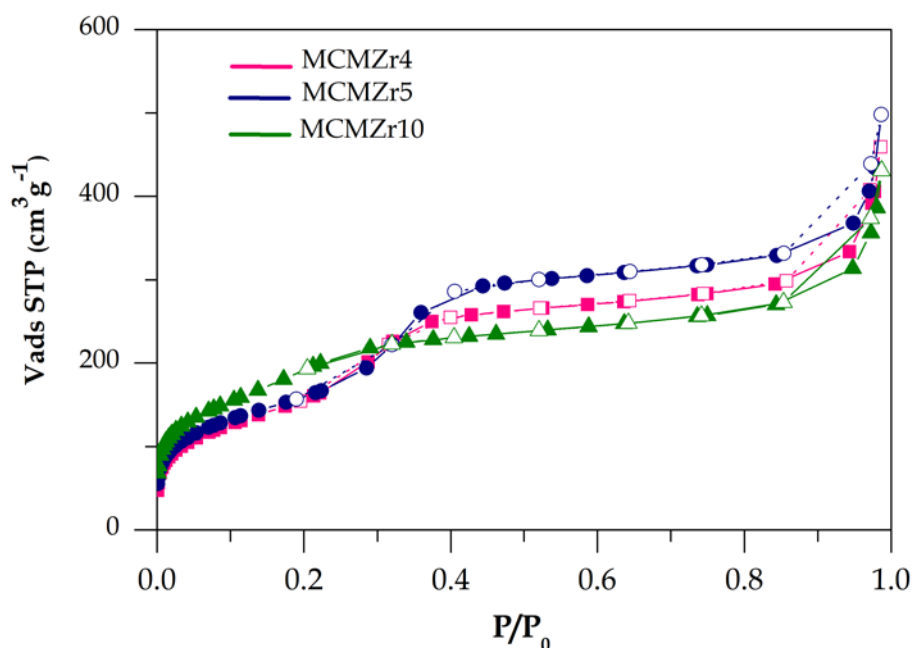


Figura 5.2. Isothermas de adsorción (línea continua) -desorción (línea discontinua) de N<sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores MCMZrX.

Asimismo, se aprecia en la Figura 5.3 que la distribución de tamaños de poros de los catalizadores MCMZrX es unimodal, lo cual es característico también de esta familia de materiales mesoporosos.

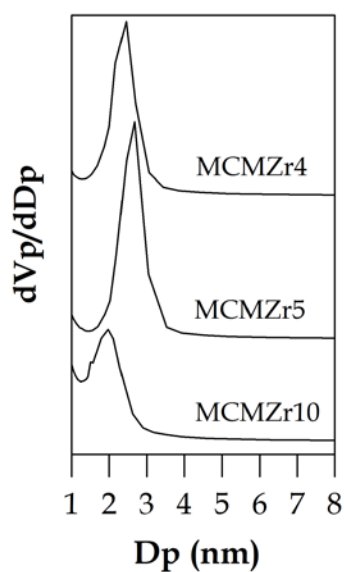


Figura 5.3. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores MCMZrX.

Conforme se incrementa el contenido en circonio de los catalizadores, disminuye progresivamente su superficie específica (Tabla 5.1), siendo esta disminución más acusada para el catalizador MCM-30ZrO<sub>2</sub>. Este último catalizador también muestra un diámetro medio de poros menor, por lo que la incorporación del circonio en el método de síntesis parece más adecuada para obtener catalizadores con mejores propiedades texturales.

Tabla 5.1. Propiedades texturales y ácidas de los catalizadores MCMZrX.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$d_p$ (nm)	$\mu\text{moles NH}_3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	$\mu\text{moles NH}_3 \cdot \text{m}^{-2}$
MCM	1000	0.82	2.5	n.d.	n.d.
MCMZr10	685	0.59	2.7	262	0.38
MCMZr5	652	0.67	3.3	326	0.50
MCMZr4	626	0.63	3.1	480	0.77
MCM-30ZrO <sub>2</sub>	562	0.38	1.8	11	0.02

### 5.1.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X ha permitido obtener las relaciones atómicas Si/Zr superficiales de un modo semicuantitativo (Tabla 5.2). Estas relaciones aumentan, como es de esperar, conforme es menor el contenido en circonio empleado en el método de síntesis. No obstante, las relaciones molares máxicas teóricas son siempre menores que las superficiales, lo que está de acuerdo con los datos publicados sobre el catalizador MCMZr5, donde un estudio por XPS, mediante la técnica de decapado con iones argón, demostró que conforme se iba profundizando dentro de las partículas, la concentración de circonio iba aumentando [8]. Esta evolución se explicó por la mayor velocidad de hidrólisis y condensación del alcóxido de circonio empleado en la síntesis de estos catalizadores. La mayor presencia de circonio se refleja en la señal fotoelectrónica del O 1s, que se hace más asimétrica, pudiendo deconvolucionarse en dos componentes: a 531.1 eV, correspondiente al oxígeno en enlaces Si-O-Zr, y a 533.2 eV asociado a Si-O-Si. La primera contribución aumenta al hacerlo el contenido en circonio de los catalizadores.

Tabla 5.2. Datos XPS de los catalizadores MCMZrX.

Catalizador	O 1s (eV)	Zr 3d <sub>5/2</sub> (eV)	Relación atómica	
			Si/Zr	O/(Si+Zr)
MCMZr10	531.6 (4.8%) 533.2 (95.2%)	182.8	46.7	2.2
MCMZr5	531.3 (8.1%) 533.2 (91.9%)	182.8	13.2	2.2
MCMZr4	531.1 (12.5%) 533.2 (87.5%)	182.7	9.8	2.1

Sin embargo, la presencia de partículas de ZrO<sub>2</sub> segregadas puede descartarse debido a la ausencia de una banda a 529 eV en la región O 1s [9] y a que los valores de energías de ligadura del Zr 3d<sub>5/2</sub> (182.7 eV) son superiores a

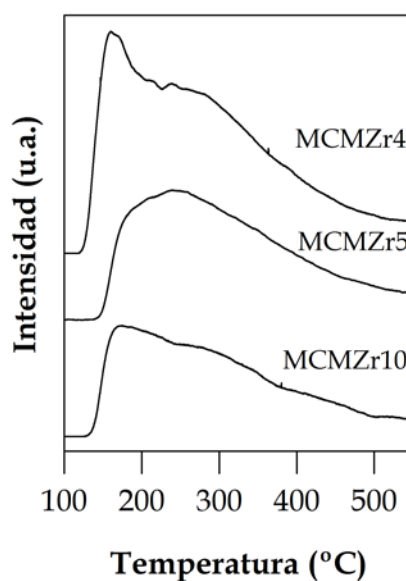
los mostrados por la circonia (182.2 eV), confirmando de nuevo la incorporación del heteroátomo en el esqueleto silíceo. Además, el hecho de que los valores de energía de ligadura del Zr  $3d_{5/2}$  sean más altos, implica un mayor carácter iónico del enlace Zr-O y, por lo tanto, el circonio queda con una carga parcial positiva mayor, que conlleva un aumento de la acidez de tipo Lewis en estos materiales [7, 10]. Esta acidez de Lewis se ve también exacerbada por la existencia de átomos de circonio superficiales deficientemente coordinados, lo que se ha demostrado por espectroscopía EXAFS y estudios de acidez mediante adsorción de moléculas sonda [11].

#### 5.1.4. Desorción térmica programada de amoníaco

La acidez de los catalizadores es un parámetro a considerar en la reacción de deshidratación de glicerol a acroleína [12-14]. Por este motivo, se ha determinado la acidez de estos catalizadores por DTP-NH<sub>3</sub> mediante la integración de las curvas de desorción de amoníaco obtenidas por esta técnica (Figura 5.4 y Tabla 5.1).

La incorporación de circonio a la sílice mesoporosa aumenta considerablemente la acidez de la misma (Tabla 5.1), ya que la acidez de la sílice es despreciable. Además, se observa que la acidez aumenta con la cantidad de circonio presente en el catalizador, siendo el catalizador MCMZr4 el que presenta mayores valores de acidez total y densidad de centros ácidos. Cabe destacar que la acidez del catalizador obtenido mediante impregnación, MCM-30ZrO<sub>2</sub>, es bastante inferior a la del catalizador MCMZr5, con similar contenido en ZrO<sub>2</sub>, corroborando así que la incorporación del circonio durante la etapa de síntesis se traduce en mejores propiedades ácidas. Estos centros ácidos se asocian principalmente a la existencia de átomos de circonio(IV)

superficiales deficientemente coordinados, como se ha comentado previamente [11].



**Figura 5.4.** Curvas de DTP-NH<sub>3</sub> en función de la temperatura de los catalizadores MCMZrX

Los perfiles de las curvas de DTP-NH<sub>3</sub> son anchos, e incluso a 550 °C no se ha desorbido todo el amoníaco (Figura 5.4), por lo que la distribución de la fortaleza de los centros ácidos es muy heterogénea. No obstante, los centros ácidos de fortaleza débil-media son los que predominan, ya que la mayoría del amoníaco se desorbe entre 100 y 400 °C.

### 5.1.5. Estudio de la adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Aunque se ha determinado la acidez total de los catalizadores mediante DTP-NH<sub>3</sub>, es interesante estudiar la naturaleza de estos centros ácidos mediante la adsorción de piridina y su posterior desorción a distintas

temperaturas, acoplado a la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Figura 5.5).

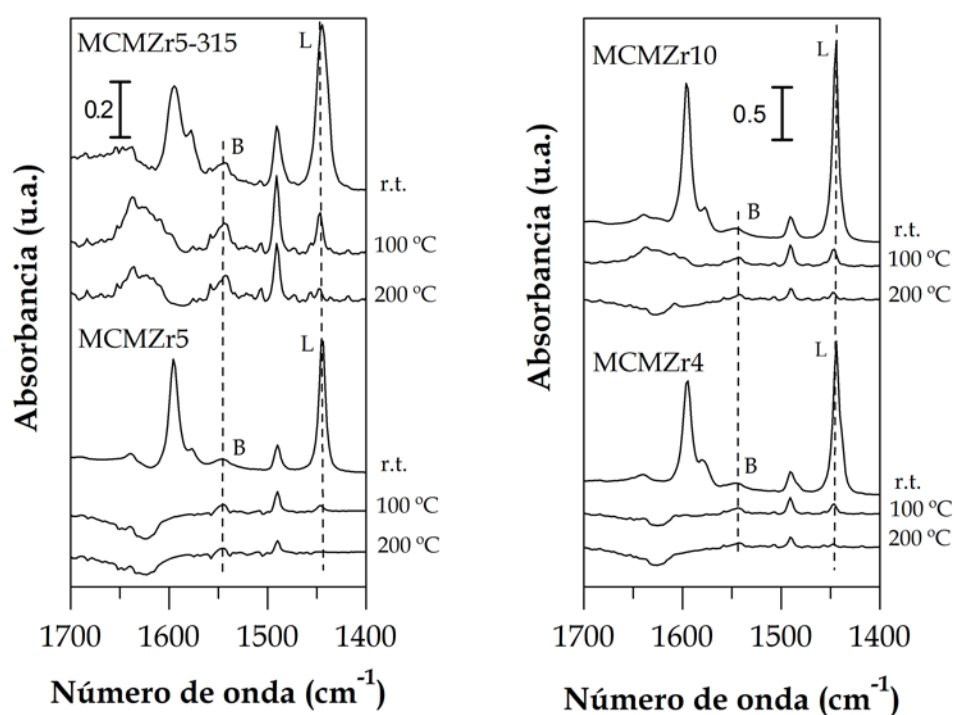


Figura 5.5. Espectros FTIR tras la desorción de piridina a diferentes temperaturas para los catalizadores MCMZrX y MCMZr5-315.

Después de la sustracción del espectro del catalizador previo a la adsorción de piridina, los catalizadores MCMZrX exhiben bandas intensas a 1446 y 1596  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.5), que pueden asignarse a piridina adsorbida sobre centros ácidos de Lewis débiles y piridina unida débilmente a hidrógeno, y corresponden a los modos de vibración 19b y 8a, respectivamente [5, 7, 15]. Se aprecia otra banda a 1577  $\text{cm}^{-1}$  que se relaciona también con piridina coordinada sobre sitios ácidos débiles de Lewis [16]. Estas bandas de vibración prácticamente desaparecen tras la desorción a 100 °C, por lo que se demuestra

así la debilidad de estos centros ácidos. Las bandas a 1637 y 1544  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.5) se relacionan con las vibraciones del anillo del catión piridinio, el cual se forma a partir de la transferencia de protones desde los centros ácidos de tipo Brönsted a las moléculas de piridina [14, 16]. Estas bandas asociadas a centros ácidos de Brönsted persisten tras la desorción a 100 y a 200  $^{\circ}\text{C}$ , demostrando una mayor fortaleza que las anteriores. Sin embargo, tanto las bandas asociadas a centros Lewis como a centros Brönsted desaparecen cuando la temperatura de desorción es superior a 200  $^{\circ}\text{C}$ . Por tanto, la familia de catalizadores MCMZrX presenta centros ácidos tanto de Lewis como de Brönsted. Sin embargo, en la bibliografía se ha comprobado que la sílice tipo MCM-41 y el  $\text{ZrO}_2$  son catalizadores de tipo Lewis y no presentan centros ácidos de Brönsted [15, 17]. El origen de estos centros ácidos de Brönsted se podría explicar por los cambios que se producen en la densidad electrónica del Si debido al desequilibrio de cargas y a las diferencias de electronegatividad asociadas a la existencia de átomos de Zr vecinos a los grupos silanoles Si-OH, generando así acidez de Brönsted [18]. En cuanto al catalizador MCMZr5-315, se comprueba que la intensidad de la banda a 1544  $\text{cm}^{-1}$  aumenta (Figura 5.5), corroborándose así el incremento de centros ácidos de tipo Brönsted cuando se trata el catalizador MCMZr5 con vapor de agua a alta temperatura.

La concentración de sitios ácidos de Lewis y de Brönsted se ha determinado integrando las correspondientes bandas de vibración a 1450 y 1550  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, y empleando como coeficientes de extinción molar  $I_L=1.11 \text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$  y  $I_B=0.73 \text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$  (Tabla 5.3) [19]. En todos los casos, después de desgasificar a 100 $^{\circ}\text{C}$ , la concentración de sitios ácidos de Brönsted es mayor, siendo el catalizador MCMZr5 el que posee una mayor proporción de este tipo de centros con respecto al total de centros ácidos. Por otra parte, se observa también que la concentración de centros ácidos de Brönsted aumenta

considerablemente cuando se trata el catalizador MCMZr5 con vapor de agua a 315 °C durante 4 horas, como se ha comentado previamente, incrementándose también la fortaleza de estos centros, ya que la mayoría de ellos se mantiene tras la desorción a 200 °C.

**Tabla 5.3. Concentración de centros ácidos de Lewis y Brönsted de los catalizadores MCMZrX tras la evacuación de piridina a diferentes temperaturas.**

Catalizador	T <sup>a</sup> <sub>evacuación</sub> (°C)	C <sub>BRÖNSTED</sub> (μmoles·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	C <sub>LEWIS</sub> (μmoles·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	C <sub>B</sub> /C <sub>B+</sub> C <sub>L</sub>
MCMZr10	100	107.1	88.4	0.54
	200	32	34.9	0.50
MCMZr5	100	36.3	9.2	0.80
	200	35.9	0	1.0
MCMZr4	100	68.5	51.9	0.57
	200	8.8	7.4	0.54
MCMZr5-315	100	107.8	50.3	0.68
	200	105.7	11.8	0.90

### 5.1.6. Actividad catalítica

El comportamiento catalítico de estos catalizadores mesoporosos de carácter ácido se ha evaluado en la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas. Previamente, se ha comprobado que en ausencia de catalizador, empleando sólo el diluyente carburo de silicio, la actividad catalítica en el rango de temperaturas estudiado (275-350 °C) es nula.

#### 5.1.6.1. *Influencia del contenido de circonio y evolución con el tiempo de reacción*

En primer lugar, se han comparado los resultados catalíticos de los catalizadores MCMZrX a 325 °C, tras 5 y 24 horas de reacción, obteniéndose



para todos los casos como principales productos detectados: acroleína, acetaldehído e hidroxiacetona. No obstante, se han observado otros compuestos minoritarios como acetona, etanol, metanol, alcohol alílico o propanalaldehído, los cuales se han incluido, junto con otros compuestos no identificados en el grupo de "Otros". Algunos productos no identificados se deben posiblemente a reacciones secundarias entre los propios productos o entre los productos y el glicerol, así como especies gaseosas tales como CO y CO<sub>2</sub>. A pesar de estos productos no identificados, el balance de carbono resultó, por lo general, por encima del 80%, excepto para el catalizador MCMZr4 [17, 20, 21].

Ninguno de los catalizadores alcanza una conversión completa tras 5 horas de reacción (Tabla 5.4), aunque se obtienen conversiones de glicerol en torno a un 90% con los catalizadores MCMZr5 y MCMZr4. Sin embargo, la conversión lograda con el catalizador MCMZr10 es de un 73%, comprobándose así que la conversión depende directamente de la acidez de los catalizadores, ya que este material es el que presenta menores valores de acidez total y densidad de centros ácidos determinada por DTP-NH<sub>3</sub> (Tabla 5.1) [22]. Tras 24 horas de reacción, todos los catalizadores se desactivan parcialmente, aunque esta desactivación es menos pronunciada para el catalizador MCMZr4, ya que la conversión es de un 73% tras 24 horas. Sin embargo, aunque este catalizador es el más activo y estable, presenta una menor selectividad a acroleína (14% tras 24 horas). El catalizador más selectivo a acroleína es MCMZr5, con un valor del 31%.

El análisis de los valores de selectividad (Tabla 5.4) refleja que los productos mayoritarios son acroleína y acetaldehído. En la bibliografía se ha propuesto que el acetaldehído proviene de la ruta de descomposición del 3-hidroxiopropanalaldehído (Esquema 5.1) [22-24].

**Tabla 5.4.** Conversión de glicerol y selectividad a los productos empleando los catalizadores MCMZrX a 325 °C

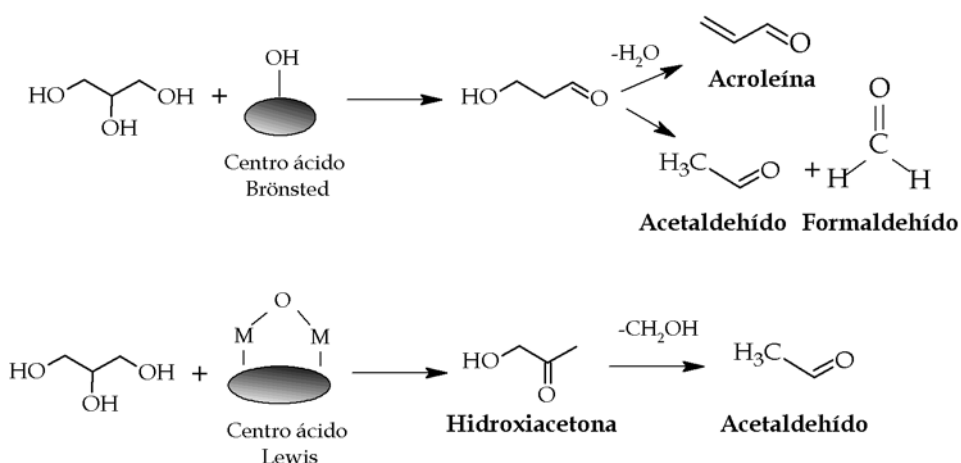
Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)			Y <sub>acroleína</sub> (%)	Balance C (%)
			Acroleína	Acetaldehído	Hidroxiacetona		
MCMZr10	5	73	24	28	30	8.3	93
	24	44	19	22	24	5.2	87
MCMZr5	5	89	26	29	21	0	79
	24	47	31	37	14	0	91
MCMZr5-315	5	97	40	33	13	0	86
	24	80	35	35	23	1.7	96
MCMZr4	5	92	15	19	13	3	57
	24	73	14	22	17	2.7	68
MCM-30ZrO <sub>2</sub>	5	51	81	9	11	0	100
	24	12	24	17	46	0	99

**Condiciones experimentales: 0.3 g. de catalizador diluido hasta 3 cm<sup>3</sup> con SiC, 0.05 ml·min<sup>-1</sup> de dis. Glicerol del 10% en agua, 30 ml·min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> y 5 h**

Por otro lado, se ha detectado también hidroxiacetona, sobre todo para el catalizador MCMZr10 con una selectividad hacia ella del 24% tras 24 horas de reacción. Por tanto, la selectividad a acroleína disminuyó en el siguiente orden: MCMZr5>MCMZr10>MCMZr4 y se observó la misma tendencia para el acetaldehído, que es el principal producto que se obtiene en estas condiciones. En cuanto a la selectividad a hidroxiacetona, su valor mínimo lo encontramos para el catalizador MCMZr5.

La distribución de productos para esta familia de catalizadores es bastante diferente a las que se han publicado en bibliografía. Así, Chai *et al.* [12, 25, 26] encontraron que un  $ZrO_2$  en estado másico presentaba una selectividad a acroleína baja, inferior al 10%, siendo la hidroxiacetona el principal producto obtenido a 315 °C, alimentando una disolución de glicerol del 36.2% en agua y un GHSV=400 h<sup>-1</sup>. Tao *et al.* [27] estudiaron óxidos mixtos de silicio y circonio en las mismas condiciones experimentales y obtuvieron tras 10 horas una selectividad a acroleína del 15% para el catalizador con un 20%  $ZrO_2$  y del 21% cuando el porcentaje de circonia se aumentó a un 75%. En este caso, nuevamente la hidroxiacetona era el principal producto de la reacción y la selectividad a acetaldehído resultó inferior al 5%. Stosic *et al.* [28] obtuvieron una conversión del 59% tras 90 minutos y selectividades a acroleína y a hidroxiacetona de un 5 y 25% respectivamente, empleando una circonia comercial y llevando a cabo la reacción a 280 °C con una disolución de glicerol del 30% en peso en agua y un GHSV=4400 h<sup>-1</sup>. Este material se considera un sólido ácido de tipo Lewis, por lo que en principio debe ser mayor su selectividad a hidroxiacetona. Por tanto, cabe destacar que la familia de catalizadores MCMZrX presenta buenos resultados catalíticos en comparación con los datos publicados en bibliografía para óxidos en estado másico u óxidos mixtos basados en  $ZrO_2$  [25, 27-29].

Como ya se ha comentado, se han propuesto principalmente dos mecanismos para explicar la formación de los distintos productos que se obtienen en la deshidratación de glicerol. Así, por una parte, los centros ácidos de Lewis activan el grupo OH terminal del glicerol y conducen a la formación de hidroxiacetona y, por otro lado, los centros ácidos de Brönsted promueven la protonación del grupo OH secundario, que conlleva la formación de acroleína (Esquema 5.1.) [12, 17, 30-33]. Se ha comprobado mediante el estudio de la adsorción de piridina por FTIR que esta familia de catalizadores MCMZrX presentan tanto centros ácidos de tipo Lewis como Brönsted, por lo que no puede descartarse ninguna de las rutas. Por otro lado, la mayor selectividad se obtiene a acetaldehído, pero la formación de este producto puede proceder vía reacción retroaldólica a partir del 3-hidroxiopropanal [12, 23] o vía hidroxiacetona [21, 22]; incluso Corma *et al* [33] han propuesto la formación de acetaldehído procedente de la descomposición de una inestable diona, que descompone rápidamente en CO y acetaldehído.



Esquema 5.1. Distribución de productos en función de los centros ácidos.

Los resultados de selectividad aquí presentados pueden relacionarse con los valores de acidez obtenidos mediante adsorción de piridina (Tabla 5.3). Así, la mayor selectividad a acroleína se alcanza para el catalizador MCMZr5, el cual es el que presenta una mayor relación de centros ácidos de Brönsted. De igual forma, el catalizador MCMZr10, que posee la mayor concentración de centros ácidos de Lewis, es el más selectivo a hidroxiacetona, lo cual se ajusta con lo publicado en bibliografía.

Estudios previos han propuesto que los centros ácidos de Lewis pueden transformarse en centros ácidos de Brönsted en presencia de vapor de agua [4, 5], por lo que teniendo en cuenta que los centros ácidos de tipo Brönsted proporcionan una mayor selectividad a acroleína, se ha sometido al catalizador MCMZr5 a un pretratamiento en un flujo de helio saturado con vapor de agua a 315 °C durante 4 horas (MCMZr5-315). Tras este pretratamiento, se incrementan considerablemente la concentración y fortaleza de los centros ácidos (Tabla 5.3 y Figura 5.5). Este tratamiento mejora la estabilidad del catalizador MCMZr5 frente a la desactivación, ya que la conversión de glicerol, tras 24 horas de reacción, se mantiene en un 80% frente al 47% del catalizador sin tratar. Además, el rendimiento a acroleína también se incrementa pasando de un 15% a un 28% cuando el catalizador se somete a dicho tratamiento (Tabla 5.4).

Finalmente, se ha comparado también el comportamiento del MCMZr5 con un catalizador con el mismo contenido en ZrO<sub>2</sub> (30% en peso) pero preparado mediante impregnación, MCM-30ZrO<sub>2</sub>. Este catalizador es más selectivo a acroleína en las primeras 5 horas de reacción (Tabla 5.4), pero esta selectividad disminuye transcurridas 24 horas; en cambio, se produce un aumento considerable de la selectividad a hidroxiacetona. Además, el catalizador MCM-30ZrO<sub>2</sub> es menos resistente a la desactivación, ya que los

valores de conversión disminuyen hasta un 12% tras 24 horas. Esto puede deberse a que las propiedades ácidas de este catalizador no son las más adecuadas para esta reacción (Tabla 5.1). Por lo tanto, la incorporación del circonio a la estructura sílicea mejora las propiedades ácidas de estos materiales y, en consecuencia, se obtiene mejor rendimiento catalítico que cuando el  $ZrO_2$  se dispersa sobre la sílice mesoporosa.

#### 5.1.6.2. Influencia de la temperatura de reacción

Por otro lado, se ha evaluado el efecto que ejerce la temperatura de reacción en el comportamiento catalítico del catalizador MCMZr5 tras 5 horas. La conversión de glicerol aumenta considerablemente cuando se incrementa la temperatura de reacción desde 275 a 350 °C (Figura 5.6). Además, el rendimiento a acroleína aumenta ligeramente con la temperatura de reacción, alcanzándose un valor del 26% a 325 °C.

Cabe destacar que la selectividad a *Otros* disminuye fuertemente con la temperatura de reacción. Corma *et al.* [33] observaron este mismo efecto, ya que encontraron que los depósitos de coque en los catalizadores aumentaban cuando se reducía la temperatura de reacción desde 350 hasta 290 °C, desfavoreciendo la formación de subproductos y manteniéndose prácticamente constante la producción de acroleína en el rango de temperaturas estudiado.

Por otro lado, la selectividad a acetaldehído aumenta con la temperatura de reacción (Figura 5.6), alcanzando su valor máximo a 350 °C, como ya observaron Kim *et al.* [14] empleando H-zeolitas como catalizadores. Haider *et al.* [34] consideran que la formación de acetaldehído a temperaturas superiores a 290 °C se produce vía fragmentación retroaldólica del 3-hidroxiopropanal. Al mismo tiempo que la selectividad a acetaldehído aumenta

a 350 °C, la selectividad a hidroxiacetona disminuye y se mantiene la selectividad a acroleína. Lauriol-Garbey *et al.* [21] observaron este mismo comportamiento y propusieron que la hidroxiacetona puede convertirse a acetaldehído y acetona en los centros ácidos.

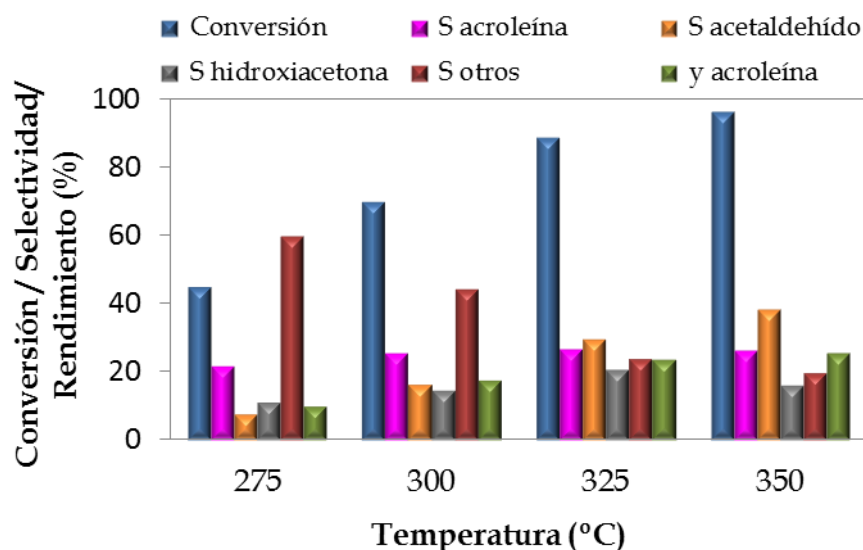


Figura 5.6. Conversión, selectividad a distintos productos y rendimiento a acroleína en función de la temperatura de reacción en presencia del catalizador MCMZr5 ( $m_{\text{cat}} = 0.3 \text{ g}$ ,  $F_{\text{Gly}} = 0.05 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (10% de glicerol en agua),  $F_{\text{N}_2} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $t=5 \text{ h}$ )

### 5.1.6.3. Caracterización de los catalizadores MCMZrX tras la reacción

Teniendo en cuenta que la desactivación de los catalizadores es una importante desventaja en la reacción de deshidratación de glicerol, se han caracterizado los catalizadores MCMZrX usados en dicha reacción para conocer la naturaleza de las especies adsorbidas sobre los mismos, que pueden ser responsables de su desactivación. Una vez finalizada la reacción y previo a su caracterización, los catalizadores se secaron dentro del propio reactor en

presencia del mismo gas portador, N<sub>2</sub>, a la temperatura de reacción. Los catalizadores usados presentan un color oscuro que hace intuir que presentan una gran cantidad de depósitos carbonosos. Los parámetros texturales se ven muy afectados, ya que se produce una disminución drástica en los valores de superficie específica y volumen de poros en los catalizadores usados (Tabla 5.5), en comparación con las propiedades texturales de los catalizadores frescos (Tabla 5.1). Este efecto es más acusado para el catalizador MCMZr10, lo cual se debe posiblemente a que presentaba menores valores de volumen y diámetro de poros y posiblemente los depósitos carbonosos se encuentren bloqueando el acceso a los sitios ácidos localizados en su estructura porosa.

**Tabla 5.5. Caracterización de los catalizadores MCMZrX usados (RMCMZrX).**

Catalizador (usado 24h)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (nm)	Pérdida de peso (%) <sup>a</sup>	Análisis CHN		
					%C	%H	H/C
RMCMZr10	194	0.44	6.4	13.4	0.90	1.71	1.90
RMCMZr5	251	0.28	3.5	11.4	0.64	1.31	2.05
RMCMZr4	389	0.61	5.3	16.3	0.83	1.32	1.58

<sup>a</sup> Obtenido de los resultados del análisis termogravimétrico

El catalizador MCMZr4, que era el más ácido, es el que presenta un mayor contenido en especies adsorbidas según el análisis TG. Asimismo, las relaciones H/C son bajas, lo que demuestra que los depósitos carbonosos son deficientes en hidrógeno (Tabla 5.5), posiblemente debido a la formación de especies altamente condensadas, como moléculas aromáticas que pueden provenir de reacciones consecutivas del glicerol, así como de reacciones secundarias entre los propios productos [22].

La estabilidad térmica de los depósitos carbonosos se ha estudiado mediante ATD y EGA-MS. Por un lado, en las curvas ATD de los catalizadores



usados se aprecian dos picos exotérmicos solapados que se extienden entre 150-700 °C (Figura 5.7).

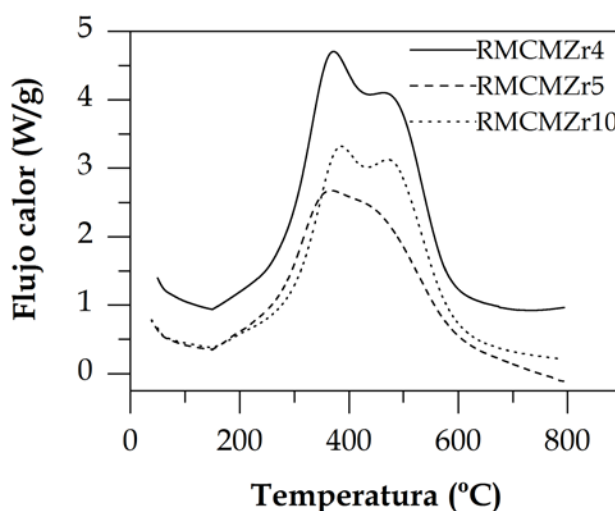


Figura 5.7. Curvas ATD de los catalizadores MCMZrX usados (RMCMZrX)

La forma de estas curvas ATD demuestran la presencia de diferentes tipos de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador. El primer pico es más intenso para todos los catalizadores y puede deberse tanto a los depósitos carbonosos fácilmente oxidables [31], como moléculas alifáticas [4]. Por otro lado, el segundo pico se distingue de forma más clara para los catalizadores MCMZr10 y MCMZr4, pero para el MCMZr5 sólo se percibe como un hombro del pico principal y se encuentra a menor temperatura que para los otros dos catalizadores. Este pico a mayor temperatura puede asociarse a depósitos carbonosos más difíciles de quemar, normalmente moléculas poliaromáticas [4]. El catalizador MCMZr4 es el que emite una mayor cantidad de calor al quemar los depósitos carbonosos (Figura 5.7), por lo que es el catalizador que presenta mayor cantidad de estos depósitos sobre su superficie, como ya se observó en la pérdida de peso obtenida mediante el análisis termogravimétrico (Tabla 5.5). Además, este catalizador presenta una

mayor acidez total medida por DTP-NH<sub>3</sub>, por lo que esta puede ser la razón de que se forme una mayor cantidad de estos depósitos.

Por otra parte, se ha realizado también el análisis EGA-MS de los catalizadores usados en flujo de oxígeno (5% en He), desde 25 hasta 800 °C, registrando tanto el O<sub>2</sub> que se consume como la cantidad de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> producida en la combustión de los depósitos carbonosos presentes en los catalizadores MCMZrX usados en la reacción a 325 °C. Puede apreciarse para todos los catalizadores un pico a baja temperatura para la curva del H<sub>2</sub>O que no se corresponde con ninguna emisión de CO<sub>2</sub> a esa temperatura (Figura 5.8), por lo que se relaciona con el agua fisisorbida sobre la superficie del catalizador que no se ha evacuado durante el tratamiento de secado realizado tras la reacción. Para el catalizador MCMZr5, la curva del agua en el rango 200-700 °C presenta dos picos centrados en 376 y 411 °C y un hombro a 520 °C. Estos picos se encuentran asociados a la combustión de los depósitos carbonosos, ya que coinciden con la liberación de CO<sub>2</sub>. Por otro lado, la curva del CO<sub>2</sub> formado para el catalizador MCMZr5 es prácticamente simétrica en el rango de temperaturas 200-700 °C. Este hecho, junto con la intensidad de las señales de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, puede indicar la presencia de especies carbonosas altamente hidrogenadas, las cuales serían de naturaleza alifática. Esto es coherente con los resultados obtenidos mediante ATD-TG, en los que se comprobó que los depósitos carbonosos presentes en este catalizador eran menos resistentes a la combustión.

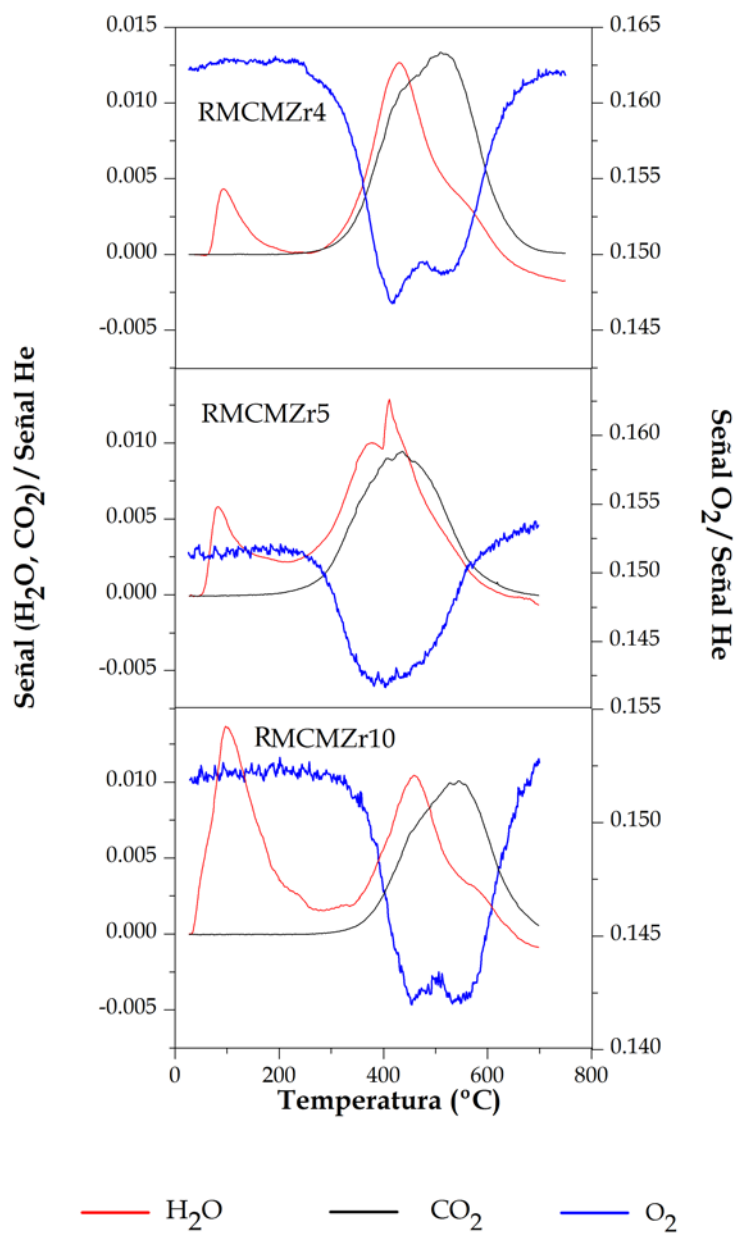


Figura 5.8. Análisis EGA-MS de los catalizadores MCMZrX usados

Sin embargo, la composición del coque presente en los catalizadores MCMZr10 y MCMZr4 parece que posee distinta naturaleza. Por un lado, la curva correspondiente a la emisión de agua, además del pico correspondiente al agua fisisorbida, presenta una banda entre 250-700 °C con un máximo a 430 °C y un hombro a 560 °C. Este pico máximo a 430 °C va acompañado de un pico de emisión de CO<sub>2</sub> de intensidad similar y se corresponde, como en el caso del catalizador MCMZr5, con especies de carbono alifáticas. Sin embargo, el hombro que se aprecia a 560 °C va acompañado de una emisión de CO<sub>2</sub> más intensa, lo cual indica que se trata de especies carbonosas más deficientes en hidrógeno, por lo que puede tratarse de hidrocarburos insaturados más resistentes a la combustión.

En conclusión, puede deducirse tanto del análisis ATD como del EGA-MS que existen más especies de naturaleza alifática adsorbidas sobre el catalizador MCMZr5 que en los otros dos materiales, que presentan un mayor contenido de especies insaturadas.

### 5.1.7. Conclusiones

- o Los catalizadores basados en sílice mesoporosa dopada con distintas cantidades de circonio presentan centros ácidos, principalmente de tipo Lewis asociados a especies Zr(IV) deficientemente coordinadas presentes sobre las paredes de la estructura silícea.
- o Los catalizadores MCMZrX son activos en la deshidratación de glicerol para la obtención de acroleína en fase gas y la conversión de glicerol aumenta con el contenido en circonio, alcanzándose valores superiores al 90% para el catalizador MCMZr4 tras 5 horas a 325 °C.

o Aunque el rendimiento a acroleína ha resultado ser menor del 23% para todos los catalizadores, se consigue mejorar hasta un 38% tratando el catalizador MCMZr5 con una corriente de helio saturada en vapor de agua, generando así centros ácidos de Brønsted y mejorando la estabilidad del catalizador.

o Todos los catalizadores se desactivan cuando se incrementa el tiempo de reacción, siendo esta desactivación más acusada cuando el óxido de circonio se incorpora mediante impregnación a la sílice mesoporosa MCM-41.

## **5.2. Catalizadores basados en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre una sílice mesoporosa tipo SBA-15 dopada con circonio**

La bibliografía sobre materiales mesoporosos contiene muchos ejemplos que confirman la mayor estabilidad térmica e hidrotérmica de la sílice tipo SBA-15 en comparación con la MCM-41 [35]. Estas evidencias experimentales han conducido al empleo de una sílice mesoporosa tipo SBA-15 dopada con circonio (relación molar Si/Zr =5), como soporte de una fase activa con excelente estabilidad y propiedades ácidas, como es el óxido de niobio, y a la evaluación de su actividad catalítica en la deshidratación de glicerol. Los catalizadores conteniendo diferentes porcentajes en peso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1-12%) se han nombrado como SBAZr- $\gamma$ Nb, donde  $\gamma$  hace referencia al contenido en peso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Posteriormente, el catalizador SBAZr-8Nb ha sido sometido a un tratamiento con ácido fosfórico con una relación molar Nb/P de 0.2. Este catalizador se ha sintetizado empleando dos rutas distintas, en función de que la calcinación de los precursores se realiza en una o en dos etapas, como se

describió en la Sección 3.2.4 del capítulo *Experimental*, obteniéndose los catalizadores “8NbP-1c” y “8NbP-2c” respectivamente, donde “1c” y “2c” indica el número de etapas de calcinación empleadas.

### 5.2.1. Difracción de rayos X

Todos los catalizadores de óxido de niobio soportado sobre SBA-15 dopada con circonio conservan la estructura mesoporosa del soporte tras la incorporación del oxalato de niobio y posterior calcinación para su transformación en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 5.9 (A)). Se observa en los correspondientes difractogramas una señal de difracción ancha e intensa centrado a  $2\theta = 2.15^\circ$ , característica de los materiales mesoporosos, que corresponde a la reflexión  $d_{100} = 1.89$  nm.

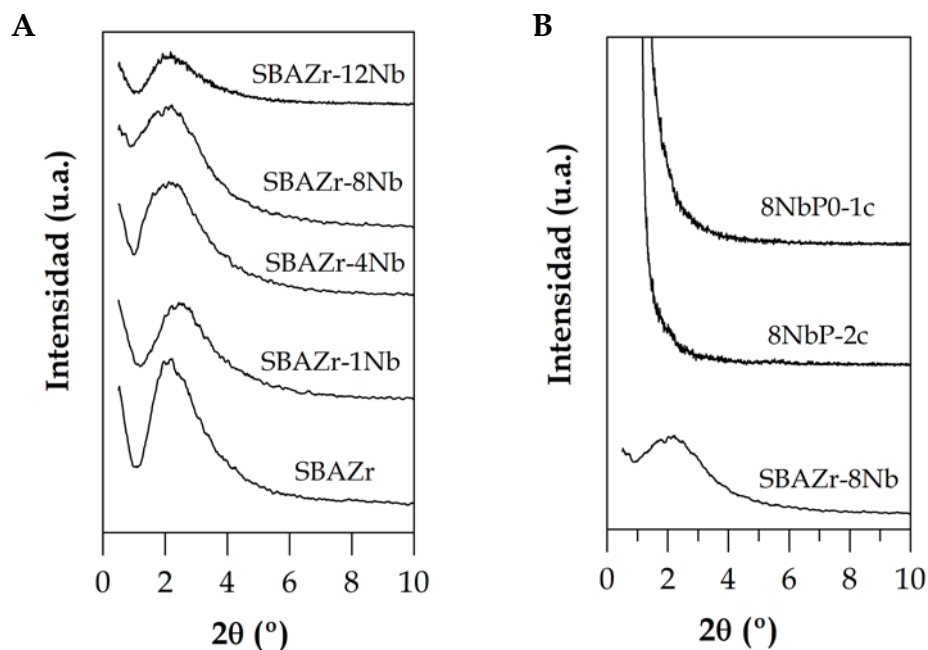


Figura 5.9. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores (A) SBAZr-yNb y (B) 8NbP-zc

Sin embargo, cuando se trata el catalizador SBAZr-8Nb con ácido fosfórico, esta señal a bajo ángulo desaparece (Figura 5.9 (B)), lo que indicaría que el orden estructural se ve afectado por este tratamiento. Wu *et al.* [32], sintetizaron una sílice mesoporosa tipo SBA-15 tratada con ácido fosfórico, y observaron una disminución en la intensidad de los picos de difracción característicos del SBA-15. Estos autores concluyeron que la estructura mesoporosa era menos ordenada cuando se trataba la sílice con ácido fosfórico. Esta disminución es más drástica para los catalizadores 8NbP-zc, lo que puede deberse a la presencia conjunta de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que podrían reaccionar para formar fosfato de niobilo.

Por otra parte, en la región de alto ángulo de los difractogramas (Figura 5.10) no se ha detectado la presencia de fases cristalinas, ni para los catalizadores SBAZr-yNb ni para los 8NbP-zc.

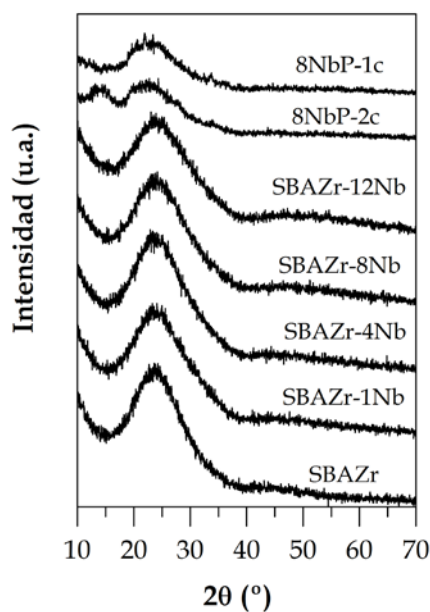


Figura 5.10. Difractogramas de rayos X a alto ángulo de los catalizadores SBAZr-yNb y 8NbP-zc

Por tanto, las especies presentes en el catalizador son amorfas o se trata de partículas muy pequeñas y bien dispersas sobre su superficie. Algunos autores han afirmado que se requiere un mayor contenido en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y/o mayor temperatura de calcinación para detectar la presencia de fases cristalinas de óxido de niobio mediante DRX [36, 37]. Tampoco se detectan fases de tipo  $\text{NbOPO}_4$ , que Lee *et al.* [38] encontraron a partir de un 30% en peso de ácido fosfórico, a pesar de que el contenido incorporado de ácido fosfórico en nuestros catalizadores se encuentra próximo a ese porcentaje.

### 5.2.2. Adsorción-desorción de $\text{N}_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  confirman la naturaleza mesoporosa de estos catalizadores, ya que todas las isothermas son de tipo IV según la clasificación de la IUPAC (Figura 5.11).

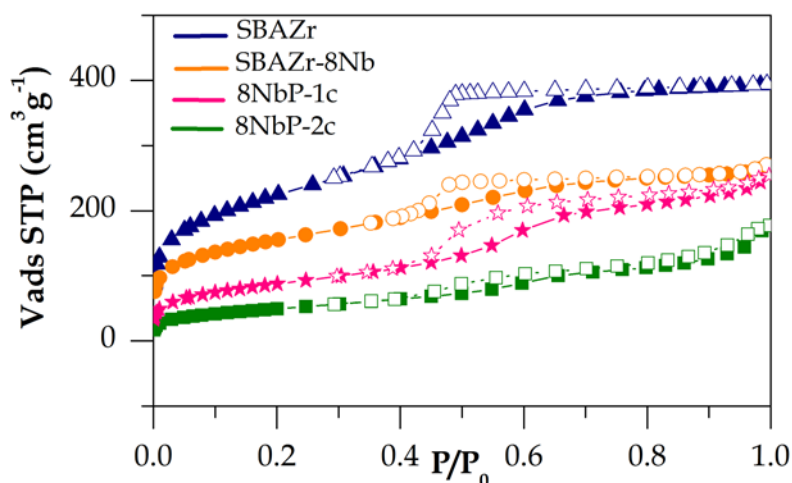
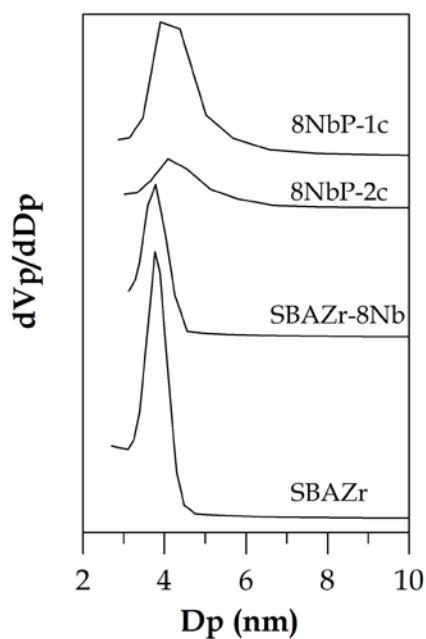


Figura 5.11. Isothermas de adsorción (línea continua) - desorción (línea discontinua) de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  de los catalizadores SBAZr, SBAZr-8Nb y 8NbP-zc.



Para la familia de catalizadores soportados con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , su forma es independiente del contenido en óxido de niobio, por lo que sólo se representa en la Figura 5.11 la del catalizador SBAZr-8Nb. Después del tratamiento con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , las isotermas reflejan que se preserva parte de la estructura mesoporosa, como ya observaron otros autores que trataron una sílice mesoporosa tipo SBA-15 con ácido fosfórico [36, 37].

Los ciclos de histéresis son de tipo H2, asociados a la existencia de canales cilíndricos de tamaño y forma no uniformes [38], y se cierran en torno a una presión relativa  $P/P_0 = 0.42$ , característica del  $\text{N}_2$  como adsorbato [39]. Las distribuciones de tamaño de poros se encuentran centradas dentro del rango de los mesoporos (Figura 5.12), y se ensanchan después del tratamiento con ácido fosfórico, ya que, como se infiere de los correspondientes difractogramas, la estructura mesoporosa se ve afectada.



**Figura 5.12.** Distribución de tamaño de poros de los catalizadores SBAZr, SBAZr-8Nb y 8NbP-zc.

Por otra parte, la incorporación del óxido de niobio provoca una disminución en el área BET, que es mayor para contenidos crecientes en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Tabla 5.6). No obstante, esta disminución no es demasiado drástica, por lo que no se produce necesariamente una destrucción parcial de la estructura, sino que puede atribuirse al incremento de la densidad de los materiales tras la incorporación del óxido de niobio dentro de los canales. Asimismo, el volumen de poros disminuye también para los catalizadores SBAZr-yNb con respecto al soporte (Tabla 5.6), pero no existen grandes variaciones entre los catalizadores. El diámetro medio de poros se incrementa con la incorporación de óxido de niobio, lo que podría explicarse por el taponamiento de los microporos existentes en este soporte SBAZr, lo que se traduce en un aumento de los valores medios.

**Tabla 5.6. Propiedades texturales de los catalizadores SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc.**

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (nm)
SBAZr	812	0.61	3.3
SBAZr-1Nb	656	0.43	3.1
SBAZr-4Nb	578	0.39	4.2
SBAZr-8Nb	556	0.42	4.2
SBAZr-12Nb	496	0.39	4.2
8NbP-2c	179	0.27	6.3
8NbP-1c	316	0.39	4.6

En lo que respecta a los materiales tratados con ácido fosfórico, puede apreciarse que se produce de nuevo una reducción del área BET (Tabla 5.6), de acuerdo con lo observado previamente por El Mourabit *et al.* [39] y González *et al.* [40] al tratar un SBA-15 con ácido fosfórico. Esta disminución es más

drástica para el catalizador que se calcina en dos etapas, 8NbP-2c. Por tanto, la metodología seguida para la incorporación tanto del niobio como del ácido fosfórico afecta a las propiedades texturales de los catalizadores resultantes.

### 5.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La caracterización superficial de estos catalizadores se ha realizado mediante la técnica de XPS, analizando las regiones correspondientes al O 1s, Si 2p, Zr 3d, Nb 3d y P 2p. El pico fotoelectrónico correspondiente al O 1s es asimétrico y se aprecian dos contribuciones distintas (Figura 5.13): 530.6-531 eV y 532.7-532.9 eV. Esta última banda es más intensa, y aparece a valores de energía de ligadura típicos del O 1s en la sílice (533 eV) [10, 41-43]. La intensidad de la contribución a menores valores de energía crece con el contenido en óxido de niobio, aunque no se observa una correlación clara entre la carga de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y la intensidad de esa banda. Esta banda difiere entre 0.7-1.1 eV del valor característico de la señal O 1s en el ZrO<sub>2</sub> puro que se sitúa entre 529.9-530.2 eV [41, 42, 44]. Según Pietre *et al.* [45], en el ácido nióbico pueden distinguirse dos contribuciones distintas para el pico fotoelectrónico O 1s, una a 532.3 eV y otra a 530.4 eV, que corresponden al oxígeno del enlace Nb=O y al oxígeno del enlace Nb-O-H respectivamente [41, 43, 45]. Cabe destacar que la banda correspondiente al oxígeno del enlace Nb=O caería dentro de la región del oxígeno correspondiente a la sílice y, por tanto, no es posible identificarla. Lo mismo sucede con la banda característica del grupo fosfato que aparecería a 532.0 eV [46]. Sin embargo, en lo que respecta al oxígeno del grupo hidroxilo unido al Nb, aunque se registra en la misma región que la banda asignada al oxígeno del enlace Si-O-Zr, el aumento observado en la intensidad de esta banda podría deberse a la presencia de estas especies Nb-O-H sobre la superficie del catalizador. La contribución de la banda ubicada a 530.6-531 eV

es aún mayor cuando se realiza el tratamiento con ácido fosfórico, indicando la presencia de oxígeno en grupos hidroxilo en estos materiales (Tabla 5.7).

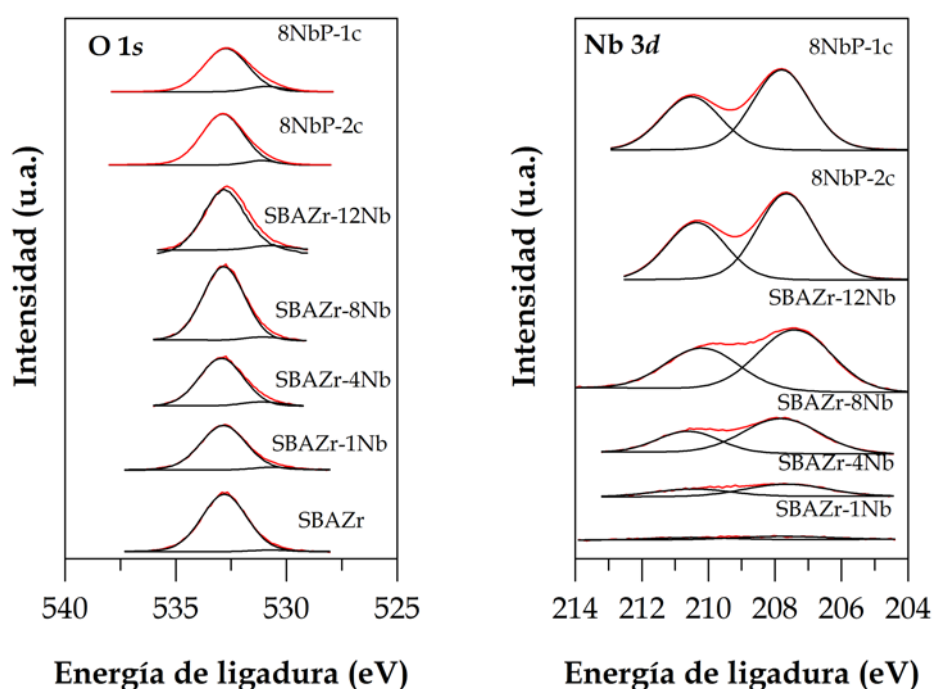


Figura 5.13. Espectros de XPS en las regiones O 1s y Nb 3d de los catalizadores SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc.

La señal del Zr 3d (espectros no incluidos) consiste en una banda centrada en 183.2 eV, una energía de ligadura entre 0.9-1.0 eV superior a la publicada para ZrO<sub>2</sub> puro [41, 42, 44]. Este hecho parece poner de manifiesto dos hechos: por un lado, que la existencia de nanodominios de óxidos de circonio en el soporte son poco probables o se encuentran muy dispersos, ya que tampoco se han detectado por DRX, y por otra parte, que este aumento en el valor de energía de ligadura del Zr puede deberse a la mayor electronegatividad del Si al que se une mediante enlaces Si-O-Zr, lo que hace

disminuir la densidad electrónica del Zr y hace que sus enlaces sean más iónicos. Así, se corroboraría la incorporación de circonio a la estructura silícea del soporte, como ya se ha publicado en la bibliografía [42, 44].

Por último, los valores de energía de ligadura del Si 2*p*, tanto para el soporte como los catalizadores, se encuentran en torno a 103.3 eV (Tabla 5.7), y son característicos de la sílice.

**Tabla 5.7. Energías de ligadura de los catalizadores SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc.**

Catalizador	O 1s (eV)	Si 2 <i>p</i> <sub>3/2</sub> (eV)	Zr 3 <i>d</i> <sub>5/2</sub> (eV)	Nb 3 <i>d</i> <sub>5/2</sub> (eV)	P 2 <i>p</i> <sub>3/2</sub> (eV)
SBAZr	530.7 (2.3%) 532.8 (97.7%)	103.3	183.2	—	—
SBAZr-1Nb	530.6 (4.7%) 532.9 (95.3%)	103.4	182.8	207.8	—
SBAZr-4Nb	531.1 (6.8%) 532.9 (93.1%)	103.4	183.2	207.7	—
SBAZr-8Nb	531.0 (4.4%) 532.8 (95.6%)	103.3	183.0	207.8	—
SBAZr-12Nb	530.8 (5.5%) 532.8 (94.5%)	103.3	182.9	207.4	—
8NbP-2c	531.1 (6.3%) 532.7 (93.7%)	103.3	183.0	207.6	134.0
8NbP-1c	530.9 (9.5%) 532.8 (90.5%)	103.3	183.0	207.8	133.8

En la región del Nb 3*d* (Figura 5.13) se observan las dos componentes del doblete, 3*d*<sub>5/2</sub> y 3*d*<sub>3/2</sub>, situados a 207.8 y 210.6 eV respectivamente, siendo estos valores característicos del Nb(V) [47, 48]. Estos valores de energía de ligadura apenas varían, independientemente del contenido de óxido de niobio que se ha incorporado al catalizador. Sin embargo, el doblete no se distingue claramente para contenidos en óxido de niobio inferior al 8% en peso, lo cual ya ha sido comprobado por Dragone *et al.* [49], quienes observaron un ensanchamiento de la banda que hacía indistinguible el doblete correspondiente al Nb(V) a medida que la relación molar Nb/Si disminuye.

Esto parece indicar que se obtiene una alta dispersión del Nb sobre el soporte. Por otro lado, no se observa el doblete en torno a 208.6 y 211.3 eV, que son valores típicos del  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  en el NbOPO<sub>4</sub> [46].

Finalmente, los valores de energía de ligadura obtenidos para la región P  $2p_{3/2}$  (133.8-134.0 eV) de los catalizadores tratados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, son ligeramente inferiores que los encontrados por Pereira *et al* [46] para el NbOPO<sub>4</sub> (134.3 eV).

La relación atómica Si/Zr superficial del soporte es bastante mayor que la másica, presentando un empobrecimiento superficial en circonio (Tabla 5.8), lo cual puede deberse a la diferente velocidad de hidrólisis y condensación de los dos alcóxidos precursores, que provoca una reducción del circonio superficial, como se ha comentado previamente. Este mismo hecho fue observado por Bosman *et al.* [42] en la formación de óxidos mixtos SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> para un contenido inferior al 75% en ZrO<sub>2</sub>, y por Jones *et al.* [8] para una sílice mesoporosa MCM-41 dopada con circonio. También es interesante destacar que esta relación Si/Zr superficial aumenta para contenidos superiores al 8% en peso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Esto nos podría indicar que el niobio se deposita predominantemente sobre el circonio dejando una menor cantidad de circonio detectable por XPS. Además, tras el tratamiento con ácido fosfórico, se observa una disminución de la relación atómica superficial Si/Zr, para ambos catalizadores. Este hecho estaría indicando que una fracción del circonio incorporado en la estructura mesoporosa se extrae por este tratamiento. Por otra parte, si se comparan las relaciones atómicas Nb/(Si+Zr) superficiales de los catalizadores SBAZr-yNb con las teóricas empleadas en su síntesis (Tabla 5.8), los valores superficiales son inferiores, por lo que una fracción importante del Nb debe encontrarse principalmente en el interior del entramado poroso

del soporte, no detectable mediante XPS. Por tanto, a partir de los datos de XPS se puede afirmar que mediante el proceso de impregnación del soporte se han preparado catalizadores de Nb altamente dispersos.

Por otra parte, la relación atómica superficial Nb/(Si+Zr) del catalizador SBAZr-8Nb tratado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, y calcinado en una o dos etapas, se aproxima al valor teórico, llegando incluso a superarlo para el catalizador 8NbP-1c (Tabla 5.8). Por tanto, es posible pensar en la extracción de niobio desde el interior de los poros hacia la superficie externa por interacción con el ácido fosfórico. La relación atómica Nb/P superficial es inferior a la teórica para los dos catalizadores que se han tratado con ácido fosfórico, lo que corrobora la extracción de una fracción del niobio que se encontrará como óxido de niobio fosfatado sobre la superficie externa. Cuando la calcinación se realiza en una única etapa, la relación atómica Nb/P superficial es próxima a la teórica (0.2). Además, es probable que la presencia de fósforo también provoque una extracción parcial del circonio que se encuentra en el interior de la estructura porosa, como ya observaron Cecilia *et al.* [50].

**Tabla 5.8. Relaciones atómicas de los catalizadores SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc.**

Catalizador	Si/Zr <sub>XPS</sub>	Nb/(Si+Zr) <sub>XPS</sub>	Nb/(Si+Zr) <sub>teórico</sub>	Nb/P <sub>XPS</sub>
SBAZr	36.05	—	—	—
SBAZr-1Nb	24.29	0.004	0.005	—
SBAZr-4Nb	35.20	0.013	0.022	—
SBAZr-8Nb	58.67	0.023	0.046	—
SBAZr-12Nb	76.34	0.043	0.072	—
8NbP-2c	27.94	0.033	0.046	0.141
8NbP-1c	19.86	0.048	0.046	0.186

### 5.2.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Estos catalizadores también se han estudiado mediante la espectroscopía infrarroja. Los espectros FTIR de todos los catalizadores presentan las vibraciones características del esqueleto silíceo (Figura 5.14), que comprenden los modos de vibración asociados a las tensiones asimétricas del enlace Si-O-Si a  $1055\text{ cm}^{-1}$ , con un hombro a  $1130\text{ cm}^{-1}$  [42, 51, 52]. Esta banda aparece a una menor longitud de onda que la correspondiente al  $\text{SiO}_2$ , que suele encontrarse en torno a  $1100\text{ cm}^{-1}$  [53], lo que puede explicarse por la modificación del enlace Si-O-Si por la presencia de Zr en su vecindad o la formación de enlaces Si-O-Zr.

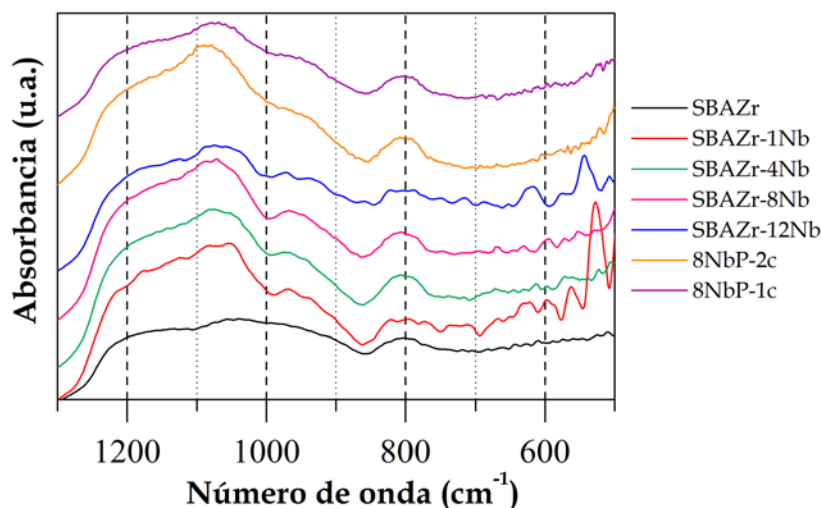


Figura 5.14. Espectros FTIR de los catalizadores SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc en la región  $1300\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ .

Además, a  $950\text{ cm}^{-1}$  aparece un hombro que correspondería a la vibración de tensión del enlace Si-O [53, 54], aunque también se asocia a la banda de tensión Si-OH [52]. La tensión simétrica del enlace Si-O-Si aparece como una banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  y está presente en los espectros de todos los



catalizadores (Figura 5.14) [51, 54, 55]. La ausencia de las bandas debidas a los enlaces Zr-O-Zr a  $735\text{ cm}^{-1}$  [53], parece corroborar nuevamente la ausencia de partículas de  $\text{ZrO}_2$  segregadas.

Aunque las bandas debidas al soporte son intensas y podrían ocultar las bandas asociadas a especies de niobio, se observan algunas diferencias espectrales destacables respecto al soporte. Así, por ejemplo, la banda a  $1055\text{ cm}^{-1}$  y el hombro a  $950\text{ cm}^{-1}$  aumentan su intensidad cuando se incorpora el óxido de niobio. Cuando se incrementa el contenido de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hasta un 12% en peso, el hombro se transforma en dos bandas anchas a  $930\text{ cm}^{-1}$  y  $970\text{ cm}^{-1}$ , que se pueden asignar a las tensiones de vibración de especies Nb=O terminales [56-58] y de enlaces Si-O-Nb [51, 52, 54], respectivamente. Por otra parte, para cargas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  superiores al 8%, aparece una banda débil a  $750\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la tensión de vibración del enlace Nb-O-Nb [58]. La presencia de esta banda puede indicar el desarrollo de pequeños dominios de óxido de niobio que no se han detectado mediante DRX, bien porque sean muy pequeños o bien por su carácter amorfo. Finalmente, la banda cercana a  $930\text{ cm}^{-1}$ , junto con la banda que aparece en torno a  $600\text{--}620\text{ cm}^{-1}$ , se han asociado a la presencia de especies condensadas de octaedros  $\text{NbO}_6$  distorsionados [36, 54, 57]. En cuanto a los catalizadores tratados con ácido fosfórico, 8NbP-zc, presentan las mismas bandas que los materiales que no se han sometido a este tratamiento. Aunque Armaroli *et al.* [57] observaron una banda ancha localizada a  $1040\text{ cm}^{-1}$  debida a la tensión asimétrica O=P=O de especies fosfatos o polifosfatos, en los espectros de nuestros catalizadores no se distingue esta banda, ya que aparece enmascarada por las bandas de absorción asociadas al esqueleto silíceo.

La interacción entre las especies de niobio con la superficie del catalizador se puede elucidar también mediante espectroscopía FTIR, estudiando la región comprendida entre  $4000$  y  $2500\text{ cm}^{-1}$ , en la que aparecen

las vibraciones de tensión de los hidroxilos superficiales. Así, el soporte presenta una banda a  $3745\text{ cm}^{-1}$  debida a los grupos silanoles aislados (Figura 5.15), y otra muy ancha que se extiende hasta  $2800\text{ cm}^{-1}$  debida a las tensiones O-H implicadas en enlaces de hidrógeno con moléculas de agua de hidratación [54].

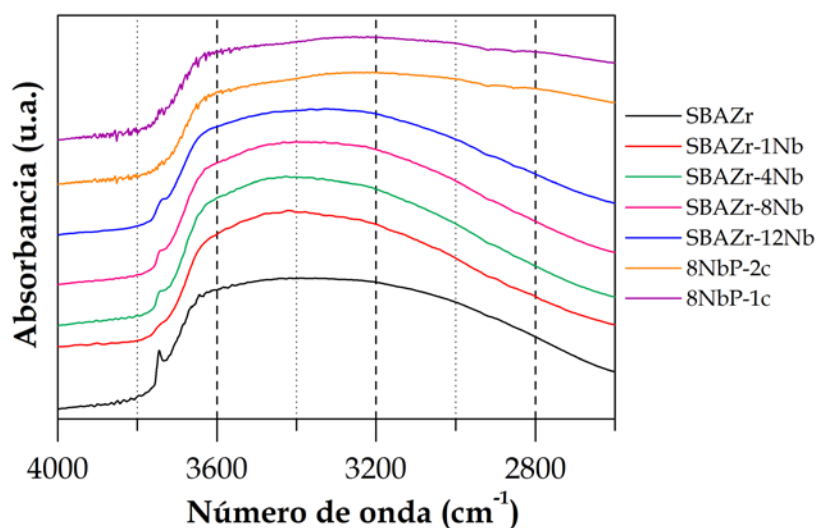


Figura 5.15. Espectros FTIR de los catalizadores SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc en la región  $4000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ .

No obstante, el aspecto de los espectros cuando se incorpora óxido de niobio al soporte es el mismo, pero se produce una disminución en la intensidad de la banda a  $3745\text{ cm}^{-1}$ . Esto parece indicar que no todos los grupos silanoles libres han reaccionado con las especies de niobio. Sin embargo, esta banda correspondiente a los grupos silanoles libres, desaparece cuando se incorpora ácido fosfórico a los catalizadores, por lo que es probable que exista una condensación de los grupos silanoles con los grupos fosfatos.

### 5.2.5. Espectroscopía Raman

Se han realizado los espectros Raman de los catalizadores, aunque el catalizador 8NbP-2c no mostró señales apreciables en las condiciones de análisis. Los catalizadores SBAZr-yNb exhiben bandas muy débiles (Figura 5.16), aunque algunas de ellas pueden distinguirse y asociarse a determinadas fases. Por un lado, se observan dos bandas situadas a 607 y 490  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones del enlace Si-O-Si [59, 60], por lo que se trata de señales que corresponden al soporte, SBAZr, y por eso se observan en los espectros de todos los materiales, incluido el catalizador tratado con ácido fosfórico. Sin embargo, no se aprecian señales atribuibles al circonio para los catalizadores dopados con óxido de niobio, por lo que se confirma nuevamente que no existen partículas de  $\text{ZrO}_2$  segregadas, como ya se ha verificado previamente por DRX o espectroscopía FTIR y XPS. Únicamente, para el catalizador 8NbP-1c, se detecta una banda entre 200-300  $\text{cm}^{-1}$  que Lauriol-Garbay *et al.* [61] relacionaron con el enlace O-Zr-O. Sin embargo, en esa región aparece también una banda que se asocia a la presencia de nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [62], las cuales parecen más probables por los resultados obtenidos por XPS, por lo que es posible que el tratamiento con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y la calcinación en una etapa causen que parte del niobio se encuentre en la superficie externa del catalizador.

Además, los catalizadores SBAZr-yNb muestran dos bandas centradas en 975 y 800  $\text{cm}^{-1}$ , que Jehng *et al.* [63] asociaron a estructuras octaédricas  $\text{NbO}_6$  altamente distorsionadas, que a su vez se relacionan con los centros ácidos de tipo Lewis. Por tanto, se verifica que la incorporación de óxido de niobio a la sílice mesoporosa dopada con circonio, SBAZr, genera centros ácidos de tipo Lewis sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, no parecen detectarse, en ninguno de los casos, bandas en la región 500-750  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a

estructuras octaédricas  $\text{NbO}_6$  ligeramente distorsionadas y relacionadas con centros ácidos de tipo Brönsted [63].

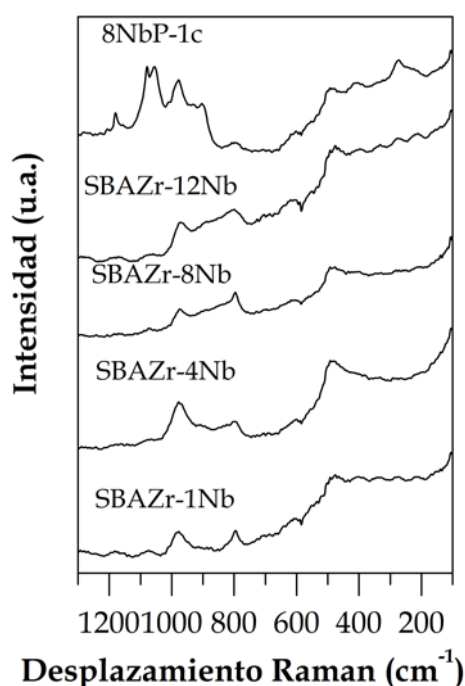


Figura 5.16. Espectros Raman de los catalizadores SBAZr-yNb y 8NbP-1c.

Cabe destacar que el tratamiento con ácido fosfórico modifica considerablemente el aspecto del espectro Raman en comparación con el catalizador sin tratar. Además de las bandas correspondientes al soporte que ya se han comentado, para el catalizador 8NbP-1c, se aprecia una banda a  $980\text{ cm}^{-1}$  que McConnell *et al.* [64] encontraron para el  $\text{NbOPO}_4$ . Estos autores identificaron también una banda a  $1016\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a grupos  $\text{PO}_4$ , que se aprecia ligeramente en la Figura 5.17 como un hombro de la banda a  $980\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda también se ha encontrado para catalizadores basados en ácido níobico tratados con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [65]. Asimismo, pueden apreciarse dos bandas a  $1170$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  que pueden corresponderse con las identificadas por Brandão

*et al.* [65] para las tensiones simétricas de los enlaces P=O y P=OH, respectivamente, del H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, aunque ligeramente desplazadas a mayor número de onda. En la región 1015-1115 cm<sup>-1</sup> se localiza una banda producida por el solapamiento de dos picos que aparecen centrados a 1057 y 1078 cm<sup>-1</sup>. El primero de ellos lo identificaron Mathew *et al.* [66] en el espectro Raman de un hidrogenofosfato de circonio, mientras que el segundo coincide con la tensión simétrica del enlace P=O de la fase H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> [65]. Por tanto, el tratamiento con ácido fosfórico genera especies correspondientes a fosfatos sobre la superficie del catalizador diferentes de las que aparecen en los catalizadores SBAZr-yNb.

### **5.2.6. Desorción térmica programada de amoníaco**

El estudio de la acidez de los soportes mediante DTP-NH<sub>3</sub> revela que el soporte SBAZr exhibe una considerable concentración de sitios ácidos (Tabla 5.9.), asociados a especies de Zr superficiales deficientemente coordinadas y a grupos Si(Zr)-OH [10]. El catalizador con el 1%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presenta una menor acidez que el soporte SBAZr (Tabla 5.9), por lo que podría indicar que conforme se adicionan especies de niobio, éstas se sitúan en los microporos del material, lo que explicaba el aumento del diámetro medio de poros, previamente comentado. De esta forma, el acceso de las moléculas de amoníaco, tanto a estas especies de niobio, como a los sitios ácidos del soporte situados en estos microporos, se ve dificultado, provocando una disminución de la acidez de este catalizador respecto al soporte. Esta disminución del contenido de centros ácidos, en relación al soporte, cuando se deposita óxido de niobio, ya la observaron previamente Ladera *et al.* [67] cuando lo soportaron sobre óxido de titanio y Lauriol-Garbey *et al.* [68] sobre ZrO<sub>2</sub>.

No obstante, cuando se incorpora una cantidad de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> superior al 1%, la acidez total de los catalizadores supera el valor obtenido para el soporte,

y se incrementa con el contenido en óxido de niobio hasta alcanzar su valor máximo para el catalizador SBAZr-8Nb. Sin embargo, esta tendencia se rompe para el catalizador con el 12% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, por lo que parece que la incorporación de una mayor cantidad de niobio afecta a la dispersión de la fase activa. Estas tendencias prácticamente se mantienen cuando se determina la densidad de sitios ácidos, expresada como micromoles de NH<sub>3</sub> desorbidos por unidad de superficie del catalizador.

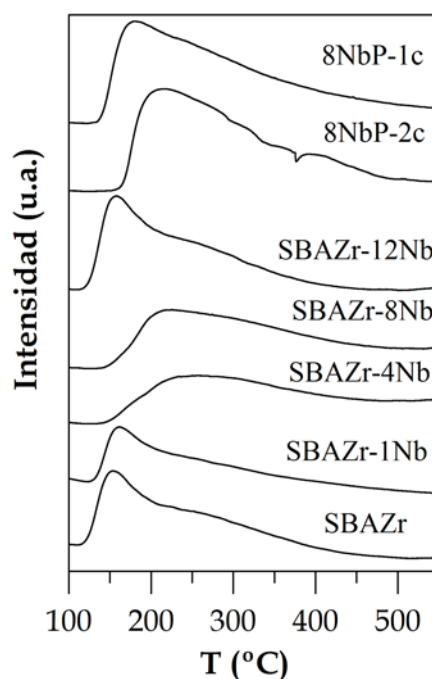
**Tabla 5.9. Propiedades ácidas de los materiales SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc.**

Catalizador	μmoles NH <sub>3</sub> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	μmoles NH <sub>3</sub> ·m <sup>-2</sup>	C <sub>B</sub> / C <sub>B+</sub> C <sub>L</sub>
SBAZr	474	0.58	0.58
SBAZr-1Nb	354	0.54	0.48
SBAZr-4Nb	590	1.02	0.56
SBAZr-8Nb	670	1.21	0.46
SBAZr-12Nb	599	1.21	0.33
8NbP-2c	919	5.13	0.70
8NbP-1c	1010	3.20	0.94

<sup>[a]</sup> Determinada por FTIR tras la adsorción de piridina a temperatura ambiente y su desorción a 200 °C

El tratamiento con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> incrementa considerablemente la acidez del catalizador SBAZr-8Nb (Tabla 5.9), desde 670 hasta 919 μmoles NH<sub>3</sub>·g<sup>-1</sup> si la calcinación se realiza en dos etapas, e incluso 1010 μmoles NH<sub>3</sub>·g<sup>-1</sup> si se lleva a cabo en una única etapa. Cabe destacar que el catalizador 8NbP-2c presenta una mayor densidad de centros ácidos, lo cual se debe a que las propiedades texturales se ven afectadas negativamente cuando la calcinación se realiza en dos etapas, por lo que al tener un valor bastante inferior de área BET repercute en su densidad de centros ácidos.

Los perfiles de las curvas de DTP-NH<sub>3</sub> de los catalizadores muestran una banda ancha que se extiende hasta 550°C, indicando una distribución heterogénea de centros ácidos sobre la superficie del soporte (Figura 5.17). Todas las curvas muestran un único máximo de desorción de amoníaco, cuya temperatura depende del contenido en óxido de niobio. Así, por ejemplo, para el catalizador SBAZr-1Nb, está centrado a 160°C, y prácticamente coincide con el correspondiente al soporte (155°C). Sin embargo, se desplaza hacia mayores temperaturas y se hace menos distinguible para los catalizadores con un contenido en óxido de niobio del 4 y 8% en peso (254 y 224°C respectivamente). Finalmente, el catalizador SBAZr-12Nb presenta dicho máximo de nuevo a menor temperatura (157°C).



**Figura 5.17.** Curvas de DTP-NH<sub>3</sub> en función de la temperatura de los catalizadores SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc.

Por otro lado, tanto el soporte como los catalizadores con 1 y 12% en peso presentan un hombro centrado a 250°C. Estos hechos experimentales parecen indicar que a medida que se varía el contenido de niobio se modifican las especies presentes en el catalizador, lo cual se traduce en diferentes propiedades ácidas. De esta forma, los catalizadores SBAZr-1Nb y SBAZr-12Nb poseen principalmente centros ácidos débiles, mientras la fortaleza es moderada-fuerte para los catalizadores SBAZr-4Nb y SBAZr-8Nb.

Para los catalizadores tratados con ácido fosfórico se aprecia que las curvas son más intensas y más anchas que las anteriores, con el máximo centrado en 214 y 180 °C para los catalizadores 8NbP-2c y 8NbP-1c, respectivamente (Figura 5.17). Por lo tanto, estos catalizadores exhiben también centros ácidos de fortaleza moderada-fuerte.

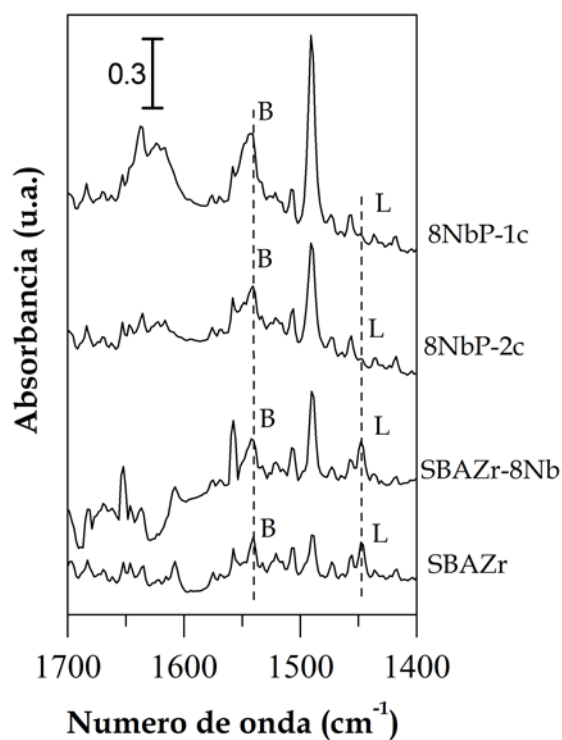
### 5.2.7. Estudio de la adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La naturaleza (Brönsted y/o Lewis) y fortaleza de los sitios ácidos presentes sobre estos catalizadores se han evaluado mediante adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía FTIR. Pueden apreciarse en la Figura 5.18 las bandas debidas a los modos de vibración 8a (~1608 cm<sup>-1</sup>) y 19b (~1447 cm<sup>-1</sup>) de la piridina coordinada sobre centros de ácidos de Lewis y los modos 8a (~1637 cm<sup>-1</sup>) y 19b (~1542 cm<sup>-1</sup>) de la piridina adsorbida sobre centros ácidos tipo Brönsted [19, 69, 70]. Además, aparece una banda intensa a 1491 cm<sup>-1</sup> correspondiente al modo de vibración 19a de la piridina asociada tanto a centros ácidos de Lewis como de Brönsted.

El soporte SBAZr presenta sitios ácidos de Lewis y de Brönsted (Figura 5.18), de acuerdo con lo publicado previamente por otros autores [7, 44, 71].



Los resultados de XPS han demostrado la deficiente coordinación del Zr(IV), lo que se asocia con la presencia centros ácidos de Lewis, mientras que los sitios tipo Brönsted se generan por la presencia de Zr en la vecindad de enlaces Si-OH [72].



**Figura 5.18.** Espectros FTIR tras la desorción de piridina a 200°C para los catalizadores SBAZr-8Nb y 8NbP-zc . .

Los catalizadores soportados de óxido de niobio muestran las mismas bandas que el soporte SBAZr, pero más intensas (Figura 5.18). Además, en estos materiales se distingue también una banda situada a 1557  $\text{cm}^{-1}$ , que es el resultado de la reacción de la piridina por medio de un ataque nucleofílico de un grupo hidroxilo sobre una molécula de piridina coordinada sobre un sitio ácido de Lewis. Esta banda se observa incluso a temperatura ambiente, cuando

este proceso ocurre por lo general a temperaturas superiores a 300°C [73-75]. Esta banda de absorción dificulta la integración de la señal que se emplea para cuantificar los centros ácidos de Brønsted (1542 cm<sup>-1</sup>), ya que solapan parcialmente. Por este motivo, los valores obtenidos para la relación de centros ácidos de Brønsted con respecto al total de estos catalizadores (Tabla 5.9), no siguen una tendencia clara con respecto al contenido de óxido de niobio.

En los espectros de los catalizadores tratados con ácido fosfórico apenas se distingue la banda ubicada en torno a 1447 cm<sup>-1</sup>, asociada a la piridina coordinada sobre centros ácidos de Lewis. Sin embargo, se produce un aumento de la intensidad de las bandas asociadas a los centros ácidos de Brønsted (1542 y 1637 cm<sup>-1</sup>). Así se corrobora de nuevo que el tratamiento con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> modifica drásticamente las propiedades ácidas del catalizador, de manera que se generan nuevos centros ácidos de Brønsted, tanto para el catalizador calcinado en una etapa como en dos. Así, la relación  $C_B/C_{B+C_L}$  para estos dos materiales es muy superior a la de los catalizadores que no se han tratado con este ácido (Tabla 5.9). Hay que destacar además que el catalizador calcinado en una única etapa, 8NbP-1c, presenta una relación superior que el que se calcina en dos etapas, 8NbP-2c, alcanzándose una relación  $C_B/C_{B+C_L} = 0.94$ . Finalmente, cabe mencionar que la intensidad de la banda situada a 1557 cm<sup>-1</sup> se reduce considerablemente tras el tratamiento con ácido fosfórico, lo cual prueba nuevamente que la superficie del catalizador cambia considerablemente tras este proceso de fosfatación.

## 5.2.8. Actividad catalítica

### 5.2.8.1. Comparación entre las sílices mesoporosas MCM-41 y SBA-15 dopadas con circonio

En primer lugar, se han comparado las dos sílices mesoporosas, MCM-41 y SBA-15, dopadas con circonio con la misma relación molar ( $\text{Si}/\text{Zr}=5$ ) (Figura 5.19). La incorporación de este heteroátomo a la sílice no sólo crea sitios ácidos, sino que también ayuda a mejorar la estabilidad de los catalizadores en la reacción de deshidratación de glicerol, como observaron, por ejemplo, Katryniok *et al.* [76] quienes depositaron circonio sobre una sílice tipo SBA-15 de forma previa a la incorporación de un heteropoliácido, lo cual mejoró considerablemente su estabilidad.

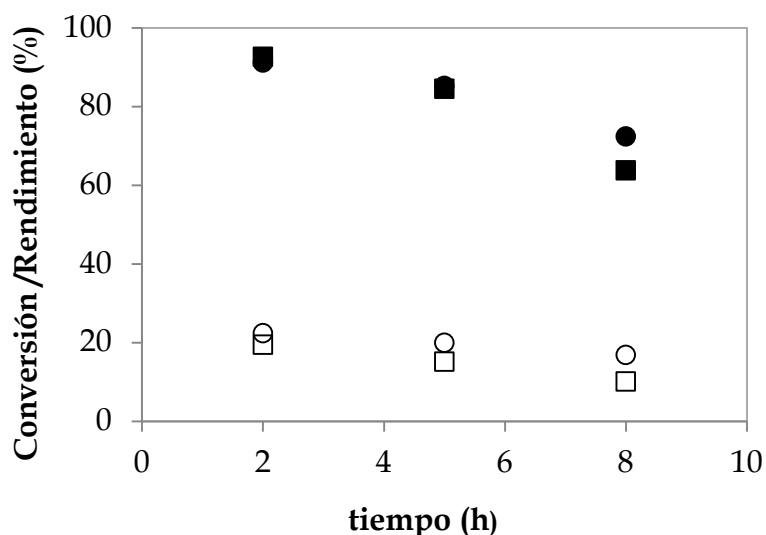


Figura 5.19. Conversión de glicerol (símbolos rellenos) y rendimiento a acroleína (símbolos abiertos) en función del tiempo para los catalizadores MCMZr5 (■, □) y SBAZr (●, ○) ( $m_{\text{cat}} = 0.5 \text{ g}$ ,  $F_{\text{Gly}} = 0.1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (10% de glicerol en agua),  $F_{\text{N}_2} = 15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $T = 325^\circ\text{C}$ )

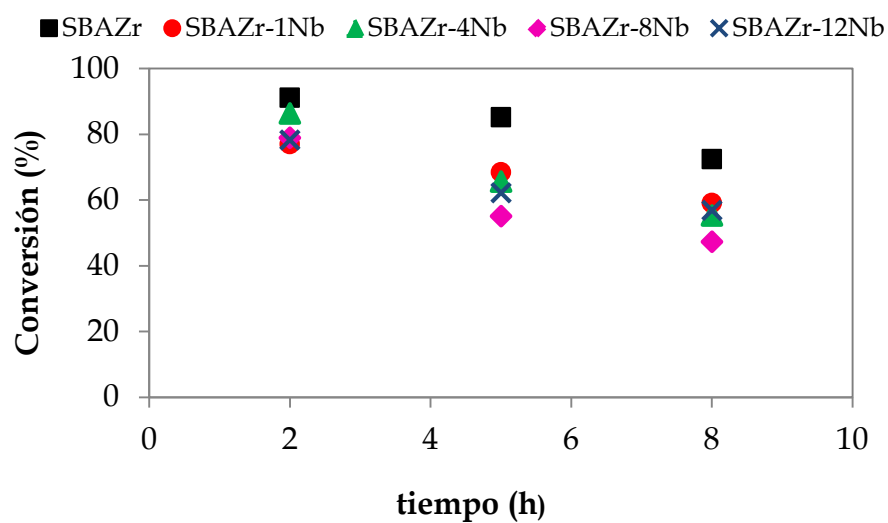
Ambos soportes presentan un comportamiento similar en función del tiempo de reacción, pero la sílice tipo SBA-15 origina un rendimiento a acroleína ligeramente mejor en las condiciones estudiadas (Figura 5.19). Además, aunque para ambos materiales disminuye la conversión a lo largo del tiempo, para el caso del soporte SBAZr esta disminución es algo menor. Por este motivo se ha elegido como soporte la sílice mesoporosa tipo SBA-15 dopada con circonio, además de la mayor estabilidad térmica e hidrotérmica de los materiales basados en SBA-15 [35].

#### 5.2.8.2. *Influencia del contenido en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y el tiempo de reacción*

La evolución del comportamiento catalítico de los materiales basados en óxido de niobio soportado sobre SBAZr refleja que, en todos los casos, la conversión de glicerol disminuye con el tiempo de reacción (Figura 5.20 (A)), ya que se produce la desactivación de los catalizadores. Esta evolución es similar a la mostrada por la mayoría de los sistemas catalíticos en esta reacción de deshidratación de glicerol, donde sufren un fuerte proceso de desactivación debido a la formación de coque sobre la superficie del catalizador [9, 29, 75], que bloquea los centros ácidos.

En nuestro caso, este efecto es más acusado para el catalizador SBAZr-8Nb, ya que entre los catalizadores soportados con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es el que tiene mayor acidez, como se deduce mediante DTP-NH<sub>3</sub> (Tabla 5.9). El soporte SBAZr es el que exhibe una menor desactivación (Figura 5.20 (A)). Sin embargo, resulta menos selectivo a acroleína, por lo que su rendimiento es menor (Figura 5.20 (B)). Cabe destacar que el catalizador con el 1% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sufre una desactivación mayor que el soporte, a pesar de que su acidez total es inferior a la de éste (Tabla 5.9).

A



B

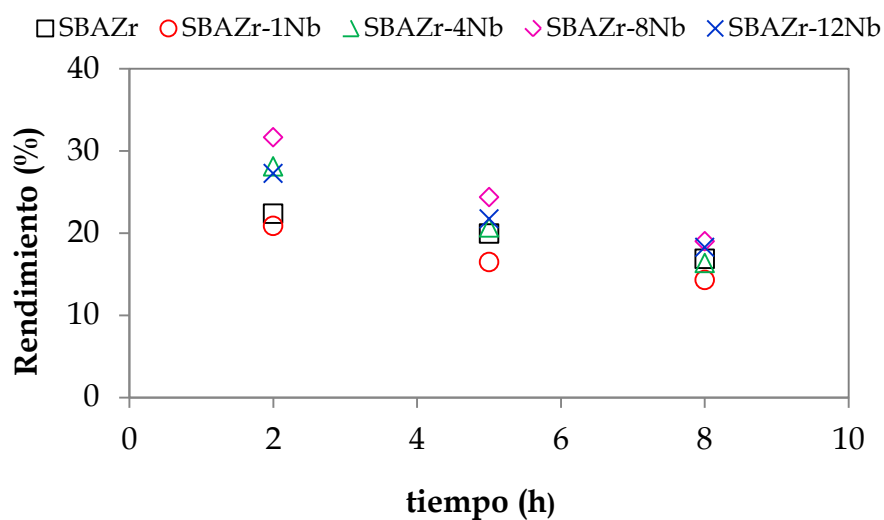
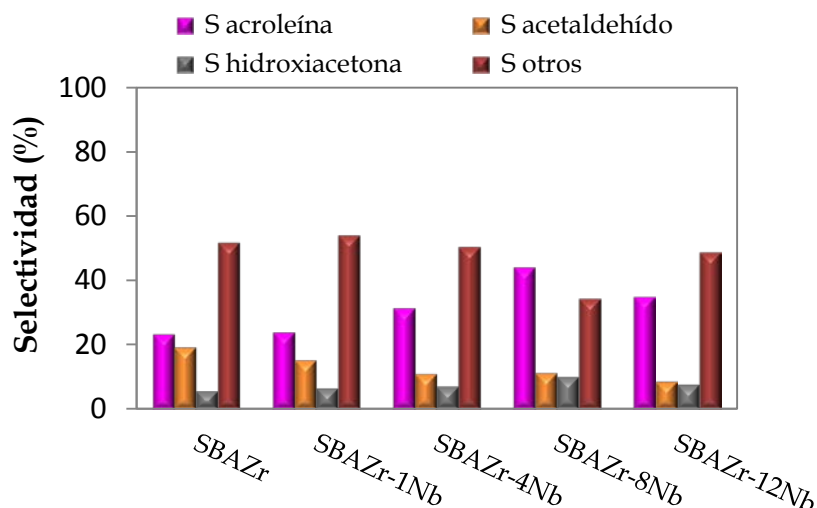


Figura 5.20. Conversión de glicerol (A) y rendimiento a acroleína (B) en función del tiempo en presencia de los catalizadores SBAZr-yNb ( $m_{\text{cat}} = 0.5 \text{ g}$ ,  $F_{\text{Gly}} = 0.1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (10% de glicerol en agua),  $F_{\text{N}_2} = 15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $T = 325^\circ\text{C}$ )

Cuando se incorpora un contenido de óxido de niobio superior al 4%, mejora la selectividad a acroleína, alcanzando su rendimiento máximo (31.6%) con el catalizador SBAZr-8Nb (Figura 5.20 (B)). Shiju et al. [76], usando catalizadores basados en óxido de niobio soportado sobre una sílice comercial, encontraron la máxima selectividad para una mayor carga (20% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), lo cual puede deberse a que la sílice pura presenta una acidez muy baja en comparación con la sílice mesoporosa dopada con circonio. Respecto a las selectividades a los diferentes productos de reacción (Figura 5.21), la principal diferencia radica en el aumento de la selectividad a acroleína con la carga en óxido de niobio, mientras se reduce la selectividad a acetaldehído.



**Figura 5.21.** Selectividades a los distintos productos en presencia de los catalizadores SBAZr y SBAZr-yNb ( $m_{\text{cat}} = 0.5 \text{ g}$ ,  $F_{\text{Gly}} = 0.1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (10% de glicerol en agua),  $F_{\text{N}_2} = 15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $T = 325 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $t = 5\text{h}$ )

En las selectividades a los otros productos de reacción no se aprecian diferencias significativas. Únicamente se puede destacar que el catalizador SBAZr-8Nb, además de presentar los valores más elevados de selectividad y

rendimiento a acroleína, muestra una menor selectividad a los productos no detectados que el resto de catalizadores, lo cual ya observaron Chai *et al.* [29] para catalizadores basados en ácido nióbbico.

### 5.2.8.3. Influencia de la temperatura de reacción

El estudio de la influencia de la temperatura de reacción sobre el comportamiento catalítico del catalizador SBAZr-8Nb ha demostrado que la conversión es muy baja a 275 °C, por lo que el rendimiento a acroleína es también menor (Figura 5.22). Sin embargo, tanto la conversión de glicerol como el rendimiento a acroleína mejoran con la temperatura, alcanzando su valor máximo a 325 °C y no observándose un incremento posterior en estos valores cuando la temperatura es superior.

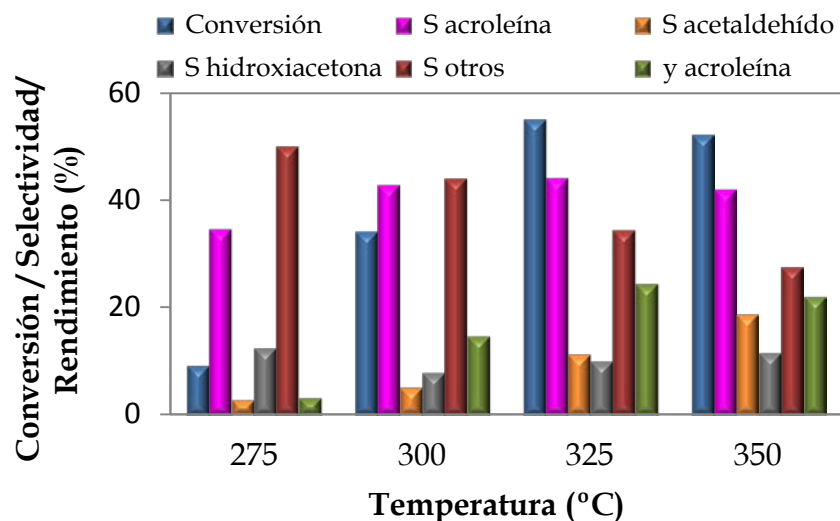


Figura 5.22. Conversión de glicerol, selectividades a los distintos productos y rendimiento a acroleína en presencia del catalizador SBAZr-8Nb ( $m_{\text{cat}} = 0.5 \text{ g}$ ,  $F_{\text{Gly}} = 0.1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (10% de glicerol en agua),  $F_{\text{N}_2} = 15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $t=5 \text{ h}$ )

Asimismo, la selectividad a acetaldehído aumenta con la temperatura de reacción, incluso hasta 350°C. Este mismo efecto, que se puede observar en la Figura 5.6 para el catalizador MCMZr5, lo observaron Kim *et al.* [14]. Por otro lado, la selectividad a *Otros*, considerando que son los productos no identificados, disminuye con la temperatura de reacción, de acuerdo con los datos publicados por Corma *et al.* [33].

#### 5.2.8.4. Caracterización del catalizador tras la reacción

Con el fin de profundizar en la desactivación del catalizador SBAZr-8Nb, se ha realizado su caracterización tras la reacción de deshidratación de glicerol a 325 °C (RSBAZr-8Nb). Los valores de superficie específica y volumen de poros sufren una disminución considerable en comparación con el catalizador fresco (Tabla 5.10). Esto hace pensar que los depósitos carbonosos se encuentran bloqueando la estructura porosa, lo cual se corrobora con el elevado porcentaje de carbono (10.27%) del material SBAZr-8Nb tras catálisis.

**Tabla 5.10. Comparación del catalizador SBAZr-8Nb fresco y usado.**

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (nm)	%C <sub>CHN</sub>	%C <sub>XPS</sub>	Nb/(Si+Zr) <sub>XPS</sub>
SBAZr-8Nb	556	0.42	4.2	0.31	—	0.023
RSBAZr-8Nb	167	0.17	4.0	10.27	14.65	0.026

Se ha determinado también el porcentaje de carbono superficial del catalizador usado mediante XPS, que ha resultado ser superior al obtenido por CHN, 14.65%, por lo que los depósitos carbonosos se encuentran principalmente sobre la superficie del catalizador. En cuanto a la relación Nb/(Si+Zr) determinada por XPS, no sufre una variación muy grande para el catalizador usado en comparación con el fresco, siendo en ambos casos inferior al valor teórico (0.046). Además, no se han encontrado diferencias significativas



en los valores de energía de ligadura de los distintos elementos en el catalizador, antes y después de reacción.

Por otra parte, la estabilidad térmica de los depósitos carbonosos formados sobre el catalizador SBAZr-8Nb después de reacción se han estudiado mediante análisis térmico diferencial (Figura 5.23).

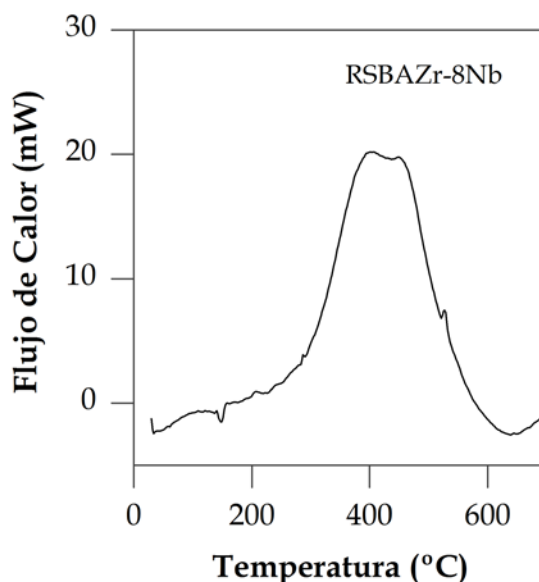


Figura 5.23. Curva ATD del catalizador RSBAZr-8Nb

El perfil de la curva ATD está formado por un único pico exotérmico que se extiende entre 200 y 650 °C. La anchura de esta curva demuestra la presencia de depósitos carbonosos de diferente naturaleza sobre la superficie del catalizador, de forma análoga a lo observado para catalizadores MCMZrX. Así, se puede pensar en la coexistencia de compuestos alifáticos, que se queman con facilidad, y moléculas poliaromáticas, que requieren mayores temperaturas de combustión [1].

5.2.8.5. Estudio de reutilización del catalizador

Con el fin de evaluar la estabilidad del catalizador, y considerando que tras 8 horas de reacción se produce su desactivación, se ha realizado su regeneración mediante un tratamiento *in situ* en el reactor a 550°C, durante 4 horas, en presencia de un flujo de aire de 15 ml·min<sup>-1</sup>, ya que a esta temperatura se quema prácticamente toda la materia orgánica depositada sobre el catalizador (Figura 5.23). Seguidamente, se evaluó su comportamiento catalítico, realizando un segundo ciclo y tras éste, se regeneró de nuevo en las mismas condiciones y se llevó a cabo un tercer ciclo. Los valores de conversión de glicerol y rendimiento en acroleína de los 3 ciclos catalíticos en función del tiempo se exhiben en la Figura 5.24, donde puede apreciarse que tras la primera regeneración se produce un aumento de la conversión, sobre todo tras 5 y 8 horas de reacción. Sin embargo, disminuye la selectividad a acroleína, lo que provoca una disminución de su rendimiento (Figura 5.24). El mismo efecto se produce tras la segunda y tercera regeneración del catalizador. Por tanto, parece evidente que el proceso de regeneración a 550°C modifica la naturaleza de las especies activas presentes sobre el catalizador. Los datos bibliográficos reflejan que la temperatura de calcinación del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> influye en la acidez del catalizador [32, 77]. Por tanto, las variaciones observadas, sobre todo tras la primera etapa de regeneración, se deben probablemente a que la temperatura de regeneración es superior a la de calcinación. Sin embargo, no se puede realizar la regeneración a 400 °C, ya que a esa temperatura todavía no se han eliminado totalmente los depósitos carbonosos adsorbidos sobre la superficie del catalizador, como se ha observado en la curva ATD (Figura 5.23).

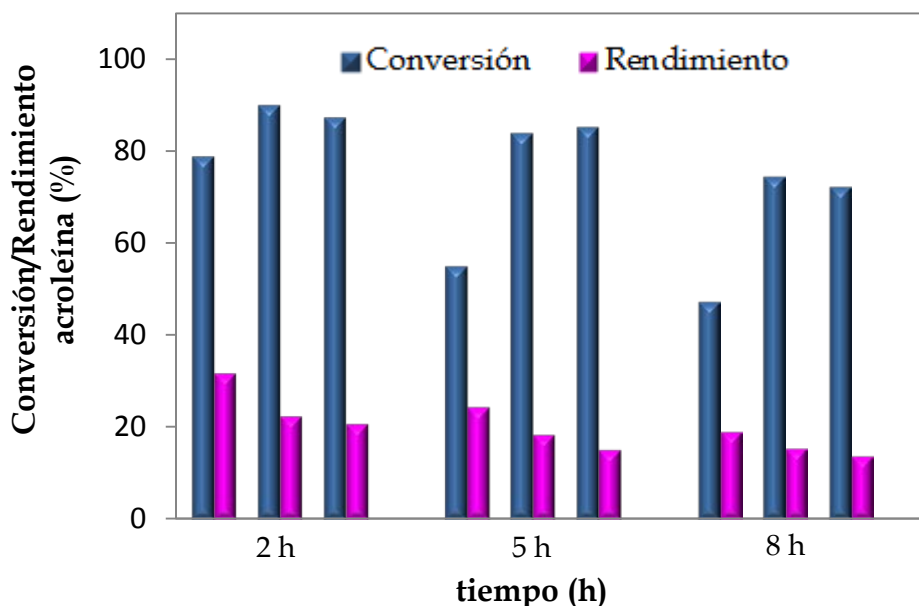


Figura 5.24. Reutilización del catalizador SBAZr-8Nb durante 3 ciclos catalíticos que aparecen ordenados de izquierda a derecha con regeneración entre ellos ( $m_{\text{cat}} = 0.5 \text{ g}$ ,  $F_{\text{Gly}} = 0.1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (10% de glicerol en agua),  $F_{\text{N}_2} = 15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $T=325^\circ\text{C}$ ,  $t=5 \text{ h}$ )

#### 5.2.8.6. *Influencia del tratamiento del catalizador con $\text{H}_3\text{PO}_4$*

El catalizador SBAZr-8Nb se ha tratado con ácido fosfórico, ya que numerosos trabajos han mostrado que este tratamiento mejora tanto la acidez como la fortaleza de los centros ácidos de los catalizadores basados en óxido de niobio [78-82]. Como ya se ha comentado, se han seguido dos estrategias basadas en una o dos etapas de calcinación, obteniendo los catalizadores 8NbP-zc, donde z indica el número de etapas empleadas en dicha calcinación. El tratamiento con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mejora tanto la conversión como el rendimiento a acroleína (Figura 5.25), a pesar de que como se ha visto en la Tabla 5.6 las propiedades texturales del catalizador SBAZr-8Nb se ven afectadas en gran medida por este tratamiento. Esto se ajusta a lo publicado por otros autores

que también han obtenido altas selectividades a acroleína empleando catalizadores basados en ácido nióbico y ácido fosfórico [83, 84].

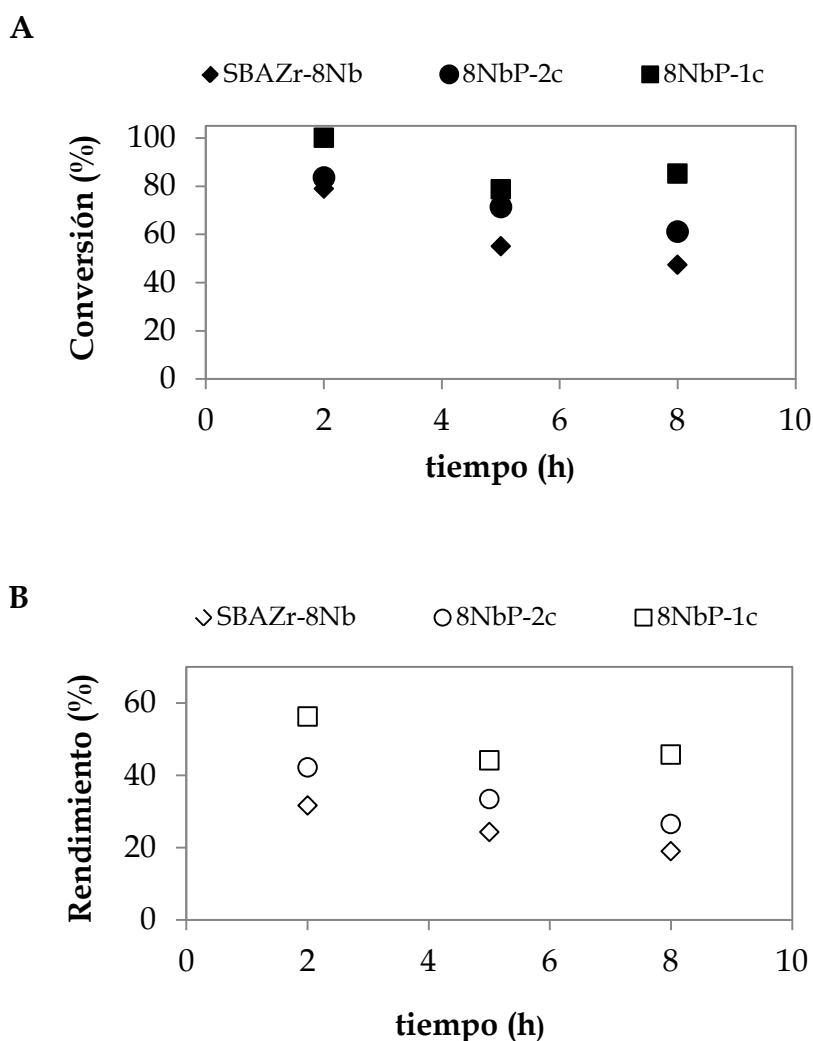


Figura 5.25. Conversión de glicerol (A) y rendimiento a acroleína (B) en función del tiempo en presencia de los catalizadores 8NbP-zc ( $m_{\text{cat}} = 0.5 \text{ g}$ ,  $F_{\text{Gly}} = 0.1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (10% de glicerol en agua),  $F_{\text{N}_2} = 15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $T = 325^\circ\text{C}$ )

La actividad catalítica se mejora cuando se realiza la calcinación de los precursores en una sola etapa, alcanzándose un rendimiento a acroleína del 56.2% tras 2 horas de reacción y que se mantiene en un 45.8% transcurridas 8 horas. Esta mejora del comportamiento catalítico se debe, por un lado a que la acidez total del catalizador soportado con un 8%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aumenta considerablemente cuando se trata con el ácido fosfórico (Tabla 5.9), y por otra parte, a que la relación de centros ácidos de tipo Brønsted respecto al total de centros ácidos es muy superior para estos dos catalizadores, sobre todo para el material 8NbP-1c. Alhanash *et al.* [1] indicaron que los centros ácidos de Brønsted catalizan la formación de acroleína y los centros de tipo Lewis la formación de hidroxiacetona. Por tanto, como se ha demostrado por diversas técnicas, el tratamiento con ácido fosfórico modifica la superficie del catalizador y esto repercute directamente en su comportamiento catalítico, mejorando tanto la conversión como la selectividad a acroleína. Además, la desactivación del catalizador 8NbP-1c es menor, ya que no se produce una disminución drástica de los valores de conversión con el tiempo de reacción.

El perfil de selectividades a los distintos productos obtenidos (Figura 5.26) refleja, además de la mejora en la selectividad a acroleína, que cuando se somete el catalizador SBAZr-8Nb al tratamiento con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la selectividad a acetaldehído es nula, tanto si se calcina en una como en dos etapas. Sin embargo, no se obtienen diferencias significativas en los valores de selectividad a hidroxiacetona, ni en los productos no detectados. Por lo tanto, puede concluirse que el tratamiento con ácido fosfórico aumenta la relación de centros ácidos de Brønsted y, en consecuencia, se incrementa la selectividad a acroleína, disminuyendo la formación de otros productos.

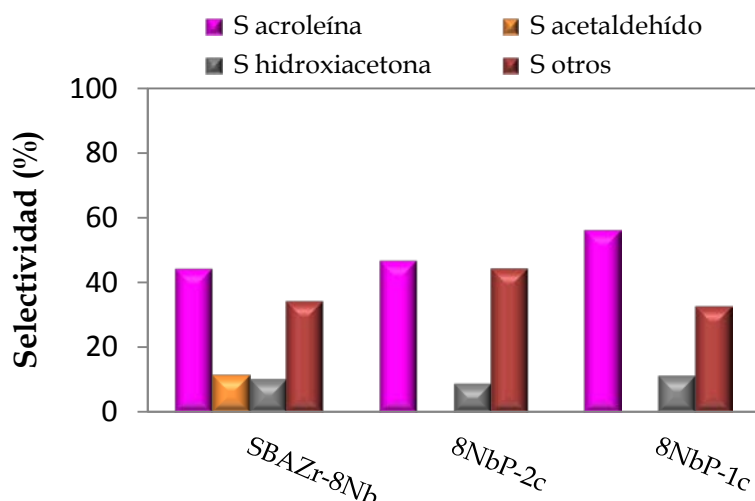


Figura 5.26. Selectividades a los distintos productos en presencia de los catalizadores SBAZr-8Nb y 8NbP-zc ( $m_{\text{cat}} = 0.5 \text{ g}$ ,  $F_{\text{Gly}} = 0.1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (10% de glicerol en agua),  $F_{\text{N}_2} = 15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $T = 325^\circ\text{C}$  y  $t = 5 \text{ h}$ )

### 5.2.9. Conclusiones

- o Los catalizadores basados en óxido de niobio soportado sobre una sílice mesoporosa tipo SBA-15 dopada con circonio son activos en la deshidratación de glicerol a acroleína, mejorando considerablemente la selectividad a este producto.
- o El contenido en óxido de niobio influye en la selectividad a acroleína de manera que se alcanza un rendimiento máximo a este producto (31.65%) para el catalizador con el 8%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tras 2 horas de reacción a  $325^\circ\text{C}$ .
- o El catalizador SBAZr-8Nb ha demostrado que puede reutilizarse tras una regeneración del mismo a  $550^\circ\text{C}$  durante 4 horas en aire, aunque su

comportamiento catalítico se ve influenciado por el hecho de que la temperatura de regeneración es diferente a la de calcinación del material.

o El tratamiento con  $H_3PO_4$  repercute negativamente en las propiedades texturales, pero mejora las propiedades ácidas del catalizador aumentando su acidez total y generando nuevos centros ácidos de tipo Brönsted, siendo más interesante realizar la calcinación de los precursores en una única etapa.

o El mejor catalizador 8NbP-1c alcanza un rendimiento del 56.23%, tras 2 horas de reacción, a una temperatura de 325 °C.

### Referencias

- [1] L. Liu, X. Ye, J. Bozell, *Chemsuschem* 5 (2012) 1162-1180.
- [2] T. Hanna, *Coordination Chemistry Reviews* 248 (2004) 429-440.
- [3] C. Limberg, The SOHIO process as an inspiration for molecular organometallic chemistry, *Topics in Organometallic Chemistry*, 2007, pp. 79-95.
- [4] A. Alhanash, E. Kozhevnikova, I. Kozhevnikov, *Applied Catalysis A-General* 378 (2010) 11-18.
- [5] H. Atia, U. Armbruster, A. Martin, *Applied Catalysis A-General* 393 (2011) 331-339.
- [6] X. Wang, F. Lefebvre, J. Patarin, J. Basset, *Microporous and Mesoporous Materials* 42 (2001) 269-276.
- [7] P. Salas, J. Wang, H. Armendariz, C. Angeles-Chavez, L. Chen, *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 139-144.
- [8] D. Jones, J. JimenezJimenez, A. JimenezLopez, P. MairelesTorres, P. OliveraPastor, E. RodriguezCastellon, J. Roziere, *Chemical Communications* (1997) 431-432.
- [9] M. Gracia, A. Balu, J. Campelo, R. Luque, J. Marinas, A. Romero, *Applied Catalysis A-General* 371 (2009) 85-91.
- [10] J. Iglesias, J. Melero, L. Bautista, G. Morales, R. Sanchez-Vazquez, M. Andreola, A. Lizarraga-Fernandez, *Catalysis Today* 167 (2011) 46-55.
- [11] E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, P. Maireles-Torres, D. Jones, J. Roziere, M. Trombetta, G. Busca, M. Lenarda, L. Storaro, *Journal of Solid State Chemistry* 175 (2003) 159-169.
- [12] S. Chai, H. Wang, Y. Liang, B. Xu, *Green Chemistry* 9 (2007) 1130-1136.
- [13] Q. Liu, Z. Zhang, Y. Du, J. Li, X. Yang, *Catalysis Letters* 127 (2009) 419-428.
- [14] Y. Kim, K. Jung, E. Park, *Applied Catalysis A-General* 393 (2011) 275-287.
- [15] D. Carriazo, C. Domingo, C. Martin, V. Rives, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 2046-2057.
- [16] J. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H. Pastore, *Langmuir* 26 (2010) 5791-5800.
- [17] F. Cavani, S. Guidetti, L. Marinelli, M. Piccinini, E. Ghedini, M. Signoretto, *Applied Catalysis B-Environmental* 100 (2010) 197-204.
- [18] J. Anderson, C. Fergusson, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Journal of Catalysis* 192 (2000) 344-354.
- [19] J. Datka, A. Turek, J. Jehng, I. Wachs, *Journal of Catalysis* 135 (1992) 186-199.
- [20] W. Suprun, M. Lutecki, R. Glaser, H. Papp, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 342-43 (2011) 91-100.
- [21] P. Lauriol-Garbey, S. Loridant, V. Belliere-Baca, P. Rey, J. Millet, *Catalysis Communications* 16 (2011) 170-174.
- [22] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 309 (2009) 71-78.
- [23] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1349-1353.



- [24] F. Wang, J. Dubois, W. Ueda, *Journal of Catalysis* 268 (2009) 260-267.
- [25] S. Chai, H. Wang, Y. Liang, B. Xu, *Applied Catalysis A-General* 353 (2009) 213-222.
- [26] S. Chai, H. Wang, Y. Liang, B. Xu, *Green Chemistry* 10 (2008) 1087-1093.
- [27] L. Tao, S. Chai, Y. Zuo, W. Zheng, Y. Liang, B. Xu, *Catalysis Today* 158 (2010) 310-316.
- [28] D. Stosic, S. Bennici, J. Couturier, J. Dubois, A. Auroux, *Catalysis Communications* 17 (2012) 23-28.
- [29] Y.T. Kim, K.D. Jung, E.D. Park, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 31 (2010) 3283-3290.
- [30] B. Katryniok, S. Paul, V. Belliere-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, *Green Chemistry* 12 (2010) 2079-2098.
- [31] C. Jia, Y. Liu, W. Schmidt, A. Lu, F. Schuth, *Journal of Catalysis* 269 (2010) 71-79.
- [32] S. Chai, H. Wang, Y. Liang, B. Xu, *Journal of Catalysis* 250 (2007) 342-349.
- [33] A. Corma, G. Huber, L. Sauvanauda, P. O'Connor, *Journal of Catalysis* 257 (2008) 163-171.
- [34] M. Haider, N. Dummer, D. Zhang, P. Miedziak, T. Davies, S. Taylor, D. Willock, D. Knight, D. Chadwick, G. Hutchings, *Journal of Catalysis* 286 (2012) 206-213.
- [35] F. Zhang, Y. Yan, H. Yang, Y. Meng, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 8723-8732.
- [36] V. Braga, J. Dias, S. Dias, J. de Macedo, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 690-695.
- [37] T. Shishido, T. Kitano, K. Teramura, T. Tanaka, *Topics in Catalysis* 53 (2010) 672-677.
- [38] Y.Y. Lee, K.A. Lee, N.C. Park, Y.C. Kim, *Catalysis Today* 232 (2013) 114-118.
- [39] S. El Mourabit, M. Guillot, G. Toquer, J. Cambedouzou, F. Goettmann, A. Grandjean, *Rsc Advances* 2 (2012) 10916-10924.
- [40] M. Gonzalez, P. Salagre, R. Mokaya, Y. Cesteros, *Catalysis Today* 227 (2014) 171-178.
- [41] A. Ramanathan, M. Villalobos, C. Kwakernaak, S. Telalovic, U. Hanefeld, *Chemistry-A European Journal* 14 (2008) 961-972.
- [42] H. Bosman, A. Pijpers, A. Jaspers, *Journal of Catalysis* 161 (1996) 551-559.
- [43] E. Pereira, M. Pereira, Y. Lam, C. Perez, M. Schmal, *Applied Catalysis A-General* 197 (2000) 99-106.
- [44] S. Damyanova, P. Grange, B. Delmon, *Journal of Catalysis* 168 (1997) 421-430.
- [45] M. de Pietre, L. Almeida, R. Landers, R. Vinhas, F. Luna, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* 99 (2010) 269-280.
- [46] P. Pereira, H. Voorwald, M. Cioffi, M. Da Silva, A. Rego, A. Ferraria, M. De Pinho, *Cellulose* 21 (2014) 641-652.
- [47] J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, *Applied Catalysis B: Environmental* 152-153 (2014) 280-288.

- [48] M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, G. Busca, *Journal of Catalysis* 307 (2013) 170-184.
- [49] L. Dragone, P. Moggi, G. Predieri, R. Zaroni, *Applied Surface Science* 187 (2002) 82-88.
- [50] J. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 17032-17044.
- [51] M. Anilkumar, W. Hoelderich, *Catalysis Today* 198 (2012) 289-299.
- [52] M. Di Serio, R. Turco, P. Pernice, A. Aronne, F. Sannino, E. Santacesaria, *Catalysis Today* 192 (2012) 112-116.
- [53] H. Bosman, E. Kruissink, J. Vanderspoel, F. Vandenbrink, *Journal of Catalysis* 148 (1994) 660-672.
- [54] A. Aronne, E. Marenna, V. Califano, E. Fanelli, P. Pernice, M. Trifuoggi, A. Vergara, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 43 (2007) 193-204.
- [55] S. Dzwigaj, Y. Millot, C. Methivier, M. Che, *Microporous and Mesoporous Materials* 130 (2010) 162-166.
- [56] M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, G. Busca, F. Lenrick, L. Wallenberg, *Journal of Catalysis* 297 (2013) 93-109.
- [57] T. Armaroli, G. Busca, C. Carlini, M. Giuttari, A. Galletti, G. Sbrana, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 151 (2000) 233-243.
- [58] P. Burke, E. Ko, *Journal of Catalysis* 129 (1991) 38-46.
- [59] X. Gao, I. Wachs, M. Wong, J. Ying, *Journal of Catalysis* 203 (2001) 18-24.
- [60] B. Morrow, A. Mcfarlan, *Journal of Non-Crystalline Solids* 120 (1990) 61-71.
- [61] P. Lauriol-Garbay, J. Millet, S. Loridant, V. Belliere-Baca, P. Rey, *Journal of Catalysis* 280 (2011) 68-76.
- [62] J. Jehng, I. Wachs, *Journal of Molecular Catalysis* 67 (1991) 369-387.
- [63] J. Jehng, I. Wachs, E. Ko, *Catalysis Today*, Vol 8, No 1 (1990) 37-55.
- [64] A. McConnell, J. Anderson, C. Rao, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 32 (1976) 1067-1076.
- [65] R. Brandao, R. Quirino, V. Mello, A. Tavares, A. Peres, F. Guinhos, J. Rubim, P. Suarez, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 20 (2009) 954-966.
- [66] X. Mathew, V. Nayar, *Infrared Physics* 28 (1988) 189-194.
- [67] R. Ladera, E. Finocchio, S. Rojas, J. Fierro, M. Ojeda, *Catalysis Today* 192 (2012) 136-143.
- [68] P. Lauriol-Garbey, G. Postole, S. Loridant, A. Auroux, V. Belliere-Baca, P. Rey, J. Millet, *Applied Catalysis B-Environmental* 106 (2011) 94-102.
- [69] G. Busca, *Catalysis Today* 41 (1998) 191-206.
- [70] G. Connell, J. Dumesic, *Journal of Catalysis* 105 (1987) 285-298.
- [71] R. Avendano, J. De Los Reyes, T. Viveros, J. De La Fuente, *Catalysis Today* 148 (2009) 12-18.
- [72] K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, *Bulletin of the Chemical society of Japan* 47 (1974) 1064-1066.
- [73] M. Zaki, G. Hussein, S. Mansour, H. Elammawy, *Journal of Molecular Catalysis* 51 (1989) 209-220.

- [74] M. Zaki, M. Hasan, F. Al-Sagheer, L. Pasupulety, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 190 (2001) 261-274.
- [75] D. Stosic, S. Bennici, S. Sirotin, P. Stelmachowski, J. Couturier, J. Dubois, A. Travert, A. Auroux, *Catalysis Today* 226 (2014) 167-175.
- [76] B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, C. Lancelot, V. Belliere-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, *Green Chemistry* 12 (2010) 1922-1925.
- [77] N. Shiju, D. Brown, K. Wilson, G. Rothenberg, *Topics in Catalysis* 53 (2010) 1217-1223.
- [78] S. Okazaki, A. Kurosaki, *Catalysis Today* 8 (1990) 113-122.
- [79] S. Okazaki, M. Kurimata, T. Iizuka, K. Tanabe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 60 (1987) 37-41.
- [80] Z. Tang, D. Yu, P. Sun, H. Li, H. Huang, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 31 (2010) 3679-3683.
- [81] I. Nowak, M. Ziolk, *Chemical Reviews* 99 (1999) 3603-3624.
- [82] J. Ekhsan, S. Lee, H. Nur, *Applied Catalysis A-General* 471 (2014) 142-148.
- [83] Y. Choi, D. Park, H. Yun, J. Baek, D. Yun, J. Yi, *Chemsuschem* 5 (2012) 2460-2468.
- [84] Y.Y. Lee, K.A. Lee, N.C. Park, Y.C. Kim, *Catalysis Today* 232 (2014) 114-118.



## 6. Deshidratación de D-xilosa a furfural



## **6.1. Catalizadores basados en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre una sílice mesoporosa tipo MCM-41**

Se ha evaluado el comportamiento catalítico de la familia de catalizadores basada en *óxido de niobio soportado sobre una sílice mesoporosa tipo MCM-41* en la deshidratación de D-xilosa a furfural. Los catalizadores empleados en este apartado se han estudiado en el Capítulo 4 (MCM-yNb), por lo que sólo se van a exponer los resultados catalíticos, ya que las propiedades físico-químicas de estos catalizadores se han expuesto y discutido previamente.

### **6.1.1. Actividad catalítica**

Como se ha señalado en la Introducción, la reacción de deshidratación de D-xilosa a furfural se ha realizado en medio acuoso y la utilización de un co-disolvente orgánico mejora el rendimiento de la reacción, ya que de esta forma se desfavorecen las reacciones secundarias, que consumen parte del furfural producido y generan compuestos indeseados que se depositan sobre la superficie de los catalizadores, provocando su desactivación. Aunque en bibliografía se han propuesto distintos disolventes, uno de los más prometedores es el tolueno, ya que permite la recuperación del furfural mediante destilación (puntos de ebullición del tolueno y furfural: 110.6 y 161.7°C, respectivamente) [1-4]. Por este motivo, la reacción se ha realizado en reactores tipo *batch* empleando un sistema bifásico agua-tolueno.

En este estudio se han evaluado diferentes variables experimentales que afectan a la actividad catalítica, con el objetivo de maximizar el rendimiento en furfural.

6.1.1.1. *Influencia del contenido en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y de la cantidad de catalizador*

En primer lugar, se ha evaluado la influencia del contenido en óxido de niobio de los catalizadores MCM-yNb en los valores de conversión de D-xilosa y rendimiento a furfural a 170 °C durante 3 horas, empleando una relación másica xilosa:catalizador de 3 (Figura 6.1). La sílice MCM-41 ha resultado ser inactiva en estas condiciones de reacción, lo cual parece razonable, ya que los grupos silanoles superficiales no exhiben una fortaleza ácida, como se ha demostrado mediante el uso de diferentes técnicas de caracterización, suficiente para catalizar este proceso catalítico. Todos los catalizadores MCM-yNb originan conversiones y rendimientos superiores a los valores obtenidos cuando se emplea un Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> másico comercial en las mismas condiciones experimentales (25.4% y 16.2%, respectivamente), demostrando así el efecto positivo que ejerce la dispersión de la fase activa sobre la elevada superficie específica de una sílice mesoporosa tipo MCM-41 sobre la actividad catalítica.

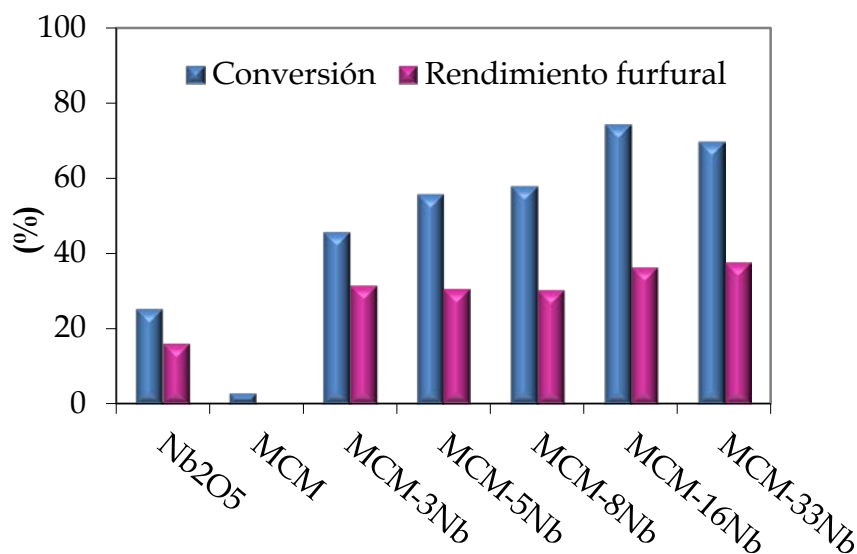


Figura 6.1. Conversión de D-xilosa y rendimiento a furfural empleando los catalizadores MCM-yNb a 170 °C, 3 h y relación másica X:C= 3



En la Figura 6.1 se observa que la conversión de D-xilosa se incrementa con el contenido de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, desde un 3 hasta un 16% en peso, llegando a alcanzar un valor del 74.3% de conversión para el catalizador MCM-16Nb. Sin embargo, la conversión no mejora cuando se incorpora una mayor cantidad de óxido de niobio (MCM-33Nb). Esto puede explicarse por la presencia de óxido de niobio cristalino sobre la superficie del catalizador, como se puede inferir de los datos de DRX y espectroscopía Raman.

Por otro lado, aunque la mejor selectividad a furfural se ha encontrado para el catalizador MCM-3Nb, el incremento de la conversión con el contenido en óxido de niobio hace que el rendimiento a furfural más elevado (36.5%) se alcance con el catalizador MCM-16Nb. El estudio de la acidez de los catalizadores mediante adsorción de piridina acoplada a espectroscopía FTIR (Tabla 4.3) revela que los catalizadores MCM-16Nb y MCM-33Nb presentan las concentraciones de centros ácidos de tipo Lewis más altas. Weingarten *et al.* [5] han demostrado que los centros ácidos de tipo Lewis proporcionan actividades más elevadas en la deshidratación de D-xilosa, ya que catalizan la conversión de D-xilosa a xilulosa, pero menores selectividades a furfural. Por tanto, el aumento del rendimiento a furfural para estos catalizadores se puede explicar por el aumento de la conversión de D-xilosa. Sin embargo, el desorden estructural observado para el catalizador MCM-33Nb, deducido mediante diferentes técnicas de caracterización (Figura 4.1 y Tabla 4.1), puede explicar su menor conversión.

El comportamiento catalítico del catalizador MCM-16Nb se ha comparado con el de un catalizador con el mismo contenido en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pero soportado sobre una sílice comercial (Fluka, Cab-osil M-5, S<sub>BET</sub>=200 ± 25 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), en las mismas condiciones de reacción. Aunque la conversión es ligeramente

superior cuando se emplea la sílice comercial (77%) como soporte, su menor selectividad a furfural origina un menor rendimiento (26%). Por tanto, en principio se considera más favorable soportar el óxido de niobio sobre una sílice mesoporosa que sobre una sílice comercial. No obstante, el uso de soportes comerciales se abordará con mayor detalle posteriormente en este mismo Capítulo.

Con el fin de mejorar el rendimiento a furfural, se ha ensayado el catalizador MCM-16Nb en las mismas condiciones anteriores, pero empleando una relación másica D-xilosa:catalizador de 3:2 en lugar de 3:1, es decir, incrementando el porcentaje másico de catalizador en el medio de reacción. Así se alcanzó una conversión de xilosa del 99.1% y un rendimiento a furfural del 46.2%.

### 6.1.1.2. *Influencia del tiempo y de la temperatura de reacción*

Se ha estudiado cómo evolucionan la conversión de D-xilosa y el rendimiento a furfural en función del tiempo de reacción, a dos temperaturas de reacción diferentes: 170 °C y 190 °C. Estos ensayos se han realizado tanto en ausencia de catalizador como empleando el catalizador MCM-16Nb. El estudio en ausencia de catalizador se ha realizado para determinar la contribución a la actividad global del proceso no catalítico, donde la formación de productos orgánicos ácidos, provenientes de la descomposición de la D-xilosa, podrían ser responsables de la formación de pequeñas cantidades de furfural, mediante un mecanismo autocatalítico [6].

Las Figuras 6.2 y 6.3 muestran que los resultados, en términos de conversión y rendimiento a furfural, se mejoran considerablemente cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de MCM-16Nb como catalizador.

Además, tanto la conversión como el rendimiento aumentan con el tiempo y la temperatura de reacción.

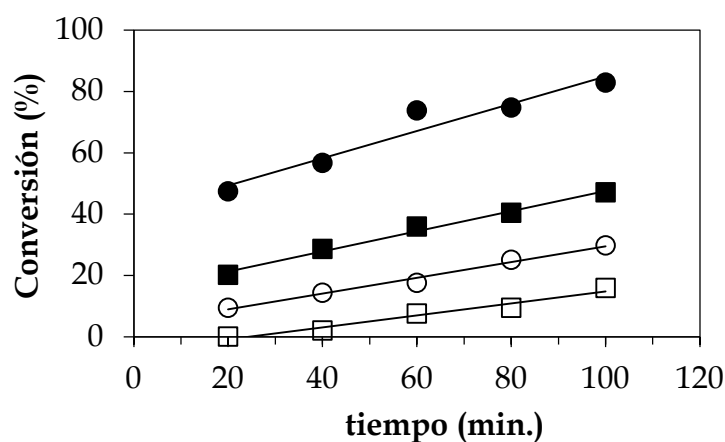


Figura 6.2. Conversión de D-xilosa en función del tiempo de reacción a 170 °C (□,■) y 190 °C (○,●), donde los símbolos abiertos representan el proceso no catalítico y los rellenos en presencia de MCM-16Nb (relación másica X:C= 3)

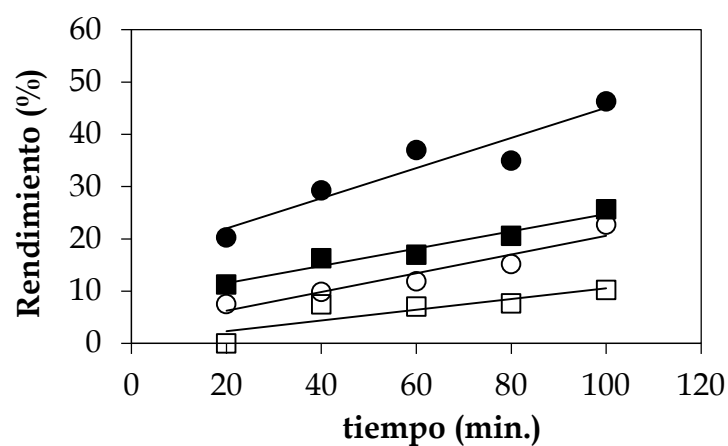


Figura 6.3. Rendimiento a furfural en función del tiempo de reacción a 170 °C (□,■) y 190 °C (○,●), donde los símbolos abiertos representan el proceso no catalítico y los rellenos en presencia de MCM-16Nb (relación másica X:C= 3)

Así, se observa en la Figura 6.2 que, tras 100 minutos de reacción a 170°C, la conversión de D-xilosa aumenta desde un 15.9% en ausencia de catalizador hasta un 47.1% en presencia de MCM-16Nb, y este incremento es desde 29.8% a 82.8% cuando la reacción transcurre a 190 °C. Respecto al efecto que ejerce la presencia del catalizador MCM-16Nb sobre el rendimiento a furfural, éste sube desde 10.2% a 25.6% cuando la reacción se lleva a cabo a 170 °C, y de 22.7% hasta 46.2%, a 190 °C.

Por otro lado, si se representa la selectividad a furfural en función de la conversión de D-xilosa, obtenidas ambas a 170 °C y 190°C a distintos tiempos de reacción (Figura 6.4), se observa que la selectividad a furfural prácticamente no se ve afectada por la conversión o el tiempo de reacción. Esto concuerda con lo publicado por Zhang *et al.* [7] que afirmaron que, a pesar de que inicialmente la selectividad a furfural aumenta con la conversión, llega un momento en que ya no lo hace de forma significativa.

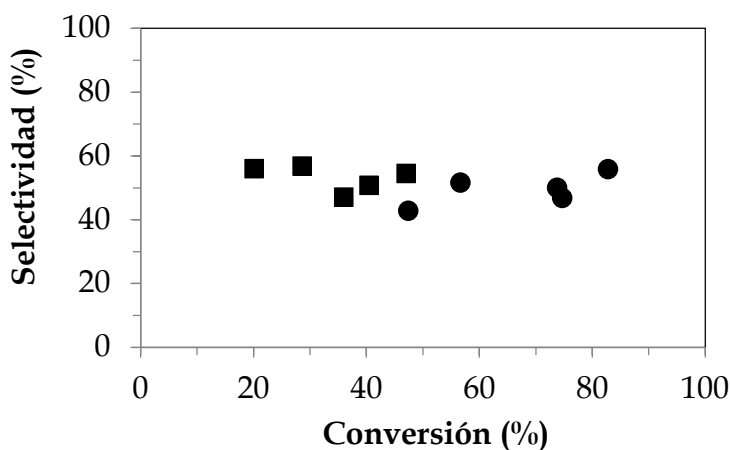


Figura 6.4. Selectividad a furfural frente a la conversión de D-xilosa a 170 °C (■) y 190 °C (●) para MCM-16Nb (relación másica X:C = 3)

Por otra parte, se ha estudiado la evolución de la cantidad de D-xilosa convertida (mmoles) por unidad de masa de catalizador ( $g_{cat}$ ) y por hora, o mmoles de furfural producidos por  $g_{cat}$  y hora, en función de la temperatura de reacción en presencia del catalizador MCM-16Nb. Los datos expuestos en la Figura 6.5 reflejan que tanto la D-xilosa convertida como el furfural producido aumentan con la temperatura de reacción. Ambos valores evolucionan de forma lineal con la temperatura. No obstante, la conversión de D-xilosa no sigue esta tendencia cuando la temperatura aumenta desde 190 °C hasta 200 °C, ya que en este intervalo de temperatura se produce un incremento superior de los mmoles de D-xilosa convertida por  $g_{cat}$  y por hora. Así se logra un rendimiento en furfural del 29.0%, a 200 °C en sólo 30 minutos. Sin embargo, ese mayor incremento en la cantidad de D-xilosa convertida no se refleja en el furfural producido, lo cual puede explicarse por la existencia de reacciones secundarias, favorecidas a altas temperaturas, que disminuyen la selectividad a furfural [8].

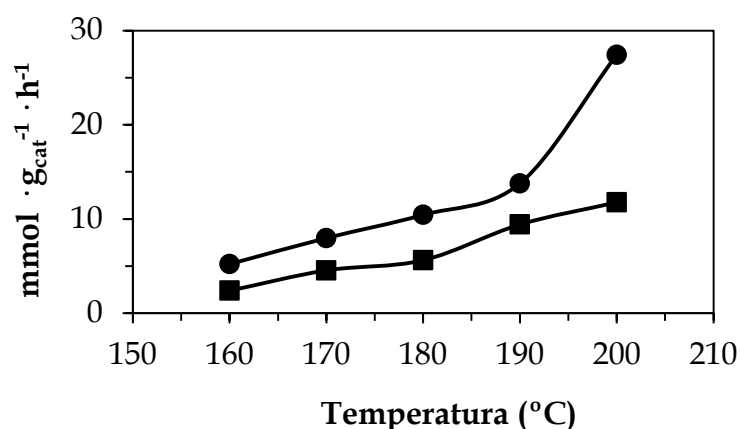


Figura 6.5. Mmoles de D-xilosa convertida  $\cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$  (●) y mmoles de furfural producido  $\cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$  (■) en función de la temperatura de reacción en presencia de MCM-16Nb (relación másica X:C = 3)

6.1.1.3. *Influencia de la adición de NaCl*

Una de las principales limitaciones del proceso catalítico de deshidratación de D-xilosa a furfural es la concurrencia de reacciones secundarias que disminuyen el rendimiento a furfural, estudiándose distintas alternativas para solventar este problema. Así, algunos autores han propuesto el uso de sales de haluros, principalmente para catálisis homogénea, con el fin de mejorar el coeficiente de reparto del furfural cuando se emplea un co-disolvente orgánico [7, 9-12].

Por este motivo, se ha estudiado la influencia que ejerce la adición de diferentes cantidades de NaCl sobre el comportamiento catalítico. Para ello, se ha realizado la reacción con el catalizador MCM-16Nb, a 170°C y 3 h de tiempo de reacción, con una relación másica D-xilosa:catalizador de 3, empleando disoluciones acuosas de NaCl con contenidos en sal entre 0.05 y 0.75 g por g de agua. Los resultados obtenidos se exponen en la Figura 6.6. Los datos indican que la conversión prácticamente no se ve afectada por la presencia de NaCl en el medio de reacción. Sin embargo, a medida que se incrementa la cantidad de sal añadida, se mejora el rendimiento a furfural, alcanzando valores máximos cuando se utilizan entre  $0.25\text{-}0.5 \text{ g}_{\text{NaCl}} \cdot \text{g}_{\text{dis. acuosa}}^{-1}$ . De esta forma, se pasa de un rendimiento a furfural del 36.5% en ausencia de NaCl hasta un 60% empleando 0.5 g de NaCl. Por lo tanto, es evidente que la presencia de NaCl mejora considerablemente el rendimiento a furfural en el proceso catalítico heterogéneo.

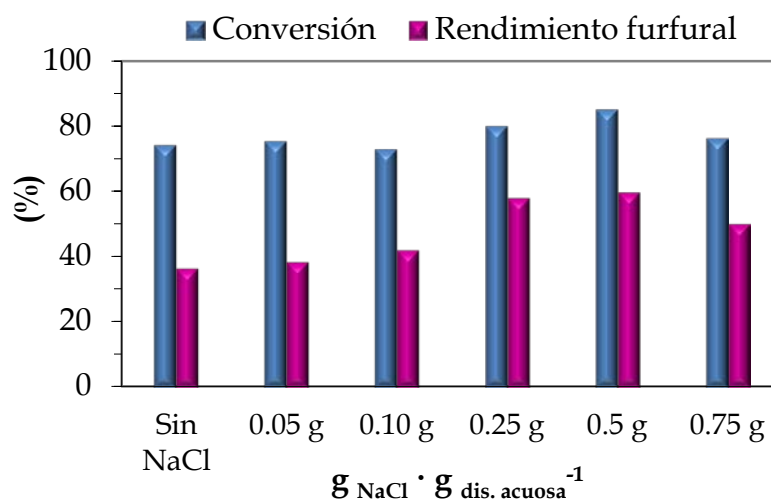


Figura 6.6. Conversión de D-xilosa y rendimiento a furfural en función de la cantidad de NaCl presente en presencia de MCM-16Nb (relación másica X:C=3) a 170 °C y 3 h

Para profundizar en el efecto ejercido por la sal, se ha estudiado la variación del coeficiente de reparto  $R$ , definido como el cociente entre la concentración de furfural en la fase orgánica y en la fase acuosa. Se ha comprobado que este coeficiente  $R$  aumenta desde 5.5 hasta 9.2 cuando se incorpora NaCl al medio de reacción, explicando así la mejora que se produce en el rendimiento cuando se añade la sal al medio de reacción. Este mismo efecto ya lo observaron otros autores para la deshidratación de fructosa a 5-hidroximetilfurfural [13]. Sin embargo no puede descartarse que la presencia de NaCl promueva la formación del intermedio 1,2-enediol a partir de la forma acíclica de la D-xilosa, tal como proponen Marcotullio *et al.* [9].

Además, la adición de NaCl produce un intercambio iónico con los H<sup>+</sup> ácidos de los grupos hidroxilo superficiales del catalizador, ya que el pH disminuye desde 6.9 hasta 3.9 cuando se añade la sal. Este cambio catiónico se

ha verificado mediante XPS, ya que se ha detectado la presencia de sodio sobre la superficie del catalizador MCM-16Nb recuperado tras reacción. Este hecho podría indicar una posible contribución homogénea en el proceso catalítico. Para comprobar esta posible contribución homogénea, se realizó la reacción, en ausencia de catalizador, añadiendo HCl concentrado hasta alcanzar un pH de 3.9, valor obtenido con NaCl. En estas condiciones, se obtiene una conversión de D-xilosa y un rendimiento a furfural de 19.9 y 10.7% respectivamente. Estos valores están muy próximos a los que se obtuvieron en ausencia de catalizador (Figuras 6.2 y 6.3), por lo que puede considerarse que la contribución homogénea de estos protones es despreciable.

#### 6.1.1.4. Estudio de la estabilidad del catalizador y su reutilización

Finalmente, se ha estudiado la estabilidad del catalizador MCM-16Nb, para evaluar su posible reutilización durante varios ciclos catalíticos. En primer lugar, se evaluó la actividad de las posibles especies lixiviadas del catalizador en el medio de reacción. Para ello, se puso en contacto el catalizador con los disolventes (agua y tolueno) en ausencia de D-xilosa y NaCl, a 170 °C durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, se separó el catalizador sólido mediante centrifugación, de manera que las posibles especies lixiviadas se encontrarían en la fase líquida. A continuación, se evaporó el disolvente a 60 °C, y al residuo seco se le adicionó una nueva fase líquida conteniendo D-xilosa, y se realizó la reacción a 170 °C durante 1 hora. La conversión de D-xilosa y rendimiento a furfural obtenidos fueron iguales a los que se obtenían en el proceso no catalítico, por lo que si existe alguna especie lixiviada es inactiva catalíticamente. Por lo tanto, el proceso catalítico es completamente heterogéneo ya que ni los protones liberados del catalizador, ni las posibles especies de niobio lixiviadas son catalíticamente activos.



En segundo lugar, para corroborar la estabilidad del catalizador se ha estudiado su reutilización, realizando tres ciclos catalíticos a 170 °C durante 2 horas, en presencia de  $0.25 \text{ g}_{\text{NaCl}} \cdot \text{g}_{\text{dis. acuosa}}^{-1}$  y con una relación másica D-xilosa:catalizador de 1. En estos ensayos se ha empleado una mayor cantidad de catalizador con el fin de minimizar las pérdidas debidas a la manipulación del catalizador entre los ciclos. Después de cada ciclo, el catalizador se recuperó mediante filtración, se lavó con agua y metanol y se secó al aire. Los resultados catalíticos revelan que la conversión disminuye ligeramente con los ciclos (Figura 6.7), pero esta pequeña disminución pudiera deberse a la pérdida de pequeñas cantidades de catalizador durante la manipulación del mismo entre ciclos.

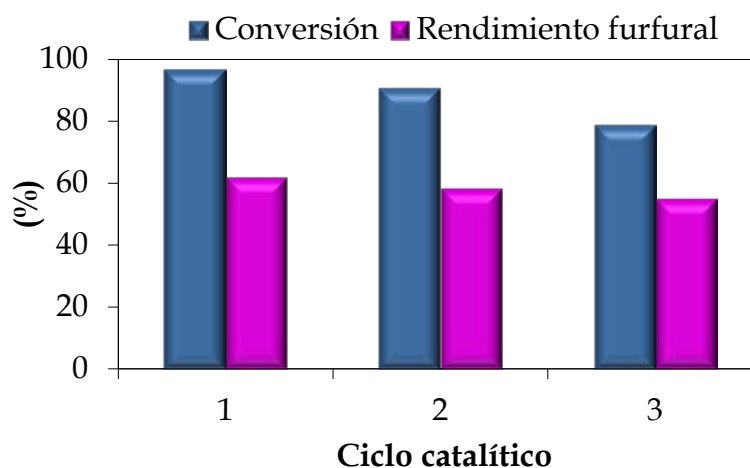


Figura 6.7. Ciclos de Reutilización del catalizador MCM-16Nb a 170 °C durante 3 h en presencia de  $0.25 \text{ g}_{\text{NaCl}} \cdot \text{g}_{\text{dis. acuosa}}^{-1}$  y una relación másica X:C=1

Sin embargo, tanto la conversión de xilosa como el rendimiento a furfural se mantienen con valores elevados durante los tres ciclos, por lo que este catalizador puede reutilizarse sin necesidad de una etapa intermedia de calcinación para eliminar los depósitos de huminas u otros productos de

condensación, como ocurre con otros catalizadores de niobio soportados sobre sílice [14].

Anteriormente se ha mostrado que si se producía lixiviación de especies de niobio, éstas no son activas en la deshidratación de D-xilosa. Sin embargo, la ausencia de actividad catalítica no implica que el catalizador sea estable en el medio de reacción. Por tanto, con el fin de conocer si se produce la lixiviación de las especies de niobio, se ha determinado la cantidad de niobio presente en el medio de reacción mediante ICP-MS. Así, tras cada ciclo de reacción, el contenido en niobio en la fase acuosa resultó ser inferior a 1.76 ppm, es decir, menos del 0.05% en peso del niobio que había inicialmente en el catalizador. Esto demuestra la estabilidad de las especies de niobio cuando se incorporan a la sílice mesoporosa MCM-41 mediante impregnación, muy superior a la de catalizadores donde el niobio se incorpora a la estructura silíceas, donde se observaba la lixiviación del 25% del niobio en el primer ciclo catalítico (Dias *et al.* [14]).

Por último, el catalizador MCM-16Nb se ha caracterizado tras tres ciclos catalíticos (RMCM-16Nb). Así, los datos de DRX (Figura 6.8 (A)) confirman que la estructura mesoporosa, característica de la sílice MCM-41, se preserva durante el proceso catalítico. Además, en la región de alto ángulo no aparecen señales de difracción que pudieran asociarse a la segregación y cristalización del óxido de niobio (Figura 6.8 (B)).

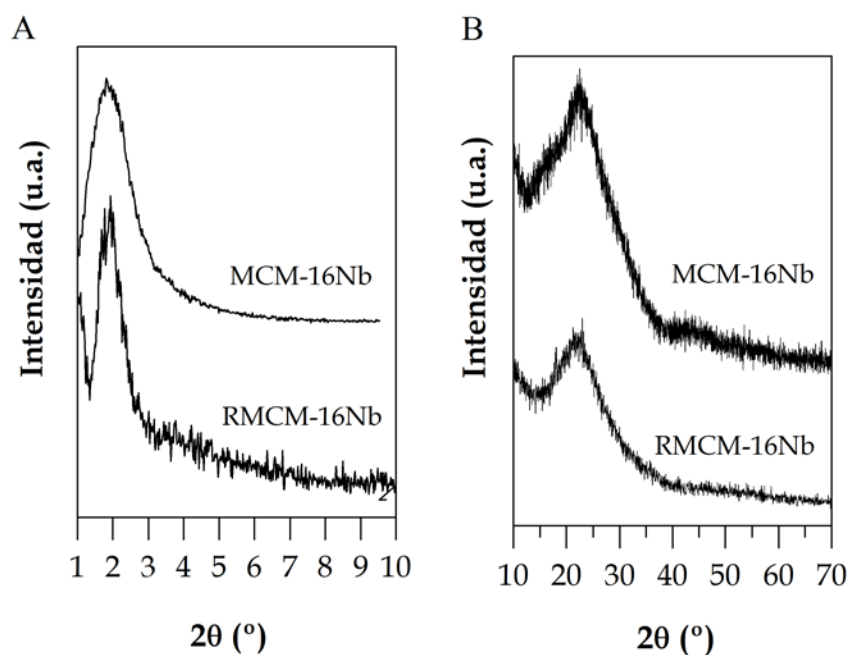


Figura 6.8. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo (A) y alto ángulo (B) del catalizador MCM-16Nb, antes y después de reacción

Por otra parte, se ha comprobado mediante XPS que, a pesar de que las señales de O 1s y Nb 3d son más débiles (Figura 6.9) debido a la presencia de gran cantidad de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, no existen diferencias significativas, ni en los valores de energía de ligadura ni en las concentraciones atómicas. Así, la relación Nb/Si en la superficie del catalizador usado es de 0.030, valor muy similar al que se obtuvo para el catalizador fresco (0.024), confirmando de nuevo la estabilidad de la fase activa sobre este catalizador. Por otro lado, una fracción importante del carbono presente sobre el catalizador tras los 3 ciclos catalíticos se encuentra sobre la superficie del catalizador, ya que el porcentaje de carbono obtenido mediante XPS es de 28.2%, frente al valor obtenido por análisis CHN de 6.2%.

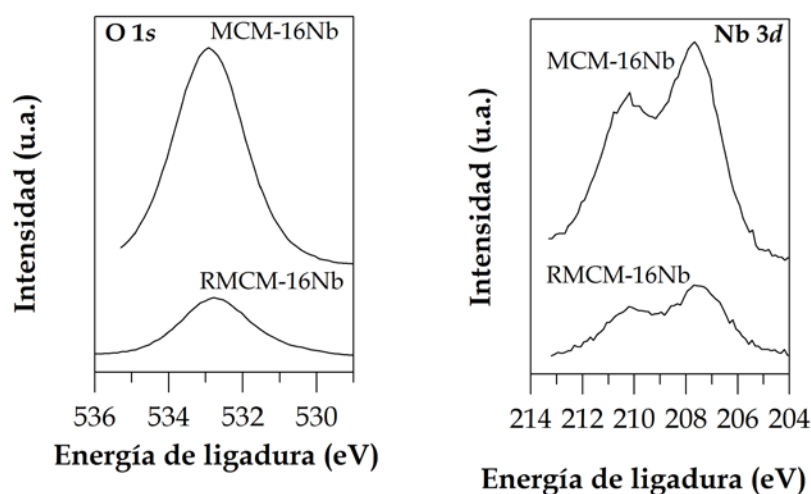


Figura 6.9. Espectros de XPS en las regiones O 1s y Nb 3d del catalizador MCM-16Nb fresco y usado

### 6.1.2. Conclusiones

- Los catalizadores basados en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado sobre MCM-41 son activos en la deshidratación de D-xilosa a furfural y su actividad catalítica aumenta con el contenido en esta fase activa hasta un 16% en peso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- El catalizador MCM-16Nb, con una mayor acidez de tipo Lewis, es el que presenta los mejores resultados catalíticos ( $C_{xilosa} = 74.5\%$  y  $Y_{furfural} = 36.5\%$ ), ya que los centros ácidos de Lewis catalizan la isomerización de la D-xilosa a xilulosa, siendo los centros ácidos de Brönsted los que posteriormente catalizan la deshidratación de xilulosa a furfural.

- El rendimiento a furfural empleando el catalizador MCM-16Nb se mejora en presencia de  $0.5 \text{ g}_{\text{NaCl}} \cdot \text{g}_{\text{dis.acuosa}}^{-1}$ , alcanzándose un valor del 59.9%.
- El catalizador MCM-16Nb puede reutilizarse al menos durante 3 ciclos catalíticos sin necesidad de regeneración, comprobándose así su estabilidad. Además, prácticamente no lixivia en el medio de reacción y las especies presentes en disolución han resultado ser inactivas.

## 6.2. Caracterización físico-química y actividad catalítica del óxido de niobio mesoporoso

En la Sección 6.1 se ha demostrado que el óxido de niobio soportado es activo en la deshidratación de D-xilosa a furfural. Por tanto, considerando la naturaleza de esta fase activa y la influencia de las propiedades texturales sobre el comportamiento catalítico, se ha preparado un *óxido de niobio mesoporoso*. Así, se ha sintetizado un precursor órgano-inorgánico mesoestructurado que se ha calcinado a dos temperaturas diferentes, 450 y 550 °C, para eliminar el tensoactivo después de ejercer su papel director estructurante, obteniéndose los catalizadores Nb\_450 y Nb\_550, respectivamente. Los resultados obtenidos se han comparado con los de un óxido de niobio comercial (Nb\_C), para evaluar la influencia de las propiedades texturales sobre el comportamiento catalítico.

### 6.2.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores sintetizados (Figura 6.10) muestran que el catalizador Nb\_450 presenta una señal de difracción intensa y ancha, característica de los sólidos mesoporosos. Esta señal de difracción, en torno a  $2\theta = 1.5^\circ$ , se puede asociar a la distancia

media más próxima entre los centros de dos poros vecinos ( $d_{100} = 6.2$  nm), de acuerdo con los datos publicados por Lee *et al.* [15] para un sólido análogo, por lo que se puede inferir que este catalizador presenta una estructura mesoporosa tras la calcinación a 450 °C.

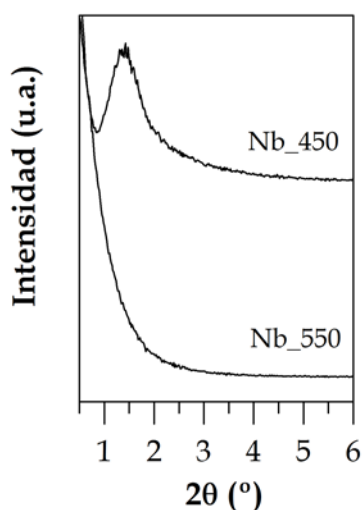


Figura 6.10. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores Nb\_a

En el difractograma de rayos X a alto ángulo (Figura 6.11), no se han detectado otros picos de difracción que pudieran atribuirse a la existencia de fases cristalinas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , y además demuestran la naturaleza amorfa de las paredes del Nb\_450. Mediante análisis químico CHN, se ha comprobado que la calcinación a 450 °C es efectiva para la eliminación de la materia orgánica, ya que los porcentajes de carbono e hidrógeno son 0.07 y 0.38%, respectivamente.

Sin embargo, cabe destacar que el tratamiento térmico del precursor a una temperatura más alta (550 °C) provoca la destrucción de la estructura mesoporosa, ya que desaparece la señal a bajo ángulo (Figura 6.10) y, simultáneamente, aparecen nuevos picos de difracción de baja intensidad en la región de alto ángulo (Figura 6.11) asociados al  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ortorrómbico. Este

comportamiento ha sido previamente observado por Braga *et al.* [16], quienes afirmaron que por debajo de 450 °C se genera una fase amorfa de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pero conforme se incrementa la temperatura comienza a cristalizar la fase ortorrómbica.

Por otro lado, como era de esperar, el óxido de niobio comercial Nb\_C presenta picos de difracción intensos y estrechos en su difractograma a alto ángulo (Figura 6.11), que corresponden a la citada fase cristalina ortorrómbica del óxido de niobio.

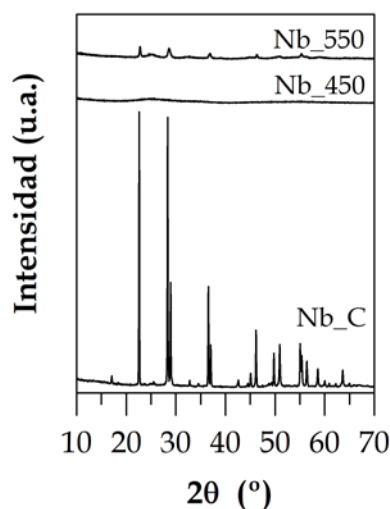


Figura 6.11. Difractogramas de rayos X a alto ángulo de los catalizadores Nb\_a y Nb\_C

### 6.2.2. Adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C

Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C (Figura 6.12) de los catalizadores Nb\_450 y Nb\_550 son de tipo IV y entre los tipos II-IV, respectivamente, según la clasificación IUPAC [17].

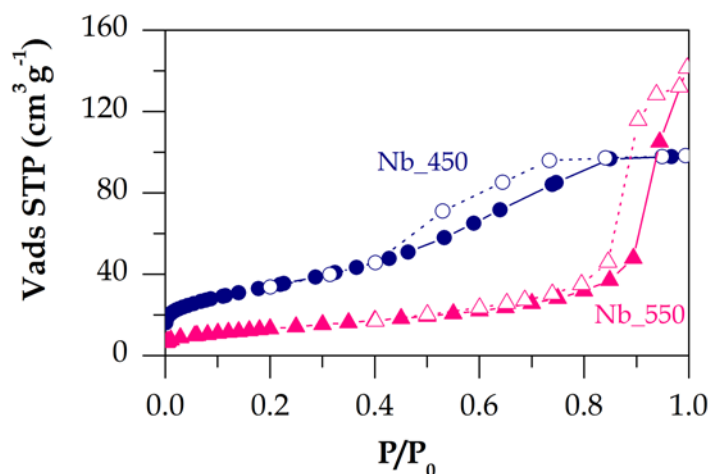


Figura 6.12. Isothermas de adsorción (línea continua) -desorción (línea discontinua) de N<sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores Nb<sub>a</sub>.

La isoterma del catalizador Nb<sub>450</sub> es típica de sólidos mesoporosos, con un ciclo de histéresis tipo H2, que se asocia normalmente con la existencia de poros de tamaños y formas no uniformes. Esto se ha comprobado al representar la distribución del diámetro de poros obtenida por el método BJH empleando la rama de desorción (Figura 6.13 (A)), ya que se trata de una curva relativamente ancha, en un rango amplio de tamaños de poro, indicando una heterogeneidad en el tamaño de los mismos.

Respecto a la isoterma del catalizador Nb<sub>550</sub> (Figura 6.12), intermedia entre los tipos II y IV de la clasificación IUPAC, es característica de sólidos meso-macroporosos. Además, presenta un ciclo de histéresis de tipo H3, el cual corresponde a sólidos que consisten en aglomerados de partículas cuyos poros no tienen ni tamaño ni forma uniformes. Asimismo, se comprueba en la Figura 6.13 (B) que la distribución de tamaños de poros es muy heterogénea, y los poros son de un tamaño muy superior al material calcinado a 450 °C,



demonstrando así la influencia de la temperatura de calcinación en las propiedades texturales.

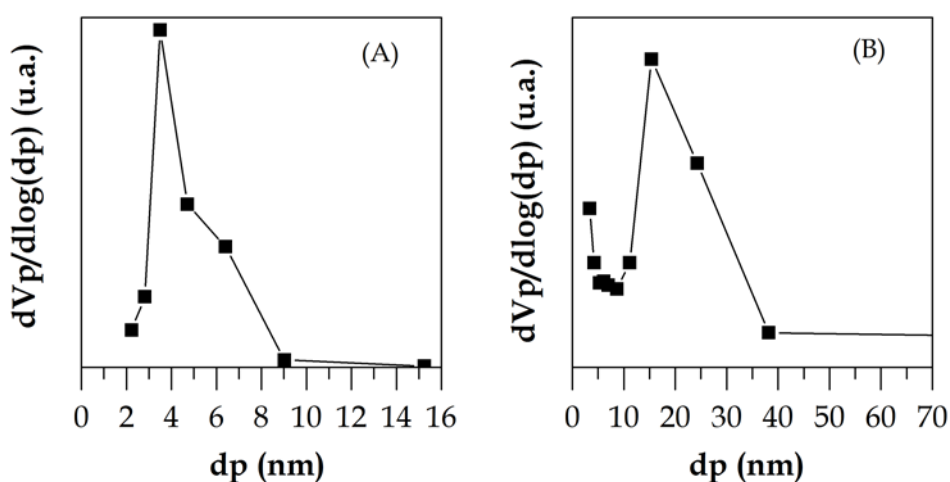


Figura 6.13. Distribución de diámetro de poros de los catalizadores Nb\_450 (A) y Nb\_550 (B).

Los parámetros texturales se recogen en la Tabla 6.1. El catalizador Nb\_450 presenta una superficie específica y un volumen de poros de  $123 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y  $0.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente. El área superficial disminuye considerablemente cuando el catalizador se calcina a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , aunque se produce un incremento en el volumen de poros que pudiera deberse a la formación de macroporos durante el colapso estructural originado por la alta temperatura de calcinación. Mediante el método BJH se ha determinado el diámetro medio de poros, obteniéndose un valor medio de  $3.9 \text{ nm}$  para el catalizador Nb\_450, cercano al máximo observado en la correspondiente distribución de tamaños de poros (Figura 6.13 (A)). Por otra parte, el óxido de niobio comercial tiene una superficie específica muy baja ( $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), principalmente asociada a la superficie externa de los cristalitos.

Tabla 6.1. Propiedades texturales y ácidas de los catalizadores Nb\_a y Nb\_C.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$d_p$ (nm)	$\mu\text{moles}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	$\mu\text{moles}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{m}^{-2}$
Nb_450	123	0.15	3.9	198.6	1.61
Nb_550	48	0.22	14.5	96.5	2.01
Nb_C	4	0.01	20.7	—	—

### 6.2.3. Microscopía electrónica de transmisión

El estudio por microscopía electrónica de transmisión del catalizador Nb\_450 confirma la ausencia de orden a largo alcance, a diferencia de materiales mesoporosos tipo MCM-41 y SBA-15, y el carácter amorfo de las paredes inorgánicas que delimitan los poros. Puede verse en la Figura 6.14 que presenta una estructura mesoporosa con poros en forma de gusano de distinto tamaño. Además, el diámetro de poros coincide con el valor deducido de la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , es decir, se encuentran la mayoría de los poros entre 4-6 nm de diámetro.

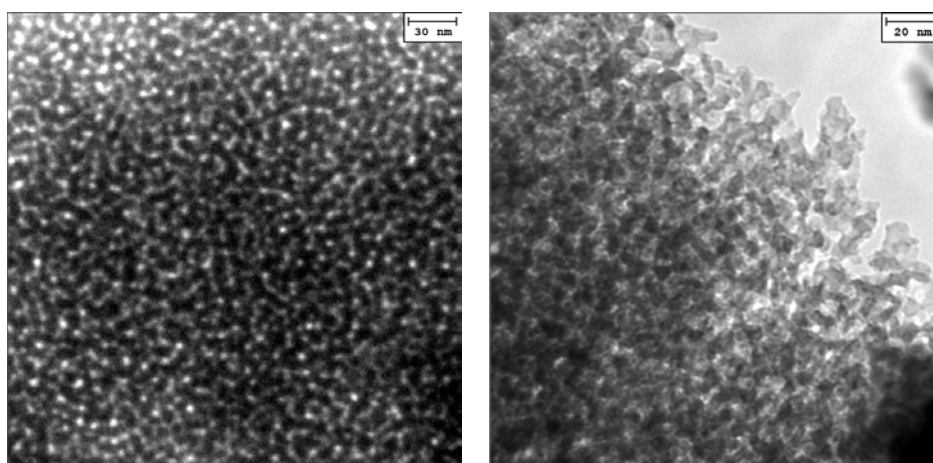
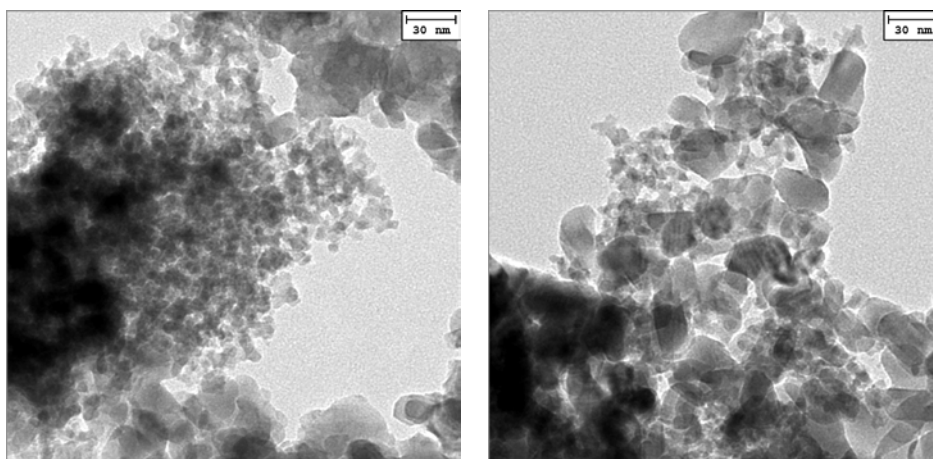


Figura 6.14. Micrografías TEM del catalizador Nb\_450.

Sin embargo, cuando este catalizador se calcina a 550 °C, Nb\_550, las micrografías son diferentes (Figura 6.15), ya que aunque encontramos también partículas irregulares en tamaño y forma, su aglomeración genera poros de mayor diámetro. Estas diferencias de morfología entre los materiales Nb\_450 y Nb\_550 pueden atribuirse al colapso estructural producido al incrementar la temperatura de calcinación hasta 550 °C, como ya se dedujo por difracción de rayos X.



**Figura 6.15.** Micrografías TEM del catalizador Nb\_550.

#### **6.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X**

El análisis XPS es una herramienta muy útil para caracterizar el estado químico de la superficie del catalizador. El estudio realizado revela, como es de esperar, la presencia de O, Nb y C superficiales. En el caso del niobio, se observan dos bandas correspondientes al doblete del Nb 3d (Figura 6.16): 206.8-207.0 eV, asociada al Nb 3d<sub>5/2</sub>, y 209.6-209.7 eV que corresponde al Nb 3d<sub>3/2</sub>. Estos valores son típicos de Nb(V) en un entorno oxidico. Por otra parte,

tanto los catalizadores basados en óxido de niobio mesoporoso calcinado (Nb\_450 y Nb\_550) como el óxido de niobio comercial (Nb\_C) muestran un único pico casi simétrico centrado en 530.2 eV en la región O 1s (Figura 6.16).

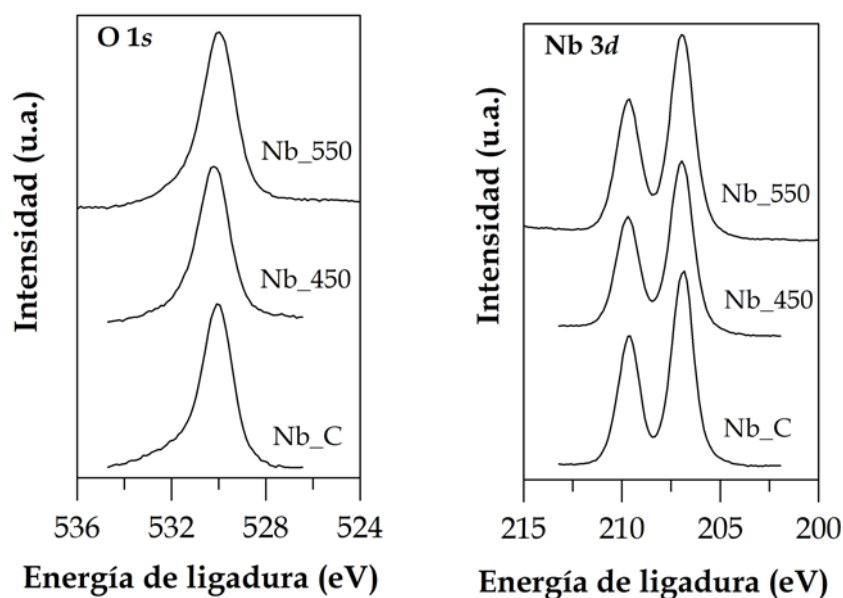


Figura 6.16. Espectros de XPS en las regiones O 1s y Nb 3d de los catalizadores Nb\_a y Nb\_C

La Tabla 6.2 recoge los resultados relativos a energías de ligadura y concentraciones atómicas superficiales, deducidos mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para estos catalizadores. Los valores de energía de ligadura son muy similares para los óxidos de niobio mesoporoso (Nb\_450 y Nb\_550) y comercial (Nb\_C). Por otra parte, las relaciones atómicas superficiales O/Nb son próximas al valor teórico (O/Nb=2.5), aunque los catalizadores Nb\_450 (O/Nb=2.3) y Nb\_550 (O/Nb=2.2) tienen valores inferiores que la niobia comercial Nb\_C (O/Nb=2.4).

Tabla 6.2. Datos de XPS de los catalizadores Nb\_a, Nb\_C y RNb\_450.

Catalizador	Energía de ligadura (eV)		Concentración atómica (%)			O/Nb
	O 1s (eV)	Nb 3d <sub>5/2</sub> (eV)	C 1s	Nb 3d	O1s	
Nb_450	530.3	207.0	21.5	23.6	54.9	2.3
RNb_450	530.2	207.0	30.7	18.6	50.7	2.7
Nb_550	530.0	206.9	23.2	23.9	52.9	2.2
Nb_C	530.1	207.0	27.0	21.6	51.4	2.4

### 6.2.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman ha permitido estudiar la naturaleza del óxido de niobio mesoporoso en función de la temperatura de calcinación (Figura 6.17).

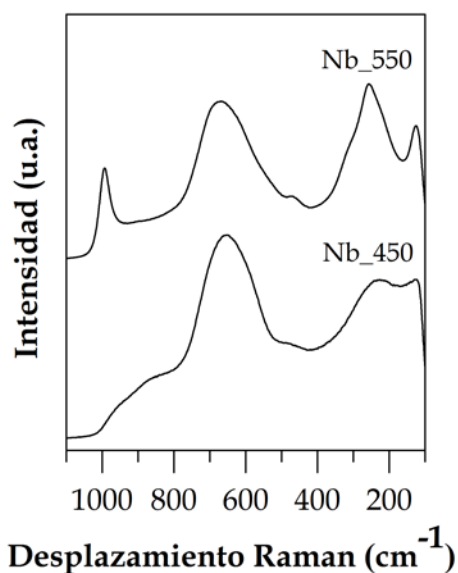


Figura 6.17. Espectros Raman de los catalizadores Nb\_a.

En ambos casos, puede apreciarse una banda ancha en la región 500-750  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a estructuras octaédricas  $\text{NbO}_6$  ligeramente distorsionadas que se relacionan con centros ácidos de tipo Brönsted. Las bandas de vibración entre 100 y 350  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a tensiones simétricas de los poliedros de óxido de niobio y flexiones de los enlaces Nb-O-Nb, cuya definición es mayor para el catalizador Nb\_550 [18]. Sin embargo, la principal diferencia entre los espectros Raman de los catalizadores Nb\_450 y Nb\_550 es la presencia en este último de una banda en torno a 990  $\text{cm}^{-1}$ , que puede asociarse con estructuras octaédricas  $\text{NbO}_6$  altamente distorsionadas relacionadas con centros ácidos de Lewis, la cual no se observa para el material Nb\_450. Por tanto, se detecta la presencia de partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  más cristalinas cuando la temperatura de calcinación del material es 550 °C, lo cual concuerda con los datos deducidos mediante difracción de rayos X.

### 6.2.6. Desorción térmica programada de amoníaco

La acidez total de los catalizadores se ha evaluado mediante DTP- $\text{NH}_3$  (Tabla 6.5 y Figura 6.18). El catalizador Nb\_450 presenta una acidez de 198.6, que disminuye hasta 96.5  $\mu\text{moles NH}_3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  cuando se calcina a 550 °C.

Asimismo, las curvas de DTP- $\text{NH}_3$  (Figura 6.18) reflejan la existencia de centros ácidos de fortaleza variable en ambos catalizadores. Esto puede ser consecuencia de los diferentes entornos del óxido de niobio en la superficie de las paredes amorfas del óxido de niobio mesoporoso, ya detectados mediante espectroscopía Raman.

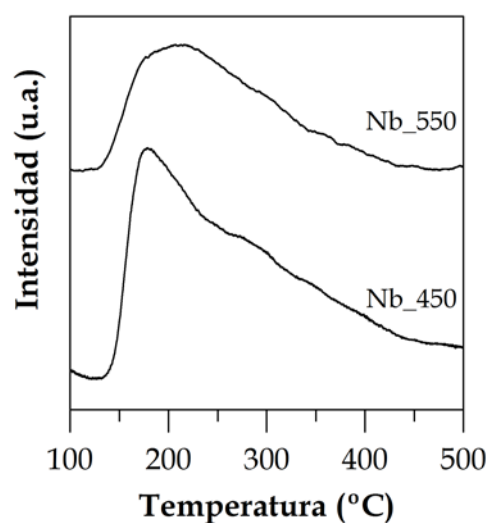


Figura 6.18. Curvas de DTP-NH<sub>3</sub> en función de la temperatura de los catalizadores Nb\_a

### 6.2.7. Actividad catalítica

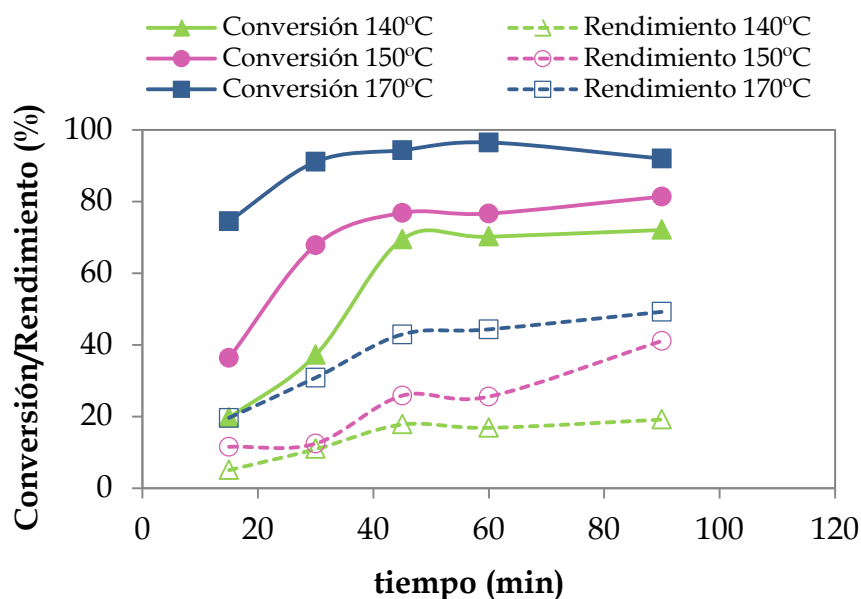
La caracterización físico-química del óxido de niobio mesoporoso refleja que se trata de un sólido ácido de alta superficie específica y tamaños de poros en el rango de los mesoporos, que es estable hasta 450°C. Estas propiedades justifican su uso como catalizador en la deshidratación de D-xilosa a furfural, donde se ha evaluado la influencia de diferentes parámetros experimentales para maximizar el rendimiento en furfural.

#### 6.2.7.1. Influencia de la temperatura y del tiempo de reacción

Según los resultados catalíticos obtenidos con los catalizadores MCM-xNb, expuestos y discutidos en la Sección 6.1, se ha elegido un sistema bifásico,

empleando tolueno como co-disolvente, para estudiar la actividad catalítica del óxido de niobio mesoporoso en la deshidratación de D-xilosa a furfural.

En primer lugar, se ha estudiado la cinética del proceso en el rango de temperatura 140-170 °C (Figura 6.19), donde se comprueba que tanto la conversión como el rendimiento en furfural aumentan con el tiempo y la temperatura de reacción.



**Figura 6.19.** Conversión de D-xilosa y rendimiento en furfural en función del tiempo y la T<sup>a</sup> de reacción en presencia de Nb\_450 (relación másica X:C=3)

La conversión de D-xilosa a 170 °C es superior al 90%, transcurridos únicamente 30 minutos de la reacción, con rendimientos en furfural mayores del 30% y alcanzando 53.5% tras 90 minutos (Figura 6.19). No obstante, cabe destacar que se alcanza un rendimiento a furfural ligeramente inferior (41.1%) a 150 °C para un tiempo similar de reacción. Los valores de conversión de D-xilosa y rendimiento en furfural apenas mejoran a partir de los 45 minutos de



reacción, principalmente a 170 °C. Aunque en la bibliografía, se han alcanzado valores próximos de conversión de D-xilosa y rendimiento a furfural con catalizadores basados en fosfatos [19-21], el óxido de niobio mesoporoso requiere menores tiempos de reacción cuando se trabaja a 170 °C, e incluso se obtienen valores cercanos cuando la reacción se lleva a cabo a 150 °C.

Por lo tanto, se demuestra que la síntesis de un óxido de niobio mesoestructurado es una estrategia válida para incrementar el número de centros ácidos y preparar catalizadores que sean activos en la deshidratación de D-xilosa a furfural, similar a la dispersión de esta fase activa sobre un soporte. Considerando los resultados obtenidos, se ha decidido realizar la optimización del resto de parámetros experimentales a 150 °C y 45 minutos de tiempo de reacción.

#### 6.2.7.2. Influencia de la carga de catalizador

Se ha estudiado también la influencia de la relación másica D-xilosa:catalizador, variando su valor entre 4:1 y 1:1 en el sistema bifásico agua-tolueno. En este caso, los resultados se han representado como mmoles de D-xilosa convertidos y mmoles de furfural producidos por gramo de catalizador y por unidad de tiempo. La conversión de D-xilosa (Figura 6.20) aumenta con la relación másica D-xilosa:catalizador, alcanzando su valor máximo (0.084 mmoles D-xilosa convertida·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>) para una relación másica 4:1. Sin embargo, la producción de furfural es máxima para una relación D-xilosa:catalizador igual a 3:1, obteniéndose 0.0033 mmoles de furfural producido·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>, y disminuye cuando se emplea un valor superior. Este hecho puede deberse a que las reacciones secundarias se vean favorecidas cuando hay un exceso de furfural, lo que podría explicarse por la mayor

cantidad de D-xilosa convertida a furfural cuando se emplea una relación D-xilosa:catalizador de 4:1.

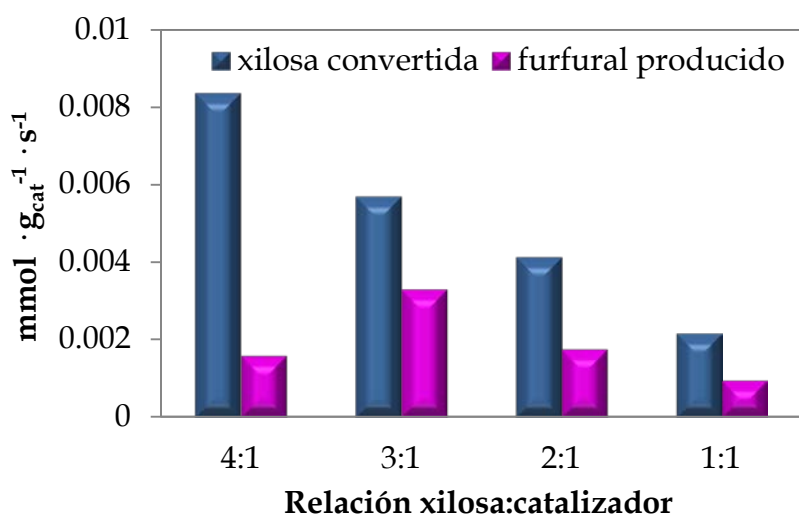
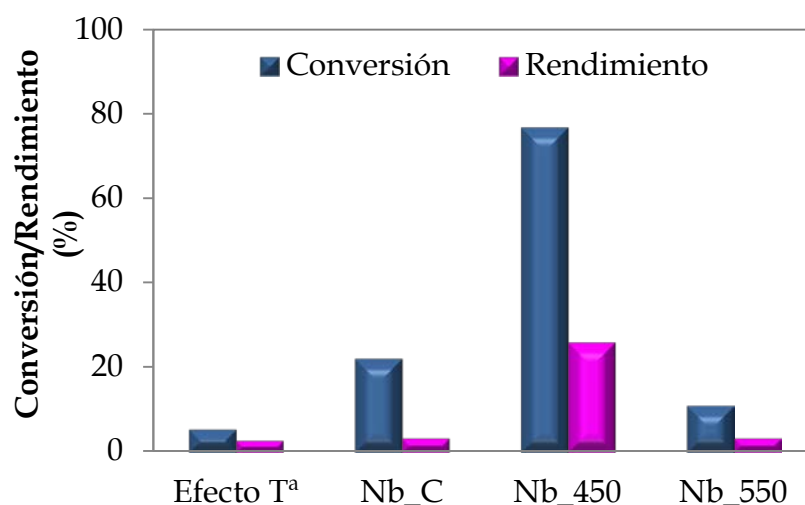


Figura 6.20. Conversión de D-xilosa y rendimiento a furfural en función de la relación másica D-xilosa:catalizador usando Nb\_450 a 150 °C tras 45 min

### 6.2.7.3. Comparación con un óxido de niobio comercial

La actividad catalítica del óxido de niobio mesoporoso se ha comparado con la obtenida en ausencia de catalizador y con un óxido de niobio comercial másico. La contribución térmica (Figura 6.21) al proceso es prácticamente despreciable en estas condiciones de reacción (150 °C y 45 min), ya que tanto la conversión como el rendimiento son prácticamente nulos. Por otro lado, el uso de Nb\_C origina una conversión de D-xilosa (22.3%) y un rendimiento a furfural (3.4%) bastante bajos, mientras que con el Nb\_450 mesoporoso se alcanzan valores de 76.9% y 26.9%, respectivamente. Sin embargo, la pérdida de orden estructural que sufre este catalizador cuando se

calcina a 550 °C hace que el comportamiento catalítico del Nb\_550 empeore considerablemente.



**Figura 6.21.** Comparación del comportamiento catalítico entre los catalizadores Nb\_C y Nb\_a, y el proceso no catalítico, a 150 °C después de 45 min (relación másica X:C=3)

Por tanto, se demuestra que las propiedades texturales ejercen un fuerte impacto sobre la actividad catalítica, de manera que la estructura mesoporosa del Nb\_450 facilita la accesibilidad de las moléculas de D-xilosa a los centros ácidos. De esta forma, el diámetro medio de poros del Nb\_450 es lo suficientemente grande como para favorecer la difusión de los reactivos ( $\varnothing_{xilosa}=0.68$  nm) y de los productos ( $\varnothing_{furfural}=0.57$  nm) hacia/desde los centros ácidos localizados en la superficie del óxido de niobio mesoporoso, mientras que en el caso del óxido de niobio másico (Nb\_C) los centros catalíticos se encuentran sobre la superficie externa de los cristales.

En lo que respecta a la naturaleza de esos centros ácidos, se ha comentado anteriormente que ambos tipos de centros son activos en esta

reacción, pero que los centros ácidos de Lewis promueven la deshidratación de forma más rápida; sin embargo, la selectividad a furfural en estos centros suele ser menor [5]. Esta mayor velocidad se debe a que promueven la isomerización de la D-xilosa a xilulosa, siendo necesaria la presencia de centros ácidos de Brönsted para deshidratarla a furfural [22, 23]. Es un hecho conocido que el óxido de niobio presenta centros ácidos de Lewis asociados a la presencia de especies de Nb deficientemente coordinadas, pero estos centros pueden convertirse en centros ácidos de tipo Brönsted en presencia de agua. Por tanto, la alta velocidad que presenta el Nb\_450 para la deshidratación de D-xilosa en la Figura 6.19 se debe probablemente a los centros ácidos de tipo Lewis que posee este material, mientras que la selectividad a furfural puede asociarse a los centros ácidos de tipo Brönsted generados por la interacción de centros ácidos de Lewis superficiales con moléculas de agua a la temperatura de la reacción.

#### 6.2.7.4. Estudio de la estabilidad y caracterización del catalizador usado

Finalmente, con el fin de comprobar la estabilidad del catalizador se ha estudiado su reutilización. Se observa en la Figura 6.22 que tanto la conversión de D-xilosa como el rendimiento a furfural disminuyen en el segundo ciclo y, sobre todo, en el tercer ciclo. Esto puede deberse a que el catalizador Nb\_450 presenta una alta densidad de sitios ácidos en comparación con los catalizadores estudiados en la Sección 6.1 y, como consecuencia de ello se facilite la formación de mayor cantidad de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, que ocasionan su desactivación. Por este motivo, se ha regenerado el catalizador mediante una etapa de calcinación a 450 °C (TNb\_450) y se ha evaluado de nuevo su comportamiento catalítico. Sin embargo, puede comprobarse en la Figura 6.22 que no se recuperan los valores

obtenidos para el primer y segundo ciclo, por lo que en estas condiciones, el catalizador Nb\_450 no puede reutilizarse. Este hecho pudiera explicarse por la menor estabilidad térmica del óxido de niobio mesoporoso, donde el calor desprendido durante la calcinación de los residuos carbonosos afecta a las propiedades del catalizador.

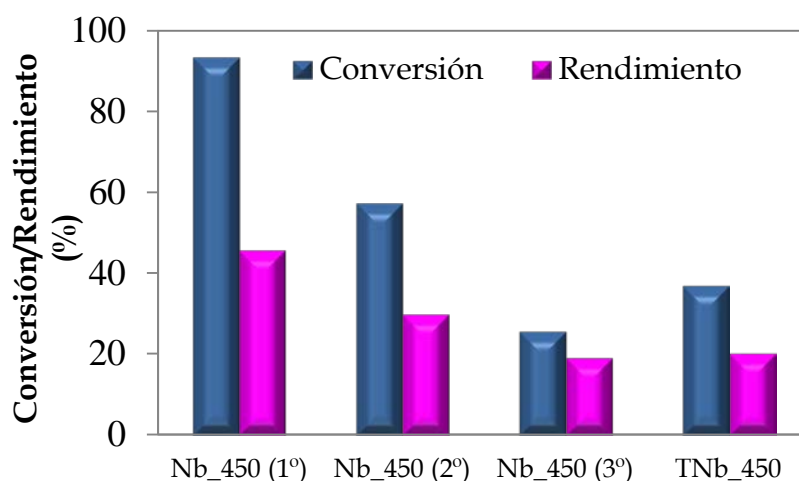


Figura 6.22. Ciclos de reutilización del catalizador Nb\_450 y TNb\_450 a 150 °C durante 1 h y una relación mástica X:C=1

En lo que respecta a la estabilidad de catalizadores sólidos ácidos activos en la deshidratación de D-xilosa a furfural, algunos autores han encontrado especies disueltas en el medio de reacción, confirmando la lixiviación de parte del catalizador [14, 19]. Por esta razón, se ha medido mediante ICP-MS el contenido en niobio de ambas fases, agua y tolueno, tras llevar a cabo la reacción en las condiciones estudiadas (150 °C y 60 min), obteniéndose que la cantidad de niobio total en disolución es inferior al 0.5% en peso del niobio que contenía originalmente el catalizador Nb\_450.

Finalmente, se ha realizado también la caracterización del catalizador usado tras la reacción a 150 °C y 60 minutos para conocer cómo afecta a sus propiedades. Así, se ha comprobado mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub> que el área específica del catalizador Nb\_450 apenas varía tras la reacción, ya que pasa de 123 a 114 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Por otro lado, las señales O 1s y Nb 3d obtenidas del análisis de XPS del catalizador usado son débiles (espectros no incluidos), lo cual puede deberse a la presencia de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, puede notarse en la Tabla 6.2 que no existen diferencias significativas entre los valores de energía de ligadura entre el catalizador fresco y usado. La relación atómica O/Nb es ligeramente superior (O/Nb=2.7) para el catalizador tras la reacción; esto puede explicarse por la presencia de huminas en su superficie externa que son las responsables de la pérdida de rendimiento a furfural. Además, el porcentaje atómico de carbono en el catalizador usado es superior al del material antes de la reacción. Asimismo, se han determinado los porcentajes de carbono e hidrógeno para el Nb\_450 usado mediante análisis CHN, obteniéndose un 4.11 y un 0.76% respectivamente.

### 6.2.8. Conclusiones

- o La síntesis de un óxido de niobio mesoporoso es una buena alternativa para generar una gran cantidad de especies de niobio superficiales que sean activas en la deshidratación de D-xilosa a furfural, mejorando considerablemente los resultados que se obtienen con un óxido de niobio comercial cristalino, de tal forma que se alcanza una conversión superior a 90% y un rendimiento a furfural del 50%, a 170 °C tras 90 minutos de tiempo de reacción.

- El catalizador Nb\_450 presenta elevados valores de conversión de D-xilosa y rendimiento a furfural (81.4 y 41.1%, respectivamente), incluso a una temperatura de reacción de 150 °C con el mismo tiempo de reacción.
- Aunque la lixiviación de la fase activa es despreciable, el óxido de niobio mesoporoso no mantiene su actividad catalítica tras diversos ciclos en las condiciones de reacción estudiadas.

### **6.3. Catalizadores basados en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> incorporado sobre diferentes soportes**

Una vez comprobada la eficacia del óxido de niobio como fase activa para la deshidratación de D-xilosa a furfural, se ha procedido a emplear estos catalizadores en *reactores de mayor tamaño* y durante *mayores períodos de reacción*, con el fin de evaluar su posible aplicación industrial, por lo que las condiciones experimentales empleadas difieren de las estudiadas en las Secciones 6.1 y 6.2. Para ello, se ha decidido emplear catalizadores basados en óxido de niobio soportado en lugar de óxido de niobio mesoporoso, ya que presentan una mayor estabilidad y pueden reutilizarse, además de que su síntesis a mayor escala resulta más reproducible. De esta forma, se ha dispersado esta fase activa *sobre diferentes soportes*, para estudiar así la influencia de su naturaleza sobre la actividad catalítica. Los catalizadores preparados se han etiquetado como X-yNb, donde X representa el soporte empleado e y el porcentaje en peso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> incorporado sobre dicho soporte. Por un lado, se han empleado dos soportes comerciales: SiO<sub>2</sub> (Si) y γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al), y dos sílices mesoporosas sintetizadas en el laboratorio, MCM y SBA. Aunque el catalizador que ha presentado mejor comportamiento catalítico en la Sección 6.1 ha sido el MCM-16Nb, el contenido de óxido de niobio que se ha incorporado a los diferentes

soportes es del 12%, ya que el resultado catalítico era similar y el volumen incipiente de los soportes comerciales es inferior al de las sílices mesoporosas, por lo que se requiere un mayor número de impregnaciones para alcanzar el porcentaje del 16%, que empeoran la dispersión de la fase activa. Así se han preparado los catalizadores Si-12Nb, MCM-12Nb, SBA-12Nb y Al-12Nb. Por otra parte, se ha estudiado también el efecto de la carga incorporada de óxido de niobio para el soporte tipo SBA-15, para lo que se han preparado catalizadores con un 4 y un 20% (SBA-4Nb y SBA-20Nb).

Finalmente, aunque se ha demostrado que el uso de un co-disolvente orgánico como el tolueno consigue reducir las reacciones secundarias que conllevan pérdidas de rendimiento en furfural, se ha evaluado su efectividad en estas condiciones de reacción a mayor escala y se ha comparado con los resultados que se obtienen cuando se emplea agua como único disolvente. Además, se ha estudiado el *stripping con N<sub>2</sub>* como método alternativo para extraer el furfural del medio de reacción, ya que el uso de un co-disolvente conlleva etapas de separación y purificación que influyen en el coste global del proceso catalítico.

### 6.3.1. Difracción de rayos X

En primer lugar, se observa en la Figuras 6.23 que la estructura de los soportes mesoporosos se mantiene tras la impregnación y calcinación a 550°C, ya que los difractogramas a bajo ángulo muestran las señales de difracción asociadas al ordenamiento hexagonal de los soportes MCM y SBA.

El catalizador MCM-12Nb presenta una banda ancha e intensa que puede asignarse a la difracción de los planos (1 0 0) del soporte MCM-41 (Figura 6.23 (A)). Por otro lado, los difractogramas a bajo ángulo de los



materiales soportados sobre SBA-15 (SBA-yNb) muestran una señal muy intensa a  $2\theta=1.05^\circ$  (Figura 6.23 (B)). Además, para estos catalizadores basados en sílice SBA-15 se observan también tres picos más débiles situados entre  $2-3^\circ$ , que pueden asociarse a planos (1 1 0), (2 0 0) y (2 1 0) de la estructura hexagonal típica de estos materiales mesoporosos [24]. La incorporación de óxido de niobio origina una atenuación de los picos de difracción, más importante para mayores contenidos de fase activa sobre SBA (Figura 6.23 (B)). Esto puede deberse al ligero deterioro estructural ocasionado por la descomposición del oxalato, empleado en el proceso de impregnación, ya observado por Li *et al.* [25]. Sin embargo, la reducción de la intensidad de los picos de difracción a bajo ángulo puede deberse también al *scattering* asociado a la presencia de altas cargas de óxido de niobio en los catalizadores, pero este efecto no puede corregirse ya que se trata de materiales amorfos.

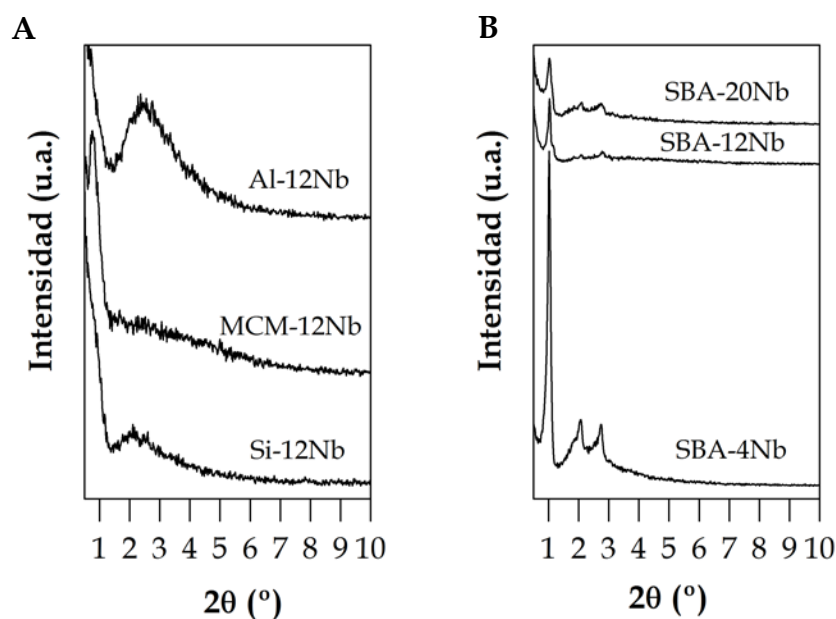


Figura 6.23. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores (A) Al-12Nb, Si-12Nb y MCM-12Nb, y (B) SBA-yNb

Por otra parte, los catalizadores Si-12Nb y Al-12Nb exhiben una banda ancha en el difractograma a bajo ángulo, que es más intensa en el caso del catalizador soportado sobre alúmina, que demuestra cierto orden a largo alcance del sistema poroso de estos materiales, pero sin orden estructural (Figura 6.23 (A)).

En la Figura 6.24 se representan los difractogramas a alto ángulo de los catalizadores:

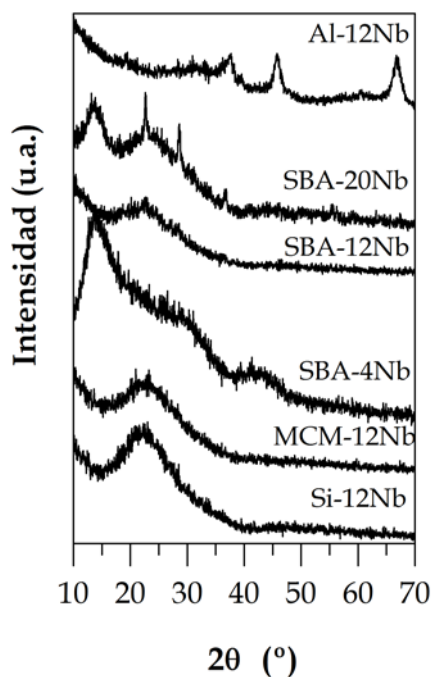


Figura 6.24. Difractogramas de rayos X a alto ángulo de los catalizadores X-yNb

Los difractogramas a alto ángulo no evidencian la existencia de fases cristalinas de óxido de niobio, excepto para el catalizador con el mayor contenido en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , SBA-20Nb, donde pueden identificarse reflexiones características de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hexagonal (PDF 00-007-0061), aunque dado su baja

cristalinidad no puede descartarse que se trate de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ortorrómbico. Además, en el difractograma del catalizador Al-12Nb aparecen señales de difracción características de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 6.3.2. Adsorción-desorción de $\text{N}_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

Todas las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 6.25 y 6.26) son de Tipo IV según la clasificación IUPAC, características de materiales mesoporosos. El catalizador MCM-12Nb (Figura 6.25) no presenta ciclo de histéresis, mientras que los catalizadores Si-12Nb y Al-12Nb exhiben un ciclo de histéresis tipo H3 correspondiente a sólidos que consisten en aglomerados de partículas cuyos poros no tienen ni tamaño ni forma uniformes.

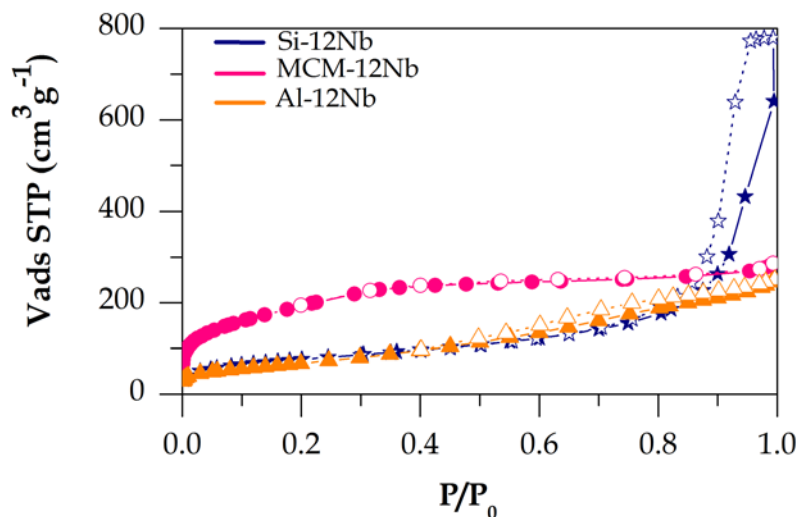


Figura 6.25. Isotermas de adsorción (línea continua) - desorción (línea discontinua) de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  de los catalizadores Al-12Nb, Si-12Nb y MCM-12Nb

El catalizador SBA-12Nb (Figura 6.26), presenta un ciclo de histéresis de tipo H2 que, según Leofanti *et al.* [17], es característico de canales cilíndricos

de tamaño y forma no uniformes. Por otra parte, la forma de las isothermas se mantiene cuando se incorporan distintas cantidades de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a la sílice mesoporosa tipo SBA-15 (Figura 6.26).

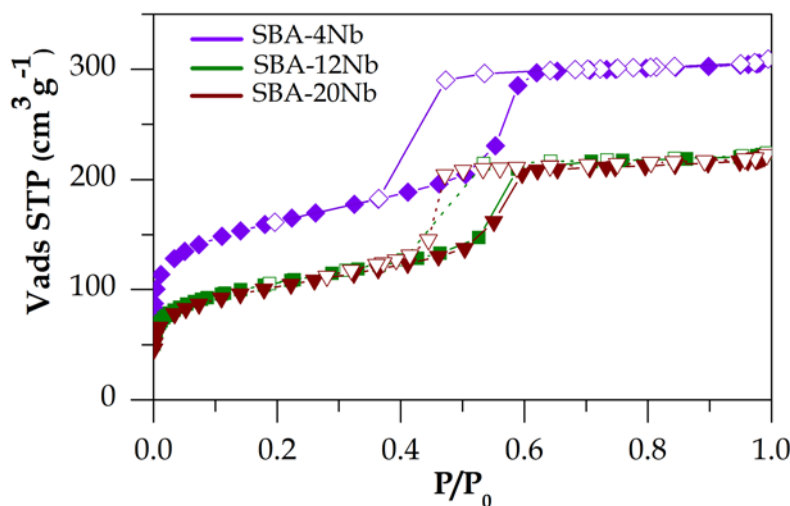


Figura 6.26. Isothermas de adsorción (línea continua) - desorción (línea discontinua) de N<sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores SBA-yNb.

Las propiedades texturales de los catalizadores se recogen en la Tabla 6.3. En todos los casos, el área BET y el volumen de los poros disminuyen cuando se incorpora el óxido de niobio a los distintos soportes. Además, para el caso de los materiales soportados sobre SBA-15, esta disminución es más drástica cuando se incrementa el porcentaje de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> incorporado por encima de un 12%. Esto se debe a la descomposición de grandes cantidades de oxalato, que pueden destruir parcialmente la estructura, como ya se ha corroborado mediante DRX. Por otro lado, el diámetro medio de poros apenas varía, lo cual corrobora que las partículas de óxido de niobio se encuentran dispersas de forma homogénea sobre la superficie del soporte y no están bloqueando los mesoporos (Tabla 6.3).

Tabla 6.3. Propiedades texturales de los catalizadores X-yNb.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$d_p$ (nm)
SiO <sub>2</sub>	425	0.95	10.7
Si-12Nb	278	1.20	17.4
MCM	1441	1.16	2.9
MCM-12Nb	691	0.43	3.1
SBA	604	0.52	3.7
SBA-4Nb	576	0.48	3.5
SBA-12Nb	351	0.34	3.7
SBA-20Nb	365	0.34	3.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	279	0.41	6.4
Al-12Nb	252	0.39	6.0

### 6.3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

En la Tabla 6.4 se recogen los valores de energía de ligadura de las señales correspondientes al Si 2*p*, O 1*s*, Al 2*p* y Nb 3*d* junto con las concentraciones atómicas superficiales de dichos elementos. Para los catalizadores soportados sobre sílice, los valores de energía de ligadura del Si 2*p* están en el intervalo 103.4-103.6 eV, lo cual concuerda con los valores del silicio en la sílice [26-28]. Del mismo modo, el valor de energía de ligadura correspondiente a la región del Al 2*p* obtenido para el catalizador Al-12Nb (74.4 eV), se corresponde con el valor característico del Al en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [28, 29].

En lo que respecta a las señales del O 1*s* (Figura 6.27), se observa una señal simétrica centrada a 531.11 eV en el caso del catalizador Al-12Nb y entre 532.7 y 532.9 eV para los catalizadores basados en sílice. Dichas señales son las típicas del O 1*s* en la alúmina [30] y sílice [26], respectivamente. Además, este

pico muestra un hombro a mayor energía de ligadura para el catalizador SBA-20Nb, el cual puede deberse a la presencia de partículas segregadas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o incluso otras especies de niobio sobre la superficie externa del SBA-15, como mostraba el análisis por DRX (Figura 6.24).

**Tabla 6.4. Datos de XPS de los catalizadores X-yNb.**

Catalizador	Energía de ligadura (eV)			Nb/ Si(Al)	Nb/ Si(Al)
	Si(Al) 2p (eV)	O 1s (eV)	Nb 3d <sub>5/2</sub> (eV)	XPS	Teórico
Si-12Nb	103.4	532.7	207.5	0.029	0.061
MCM-12Nb	103.4	532.8	207.6	0.025	0.061
SBA-4Nb	103.4	532.8	Muy ancha	0.015	0.019
SBA-12Nb	103.5	532.8	Muy ancha	0.053	0.061
SBA-20Nb	103.6	532.9 529.8	206.3 207.8	0.104	0.112
Al-12Nb	74.4	531.1	207.2	0.135	0.052

Por otra parte, los valores de energía de ligadura correspondientes al doblete del Nb 3d se encuentran dentro del rango típico de Nb(V) en un entorno oxidico (Tabla 6.4). Sin embargo, para los catalizadores soportados sobre SBA, las bandas son más anchas (Figura 6.27) y su resolución mejora con el aumento del contenido en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. De hecho, para el catalizador SBA-20Nb, la señal del Nb 3d<sub>5/2</sub> puede deconvolucionarse en dos componentes a 206.3 y 207.8 eV que corresponden a la presencia de pequeños cristales de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y óxido de niobio bien disperso sobre el soporte, respectivamente. Es poco probable que estos valores más bajos de energía de ligadura estén asociados con la reducción del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ya que las energías de ligadura correspondientes al Nb 3d para el Nb(0), NbO y NbO<sub>2</sub> se situarían a 202.2, 203.7 y 205.7 eV, respectivamente [31].

Respecto a las relaciones atómicas superficiales, la relación Nb/Si(Al) superficial es menor que la teórica, sobre todo para los catalizadores Si-12Nb y MCM-12Nb (Tabla 6.4). Se aprecia, además, que conforme se incrementa el contenido en óxido de niobio en los catalizadores SBA-yNb, la relación Nb/Si en la superficie se aproxima a su valor teórico, siendo valores muy cercanos para el material SBA-20Nb y corroborando de nuevo la presencia de partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la superficie del catalizador. En el caso del Al-12Nb, la relación Nb/Al superficial presenta un valor superior al teórico, por lo que es posible que exista óxido de niobio localizado sobre la superficie externa, aunque estas partículas no se hayan detectado por difracción de rayos X.

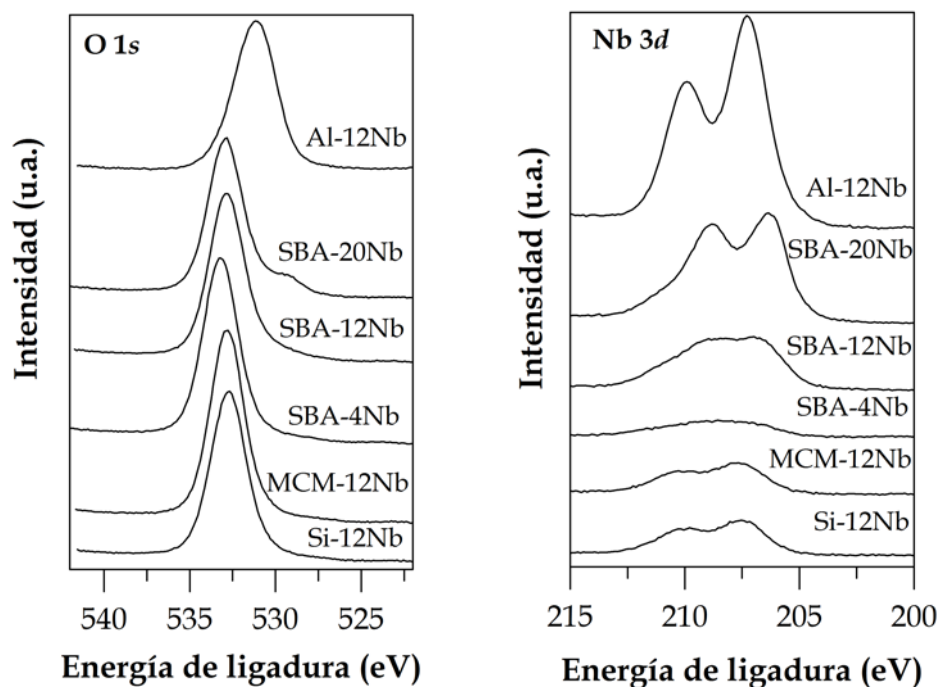


Figura 6.27. Espectros de XPS en las regiones O 1s y Nb 3d de los catalizadores X-yNb

### 6.3.4. Espectroscopía Raman

Se han realizado los espectros Raman de los catalizadores (Figura 6.28), pero el catalizador MCM-12Nb no muestra señales en las condiciones de análisis, lo que puede deberse a que la especie de óxido de niobio se encuentran muy dispersas sobre la superficie de este catalizador. Para el resto de los catalizadores soportados sobre sílice, se observa (Figura 6.28) una banda en la región 500-750  $\text{cm}^{-1}$ , aunque es casi imperceptible para el catalizador SBA-4Nb. Esta banda se asocia a estructuras octaédricas  $\text{NbO}_6$  ligeramente distorsionadas que se relacionan con centros ácidos de tipo Brönsted [32]. Sin embargo, esta banda no se detecta para el catalizador Al-12Nb.

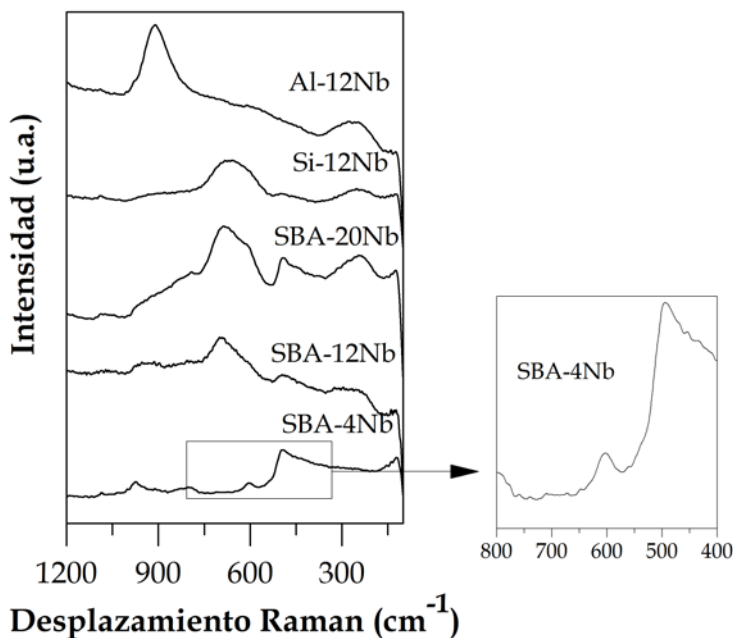


Figura 6.28. Espectros Raman de los catalizadores X-yNb.

También aparece una banda en la región de 800-1000  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a estructuras octaédricas  $\text{NbO}_6$  altamente distorsionadas relacionadas



con los centros ácidos de tipo Lewis [32]. Esta banda se observa claramente para el catalizador Al-12Nb y se intuye para los catalizadores SBA-4Nb y SBA-12Nb.

En la región comprendida entre 200 y 300  $\text{cm}^{-1}$  se detecta una banda que puede asociarse a la presencia de nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [33]. Esta banda aumenta su intensidad con el contenido de óxido de niobio para los catalizadores basados en SBA-15 y es claramente visible para el catalizador Al-12Nb. Para los catalizadores SBA-20Nb y Al-12Nb se ha detectado además una banda en la región comprendida entre 200 y 300  $\text{cm}^{-1}$  que demuestra la presencia de nanopartículas cristalinas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Esta banda se intuye también para el catalizador SBA-12Nb, pero no se detecta para el SBA-4Nb, y su intensidad aumenta con el contenido en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en los catalizadores, como ya afirmaron Jehng *et al.* [33].

Finalmente, las bandas en el espectro Raman situadas a 607 y 490  $\text{cm}^{-1}$  pueden asociarse a vibraciones de la sílice amorfa [34, 35]. La banda ubicada a 607  $\text{cm}^{-1}$  prácticamente no se percibe en los catalizadores, salvo para el SBA-4Nb, ya que aparece solapada con la banda asociada a estructuras octaédricas  $\text{NbO}_6$  ligeramente distorsionadas. Sin embargo, para todos los catalizadores soportados sobre SBA-15, SBA-yNb, se observa la banda a 492  $\text{cm}^{-1}$ .

### **6.3.5. Desorción térmica programada de amoníaco.**

En general, se observa que la acidez de todos los catalizadores aumenta, como es de esperar, cuando se incorpora el óxido de niobio al soporte (Tabla 6.5), excepto en el caso del catalizador Al-12Nb. Esto se debe a que la sílice por sí misma prácticamente no presenta acidez, ya que no se ha detectado

para los soportes Si y MCM, y el valor de acidez para el soporte SBA es muy bajo.

La acidez de los catalizadores soportados sobre SBA-15 aumenta con el contenido en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> desde un 4 hasta un 12%, para posteriormente disminuir para el catalizador SBA-20Nb. Este hecho indicaría que, para altos contenidos en óxido de niobio, la presencia de partículas de mayor tamaño, ya detectadas por DRX y espectroscopía Raman, origina una menor acidez al tener una menor dispersión de la fase activa. En la Tabla 6.5 se recogen también los valores de acidez por unidad de superficie, siendo los catalizadores Al-12Nb y SBA-12Nb los que presentan una mayor densidad de centros ácidos.

**Tabla 6.5. Propiedades ácidas de los catalizadores X-yNb.**

Catalizador	$\mu\text{moles NH}_3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	$\mu\text{moles NH}_3 \cdot \text{m}^{-2}$	$C_L / C_{B+} C_L^{[a]}$
Si	n.d.	n.d.	n.d.
Si-12Nb	139.2	0.50	0.61
MCM	n.d.	n.d.	n.d.
MCM-12Nb	183.9	0.27	0.68
SBA	18.1	0.03	n.d.
SBA-4Nb	39.9	0.07	0.68
SBA-12Nb	318.1	0.91	0.90
SBA-20Nb	273.2	0.75	0.41
Al	543.5	1.95	1.0
Al-12Nb	430.4	1.71	0.73

<sup>[a]</sup> Determinada por FTIR tras la adsorción de piridina y su desorción a 200 °C

Por otra parte, la fortaleza de los centros ácidos se puede evaluar a partir de la temperatura de desorción del NH<sub>3</sub>, ya que cuanto mayor es esta temperatura, más fortaleza exhiben los centros ácidos [36]. Por este motivo, la

concentración de centros ácidos de distinta fortaleza se ha calculado integrando las curvas de DTP-NH<sub>3</sub> en diferentes rangos de temperatura (Figura 6.29). La mayoría de las moléculas de amoníaco se desorben entre 100 y 400 °C para todos los catalizadores.

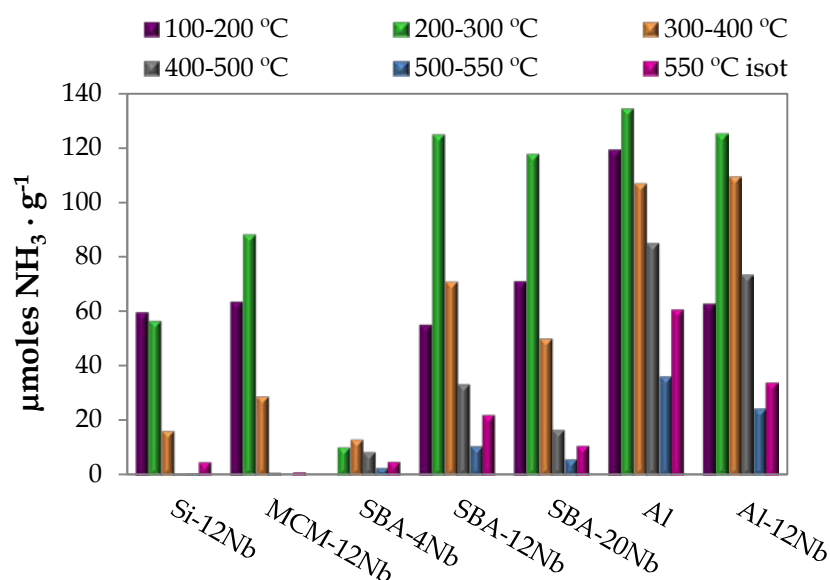


Figura 6.29. Curvas de DTP-NH<sub>3</sub> en función de la temperatura de los catalizadores X-yNb y el soporte Al.

Sin embargo, los catalizadores soportados sobre SBA y, principalmente, el catalizador Al-12Nb, presentan una desorción apreciable de moléculas de amoníaco entre 400 y 550 °C. Estos resultados reflejan la distribución heterogénea de centros ácidos sobre estos catalizadores, con una fracción considerable de centros ácidos fuertes. En el caso del catalizador Al-12Nb, estos centros ácidos fuertes ya se detectaron para el soporte puro (Al), por lo que parece lógico pensar que no corresponden a centros ácidos asociados al óxido de niobio soportado. En cambio, el soporte SBA no muestra centros

ácidos detectables, por lo que estos nuevos centros ácidos se deben a la presencia de especies de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (SBA-yNb).

### 6.3.6. Estudio de la adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En la Tabla 6.5 se muestran los resultados obtenidos en el estudio de adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Aunque se han detectado ambos tipos de centros ácidos, Lewis y Brönsted, en todos los catalizadores, en general la concentración de tipo Lewis es mayor. La incorporación de óxido de niobio a la sílice introduce centros ácidos de tipo Lewis y de tipo Brönsted, que no existían en la sílice pura. Sin embargo, la alúmina por sí misma, presenta centros ácidos que son únicamente de tipo Lewis, que pueden desaparecer cuando se incorpora el óxido de niobio, a la vez que se crean centros ácidos de Brönsted [37].

La concentración de centros ácidos de Lewis aumenta al hacerlo el contenido en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hasta un 12%, pero disminuye para el catalizador SBA-20Nb (Tabla 6.5), evolución ya observada mediante DTP- $\text{NH}_3$ . Cabe destacar que los catalizadores que presentan una mayor relación de centros ácidos tipo Lewis respecto del total son Al-12Nb y SBA-12Nb. Ambos catalizadores mostraron en los espectros Raman señales asociadas a especies de óxido de niobio responsables de este tipo de centros. Si comparamos los valores de  $C_L/C_L+C_B$  para los tres soportes silíceos (Si, MCM y SBA) con un 12% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , puede notarse que los valores obtenidos para Si-12Nb y MCM-12Nb son bastantes similares entre sí, pero inferiores al que se obtiene para el catalizador SBA-12Nb, por lo que parece que el soporte tipo SBA-15 favorece la formación de centros ácidos de Lewis tras la incorporación del óxido de niobio. Además,

el catalizador Al-12Nb es el único que tras la desgasificación a 200 °C mantiene la señal correspondiente a la vibración  $8a$  (1610-1620  $\text{cm}^{-1}$ ), demostrando así la existencia de centros ácidos de Lewis fuertes.

### **6.3.7. Actividad catalítica**

En el estudio del comportamiento catalítico de estos materiales en la deshidratación de D-xilosa a furfural se ha evaluado la influencia de diferentes parámetros experimentales y se han comparado dos métodos de extracción de furfural para minimizar las posibles reacciones secundarias: el uso de tolueno como co-disolvente y el *stripping* con  $\text{N}_2$ , con el sistema convencional que utiliza agua como único disolvente.

#### 6.3.7.1. Influencia del soporte empleado y del uso del tolueno como co-disolvente

El disolvente más utilizado para esta reacción es el agua, ya que el empleo de otros disolventes, como por ejemplo dimetilsulfóxido, puede reducir la concentración de centros ácidos de Lewis sobre la superficie del catalizador. Además, se ha demostrado que los catalizadores que contienen este tipo de centros ácidos, como el óxido de niobio hidratado, son estables hidrotermalmente [38]. En primer lugar, se ha realizado un estudio preliminar de los diferentes catalizadores basados en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y se han comparado los resultados catalíticos obtenidos en medio acuoso y en un sistema bifásico agua-tolueno. La evolución de la conversión de D-xilosa con el tiempo de reacción es similar para ambos tipos de sistemas de reacción (Figura 6.30), es decir, agua y agua-tolueno.

La adición de tolueno como co-disolvente apenas afecta a la conversión de D-xilosa, pero mejora considerablemente el rendimiento a furfural, ya que

lo extrae del medio de reacción, evitando así las posibles reacciones secundarias (Figura 6.31). La Figura 6.30 revela que, en todos los casos, la conversión de D-xilosa aumenta con el tiempo de reacción, aunque este incremento es menor transcurridas 24 horas de reacción. Este comportamiento se debe principalmente a la desactivación de los centros ácidos por la presencia de depósitos de huminas, que provocan una caída en la actividad de la deshidratación de D-xilosa. Puede apreciarse también que la evolución de la actividad para los catalizadores soportados sobre las distintas sílices es muy similar, pero diferente de la actividad del catalizador soportado sobre alúmina. En cuanto a la selectividad a furfural, se observa en la Figura 6.31 (A) que tiende a disminuir cuando únicamente se utiliza agua como disolvente, a diferencia de la Figura 6.31 (B) en la que puede verse cómo la selectividad se mantiene prácticamente constante durante 24 horas de reacción, cuando se emplea el sistema bifásico agua-tolueno.

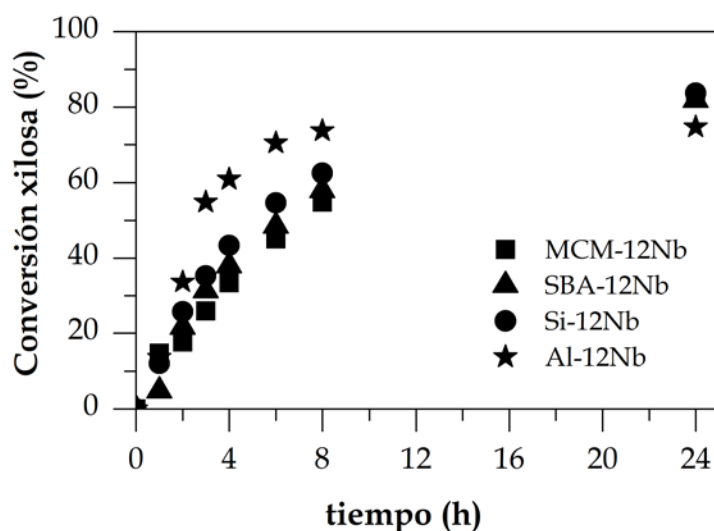
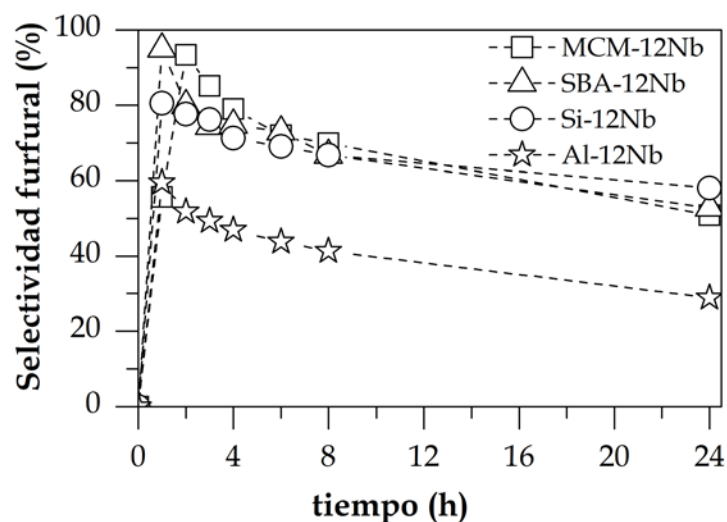


Figura 6.30. Conversión de D-xilosa en agua y en agua-tolueno a 160 °C (disolución de D-xilosa del 2% en peso y relación másica X:C=5)

A



B

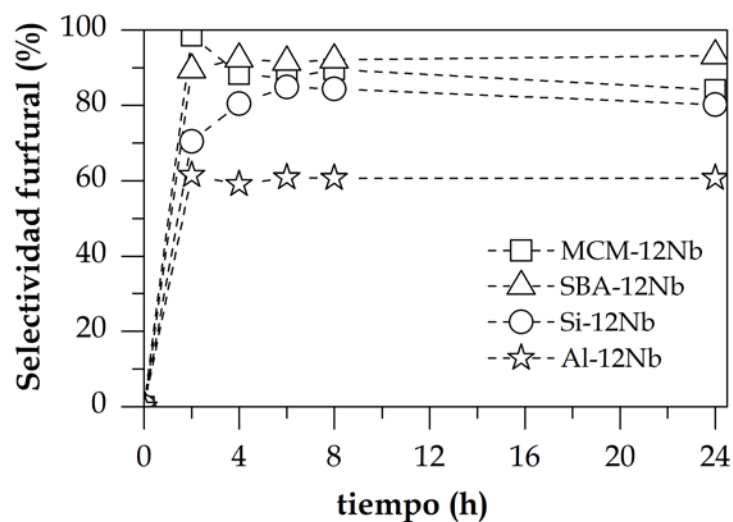


Figura 6.31. Selectividad a furfural tras la deshidratación de D-xilosa en agua (A) o en agua-tolueno (B) a 160 °C (dis. de xilosa del 2% en peso y rel. másica X:C=5)

El análisis de los resultados representados en estas figuras permite afirmar que la actividad y el rendimiento a furfural se encuentran directamente relacionados con las propiedades texturales, así como con la naturaleza y densidad de centros ácidos. Por un lado, el catalizador Al-12Nb es el que

presenta los valores más altos de acidez total y densidad de centros ácidos (Tabla 6.5), mientras que el catalizador Si-12Nb es que el posee un mayor diámetro medio de poros (Tabla 6.3). En cambio, cuando se emplean sílices mesoporosas como soporte (MCM-12Nb y SBA-12Nb), se obtienen valores de acidez intermedios y poros con menores tamaños (~3 nm). Si analizamos la evolución de la conversión con el tiempo, el catalizador Al-12Nb presenta la mayor conversión inicial, lo cual concuerda con los valores de acidez obtenidos para este material; sin embargo, presenta un valor de TOF inferior al Si-12Nb (Tabla 6.6). En este sentido, encontramos diferencias significativas en lo que a rendimientos catalíticos se refiere, debido a la accesibilidad de la D-xilosa a los centros ácidos localizados en la estructura de los distintos catalizadores. De esta forma, el catalizador Si-12Nb, de mayor diámetro de poros, favorece la difusión de la D-xilosa y, en consecuencia, la actividad en el proceso de deshidratación. Por este motivo, sus valores de conversión de D-xilosa y TOF son ligeramente superiores a los del MCM-12Nb y SBA-12Nb (Tabla 6.6).

En lo que respecta a la relación  $C_L/(C_L+C_B)$ , el catalizador Si-12Nb presenta menor valor que el resto de materiales (Tabla 6.5), lo cual significa que los efectos de difusión en este catalizador predominan frente a la acidez en lo que respecta a los valores de actividad. Sin embargo, la selectividad a furfural para este catalizador es ligeramente inferior que para los soportados sobre sílices mesoporosas, a pesar de que la difusión del furfural pueda estar más favorecida para este material. Esto puede deberse a su menor fracción de centros ácidos de tipo Lewis con respecto al total de centros ácidos.

Por otro lado, aunque el catalizador Al-12Nb es el que presenta una mayor acidez, el soporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ya contenía mayor cantidad de centros ácidos, presentando una proporción superior de centros ácidos de tipo Lewis.



Sin embargo, se ha demostrado en la bibliografía que este soporte presenta una alta actividad de deshidratación, pero bajos valores de selectividad a furfural [5]. Por tanto, debido a la incorporación de óxido de niobio a este soporte, se mejora dicha selectividad. Sin embargo, a pesar de la alta actividad del catalizador Al-12Nb en las 8 primeras horas de la deshidratación de D-xilosa (Figura 6.30), los valores del TOF basados en la conversión de D-xilosa por centro ácido son inferiores (Tabla 6.6). Por otra parte, los catalizadores MCM-12Nb y SBA-12Nb, con similares propiedades texturales y valores de acidez intermedios, muestran análoga actividad en el proceso de deshidratación de D-xilosa.

**Tabla 6.6. Actividad catalítica de los X-yNb en la deshidratación de D-xilosa en agua-tolueno a 160 °C.**

Catalizador	C <sub>xilosa</sub> (%) [a]	S <sub>furfural</sub> (%) [a]	TOF × 10 <sup>2</sup> (mmoles X · (μmoles h <sup>-1</sup> ) [b])
Al-12Nb	62 (75)	59 (61)	1.21
Si-12Nb	42 (82)	80 (80)	2.53
MCM-12Nb	35 (80)	88 (84)	1.60
SBA-12Nb	38 (85)	92 (93)	1.00
	84 <sup>[c]</sup>	60 <sup>[c]</sup>	—
TSBA-12Nb	81 <sup>[d]</sup>	92 <sup>[d]</sup>	—
SBA-4Nb	40 (91)	71 (61)	8.33
SBA-20Nb	35 (86)	67 (73)	1.06

[a] Conversión de D-xilosa y selectividad a furfural medidos tras 4 h y 24 h entre paréntesis

[b] Valores de TOF calculados empleando la D-xilosa convertida a las 4 h y la acidez inicial del catalizador en μmoles · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>

[c] Conversión de D-xilosa y selectividad a furfural medidos tras 3 h usando simultáneamente *stripping* de N<sub>2</sub> a 180 °C

[d] Datos de actividad para el catalizador SBA-12Nb usado y regenerado a 500 °C tras 24 h a 160 °C en agua-tolueno

Por lo tanto, se puede concluir afirmando que la concentración de centros ácidos y las propiedades texturales de los distintos soportes influyen en los resultados catalíticos obtenidos. Recientemente, se ha descrito la influencia de la relación de centros ácidos de Lewis y de Brönsted en el comportamiento catalítico [5, 22, 23, 39], de manera que los centros ácidos de Lewis promueven una deshidratación de xilosa más rápida, isomerizándola a xilulosa; de esta forma, se necesita la presencia de centros ácidos de Brönsted para la deshidratación de xilulosa a furfural. En cambio, los catalizadores que poseen una mayor densidad de centros ácidos de Brönsted exhiben una velocidad de deshidratación más lenta pero mayor selectividad a furfural, por la razón que se ha mencionado anteriormente. Sin embargo, para los catalizadores ensayados en este trabajo, los resultados catalíticos parecen verse más influenciados por las propiedades texturales del catalizador y la acidez total.

En relación a la selectividad a furfural (Figuras 6.31 (A) y (B)), se observa que cuando se emplea tolueno como agente extractor, la selectividad a furfural aumenta un 30% respecto al sistema acuoso monofásico. Además, el comportamiento catalítico del catalizador Al-12Nb es muy diferente a los basados en sílice. Aparentemente, cuando se emplea  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte se favorecen las reacciones secundarias. Anteriormente, se ha demostrado que el catalizador Al-12Nb es el que presenta una mayor densidad y fortaleza de centros ácidos. Estos factores pueden ser los responsables de estas reacciones secundarias que se producen sobre la superficie del catalizador. En cuanto al catalizador soportado sobre una sílice comercial (Si-12Nb), se observa que la selectividad a furfural en el sistema bifásico aumenta hasta las 8 horas. Este comportamiento puede explicarse debido a que este catalizador posee una menor relación  $C_L/(C_L+C_B)$ , lo cual dificulta la formación de la xilulosa como

intermedio entre la D-xilosa y el furfural, retrasando la producción de furfural en comparación con los catalizadores que presentan una mayor relación  $C_L/(C_L+C_B)$ . Finalmente, la estructura micro-mesoporosa de los catalizadores MCM-12Nb y SBA-12Nb promueve la formación de furfural. Se observa en la Figura 6.31 (A) que la selectividad a furfural en agua decae a partir de la segunda hora de reacción. No obstante, cuando se emplea tolueno como co-disolvente se extrae el furfural del medio de reacción y se minimizan las reacciones secundarias, alcanzándose una conversión del 85% y una selectividad a furfural del 93% a 160 °C tras 24 horas de reacción en el sistema bifásico agua-tolueno, cuando se emplea SBA-12Nb como catalizador.

#### 6.3.7.2. Influencia del contenido en $Nb_2O_5$ sobre el soporte SBA

Analizando los resultados obtenidos en la Sección 6.3.7.1, se concluye que los mejores rendimientos a furfural se obtienen cuando se emplea una sílice mesoporosa tipo SBA-15. Por este motivo, se ha elegido este soporte para evaluar la influencia del contenido en óxido de niobio (4-20%  $Nb_2O_5$ ) en su comportamiento catalítico, en un sistema bifásico. En la Figura 6.32 puede apreciarse que no existen apenas diferencias en los valores de conversión obtenidos para los tres catalizadores, a pesar de que la acidez de los mismos es bastante diferente. Este hecho puede atribuirse a que el catalizador SBA-12Nb, aunque posee un valor de acidez total superior, presenta una menor accesibilidad de la D-xilosa a sus centros ácidos en comparación con el catalizador SBA-4Nb.

Por otra parte, el catalizador SBA-20Nb exhibe una menor concentración de centros ácidos de Lewis (Tabla 6.5), pero presenta una actividad similar al catalizador SBA-4Nb, lo cual puede deberse a que esta disminución en la relación  $C_L/(C_L+C_B)$  se compensa con un incremento del

valor de la acidez total, siendo en este caso principalmente centros ácidos de tipo Brönsted.

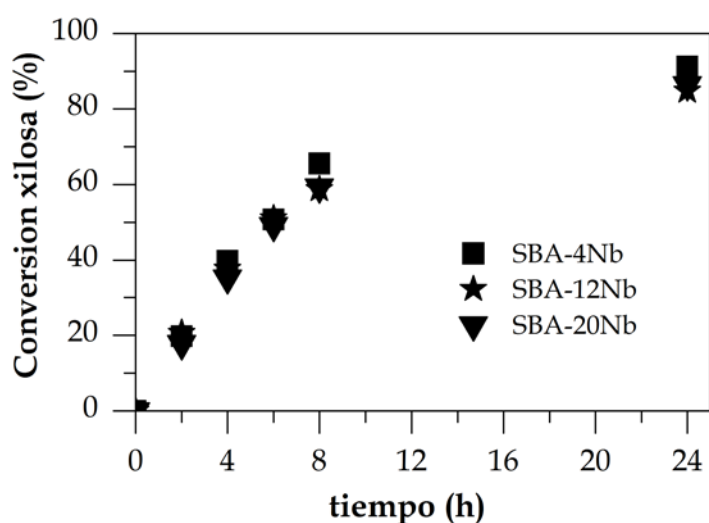


Figura 6.32. Conversión de D-xilosa en agua-tolueno a 160 °C para los catalizadores SBA-yNb (dis. de D-xilosa del 2% en peso y relación másica X:C=5)

En cuanto a la selectividad a furfural (Figura 6.33), el catalizador que presenta un mejor comportamiento es SBA-12Nb, es decir, el que posee una mayor acidez total y una elevada relación  $C_L/(C_L+C_B)$  (Tabla 6.5). Por tanto, aunque el catalizador SBA-4Nb presente una actividad similar, sus valores inferiores de acidez total y de centros ácidos de Lewis desfavorecen las reacciones de deshidratación de los diferentes intermedios de la D-xilosa. El catalizador con el 20%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> también presenta una menor selectividad a furfural, lo cual puede deberse a los mismos motivos descritos para SBA-4Nb.

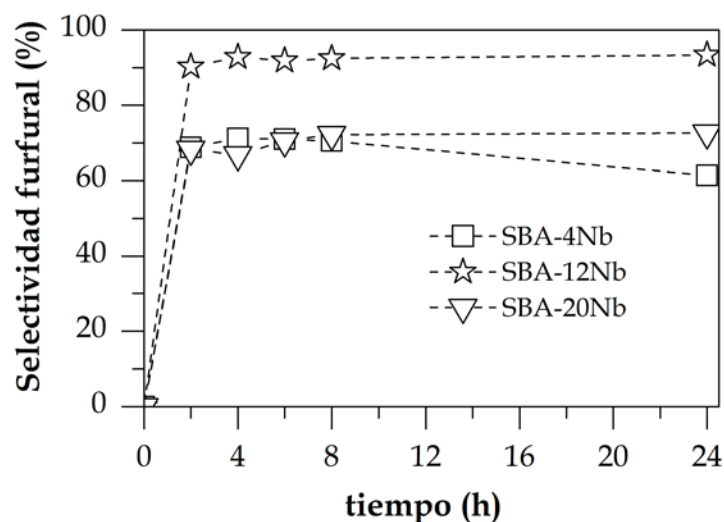


Figura 6.33. Selectividad a furfural en agua-tolueno a 160 °C para los catalizadores SBA- $\gamma$ Nb (dis. de D-xilosa del 2% en peso y relación másica X:C=5)

### 6.3.7.3. Estudio del stripping de N<sub>2</sub> como agente de extracción del furfural

Aunque se ha demostrado que el tolueno es un buen agente de extracción del furfural del medio de reacción, su empleo a escala industrial es limitado, ya que requiere etapas de purificación de los productos. Por este motivo, hoy en día se pretende utilizar como medio de reacción exclusivamente disoluciones acuosas. En este sentido, las técnicas de separación basadas en el *stripping* con N<sub>2</sub> resultan bastante prometedoras de cara a una posible aplicación industrial, ya que únicamente se necesitarían unas modificaciones mínimas en el proceso actual.

Con este fin, se ha evaluado el rendimiento en furfural empleando SBA-12Nb como catalizador a 160 y 180 °C realizando *stripping* con N<sub>2</sub>. No obstante, los catalizadores deben ser lo suficientemente ácidos para superar los inconvenientes asociados a cortos períodos de reacción (3 horas) y pequeños

volúmenes de reacción ( $\sim 7.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Previamente, se ha demostrado que la deshidratación de D-xilosa a  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  es bastante lenta (10%) incluso en presencia de un catalizador puro de Brønsted como la Amberlita-70, y se requieren cantidades de catalizador superiores a un 60% en peso respecto a la D-xilosa para obtener valores aceptables de conversión [40]. En el caso del catalizador SBA-12Nb, se obtiene una conversión del 84% y una selectividad a furfural del 60% cuando se realiza el ensayo catalítico a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , empleando  $\text{N}_2$  para la extracción del furfural (Tabla 6.6). Aunque las selectividades sean algo inferiores que cuando se utiliza el sistema bifásico agua-tolueno, cabe destacar que la riqueza en furfural de los vapores extraídos con  $\text{N}_2$ , analizados mediante GC-MS, resultó ser cercana al 98%. Además, la ausencia de otros productos en el condensado facilita la separación y reduce las etapas de purificación necesarias en el proceso actual.

#### 6.3.7.4. Caracterización de huminas y estudio de la estabilidad y regeneración de los catalizadores

En general, tanto para estos catalizadores como para los que se han estudiado en la bibliografía, la selectividad a furfural disminuye a medida que la reacción avanza debido a la formación de huminas que se adsorben en su superficie. Con el fin de caracterizar estas especies adsorbidas, los distintos catalizadores se han recuperado tras la reacción mediante filtración, se han lavado con agua y etanol y se han secado en aire. Estos catalizadores tras reacción se han denominado como RX-yNb.

En primer lugar, se ha determinado la cantidad de carbono depositada en los catalizadores por análisis CHN. Puede observarse en la Tabla 6.7 que el contenido en carbono tras la reacción sigue la misma tendencia que la densidad de sitios ácidos de estos materiales (Tabla 6.5). Así, el catalizador Al-

12Nb es el que presenta una mayor densidad ( $1.71 \mu\text{moles NH}_3 \cdot \text{m}^{-2}$ ) y, en consecuencia, el mayor porcentaje de carbono después del ensayo catalítico (15.45%). Esto concuerda con los resultados obtenidos en la Sección 6.3.7.1, ya que este material es el que presenta una mayor conversión inicial de D-xilosa, pero la desactivación es mucho más significativa que para el resto de catalizadores.

Asimismo, se ha determinado el contenido en carbono de los catalizadores usados por XPS (Tabla 6.7), obteniéndose valores mucho mayores que por análisis CHN, lo que demuestra que las especies carbonosas se encuentran depositadas preferentemente sobre la superficie externa de los catalizadores. Por lo tanto, estas especies adsorbidas se encuentran bloqueando los centros ácidos más accesibles y, en consecuencia, disminuye la actividad catalítica. Aunque no se han encontrado diferencias significativas en los valores de energía de ligadura entre los catalizadores frescos y usados, el contenido en niobio en la superficie es menor en los catalizadores tras reacción como se observa en las relaciones atómicas en la Tabla 6.7, excepto para el catalizador MCM-12Nb. Este hecho revela que las especies carbonosas se encuentran localizadas principalmente sobre las partículas de óxido de niobio, que son las responsables de la acidez de estos materiales, y, por lo tanto, de su actividad catalítica.

**Tabla 6.7. Datos de XPS de los catalizadores tras reacción RX-yNb.**

Catalizador	%C <sub>XPS</sub>	%C <sub>CHN</sub>	Nb / Si(Al) <sub>XPS</sub> frescos	Nb / Si(Al) <sub>XPS</sub> Usados
RSi-12Nb	42.29	12.91	0.029	0.023
RMCM-12Nb	30.64	8.89	0.025	0.046
RSBA-12Nb	36.01	13.42	0.053	0.034
RAI-12Nb	71.05	15.45	0.135	0.097

Por otro lado, se ha evaluado la estabilidad de los catalizadores mediante análisis termogravimétrico en condiciones oxidantes (Figura 6.34).

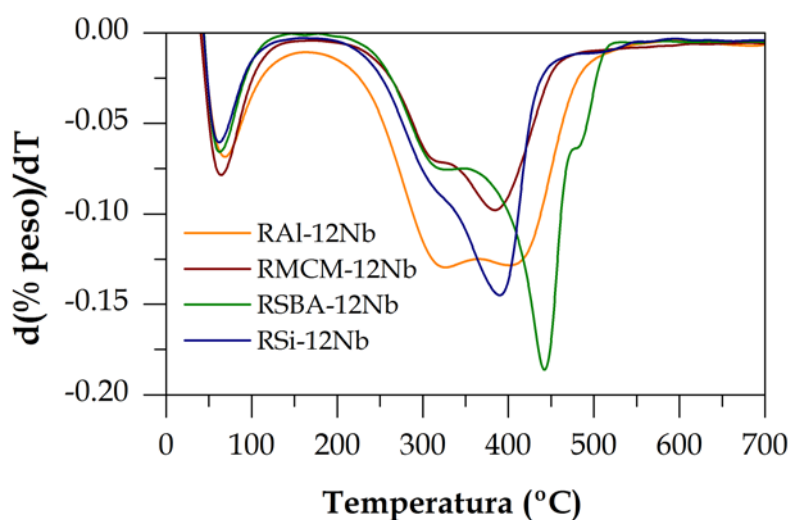


Figura 6.34. Curvas obtenidas del análisis termogravimétrico de los catalizadores usados RX-12Nb

Se comprueba que las curvas termogravimétricas presentan dos etapas de desorción. La primera banda se encuentra probablemente asociada a la desorción de las moléculas de agua, ya que comienza por debajo de los 100 °C y es comparable para todos los catalizadores. Sin embargo, la forma de la segunda banda es diferente en función del tipo de soporte utilizado, es decir, depende de si se trata de una sílice o una alúmina. En todos los casos, esta banda se encuentra entre 250 y 500 °C, demostrando así la presencia de depósitos carbonosos de diferente naturaleza sobre la superficie de los catalizadores. Para el catalizador Al-12Nb, esta segunda pérdida de peso se puede dividir en dos etapas bien diferenciadas, que se encuentran centradas en 325 y 400 °C. Sin embargo, para el caso de los catalizadores soportados sobre



sílice, se trata de un máximo a alta temperatura con un hombro a menor temperatura. Se puede comprobar también en esta figura que las curvas de la pérdida de peso de los catalizadores con mayor acidez, Al-12Nb y SBA-12Nb, se extienden hasta mayores temperaturas, por lo que estos depósitos carbonosos pueden asociarse a centros ácidos de mayor fortaleza, ya detectados mediante DTP-NH<sub>3</sub> para estos dos materiales.

Por lo tanto, teniendo en cuenta estos resultados y con el fin de regenerar el catalizador SBA-12Nb para su posible reutilización, se ha sometido este material a un tratamiento térmico a 500 °C en presencia de oxígeno, para calcinar estos depósitos carbonosos. A continuación se ha realizado el ensayo catalítico en las mismas condiciones anteriores (160 °C y 20 g·L<sup>-1</sup>) con este catalizador, el cual se ha denominado TSBA-12Nb. El catalizador tras la regeneración vuelve a ser activo para la deshidratación de D-xilosa a furfural (Tabla 6.6), ya que tras 24 horas de reacción la conversión prácticamente no varía (de un 85% a un 81%) y se mantiene la selectividad a furfural en un 92%. Se demuestra así la alta estabilidad de los centros ácidos asociados al óxido de niobio soportado sobre una sílice mesoporosa tipo SBA-15, ya que se produce la regeneración completa de la superficie ácida mediante tratamiento térmico. Estos resultados confirman el potencial de los catalizadores basados en óxido de niobio soportado sobre sólidos mesoporosos para su uso en la deshidratación de D-xilosa a furfural.

### **6.3.8. Conclusiones**

- Se ha evaluado el comportamiento catalítico de diferentes catalizadores basados en óxido de niobio soportado sobre sólidos porosos, que han demostrado ser activos en la deshidratación de D-xilosa a furfural.

- Se ha verificado que el empleo de un co-disolvente como el tolueno mejora considerablemente la selectividad a furfural, ya que aumenta entre un 20-30% con respecto al uso de agua, pero prácticamente no afecta a la actividad catalítica.
- El catalizador soportado sobre alúmina presenta una desactivación muy superior a los otros materiales, debido a que este soporte presenta una mayor densidad de sitios ácidos que parece favorecer las reacciones secundarias del furfural.
- La estructura micro-mesoporosa de los catalizadores MCM-12Nb y SBA-12Nb promueve la deshidratación de D-xilosa en comparación con la sílice comercial. Así, usando SBA-12Nb se alcanza una conversión del 85% y una selectividad a furfural del 93% a 160 °C, tras 24 horas de reacción en agua-tolueno. Aunque se han estudiado distintos contenidos en óxido de niobio para este soporte (SBA-4Nb y SBA-20Nb), el catalizador SBA-12Nb es el que presenta la mayor concentración de centros ácidos, lo que se traduce en una mayor selectividad a furfural. Además, se ha demostrado que este catalizador puede reutilizarse tras un tratamiento térmico a 500 °C, verificándose así su alta estabilidad térmica.
- El catalizador SBA-12Nb puede utilizarse empleando *stripping* de N<sub>2</sub> como técnica de extracción del furfural, alcanzándose una pureza de casi un 100% de furfural en el condensado.

#### 6.4. Comparación entre los catalizadores empleados para la deshidratación de D-xilosa a furfural

Tras el estudio de los catalizadores empleados en este capítulo, se ha realizado una comparación entre los mejores catalizadores de cada sección en condiciones similares: MCM-16Nb, SBA-12Nb y Nb\_450 (Tabla 6.8).

**Tabla 6.8. Comparación de los resultados catalíticos obtenidos para los catalizadores MCM-16Nb, SBA-12Nb y Nb\_450.**

Catalizador	T <sup>a</sup> <sub>reac.</sub> (°C)	mmoles <sub>xilosa convertida</sub> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	mmoles <sub>furfural producido</sub> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	TOF (mmoles <sub>xilosa convertida</sub> ·μmoles <sub>NH3</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )
MCM-16Nb	160	5.204	2.382	0.006
SBA-12Nb	160	3.488	3.146	0.011
Nb_450	150	15.151	5.054	0.076

Se observa que el catalizador basado en óxido de niobio mesoporoso, Nb\_450, es el que origina mayores valores de mmoles de D-xilosa convertidos y de furfural producidos por gramo de catalizador y por unidad de tiempo, a pesar de que los datos comparados de este ensayo se han obtenido a una temperatura de reacción inferior (150 °C). Si se comparan los dos catalizadores basados en sílices mesoporosas con diferentes contenidos en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, puede apreciarse que los mmoles de D-xilosa convertidos·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> es superior para el catalizador MCM-16Nb. Sin embargo, este catalizador produce menos furfural por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo que el SBA-12Nb, a pesar de que su contenido en óxido de niobio es mayor. De hecho, en la Sección 6.3.7. se compararon dos catalizadores con igual contenido en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y soportados sobre MCM y SBA en las mismas condiciones, siendo algo más selectivo el soporte tipo SBA-15, por lo que estos datos concuerdan con lo que se ha observado previamente. Asimismo, se comprueba que el valor del TOF

expresado como mmoles xilosa convertida por  $\mu\text{mol NH}_3$  y por unidad de tiempo es mayor para el catalizador SBA-12Nb que para el MCM-16Nb. No obstante, el máximo se alcanza de nuevo para el Nb\_450, por lo que los centros ácidos de este material parecen más activos que los de los catalizadores soportados sobre sílices mesoporosas. Sin embargo, hay que resaltar que, a pesar de su alta actividad catalítica, el catalizador Nb\_450 presenta problemas para su reutilización, a diferencia de los materiales soportados sobre sílices mesoporosas que soportan varios ciclos, por lo que habría que estudiar si resulta más interesante económicamente que las condiciones de reacción sean menos severas o la posibilidad de reutilizar el catalizador.

## 6.5. Conclusiones

- El óxido de niobio es una fase activa para la deshidratación de xilosa a furfural, tanto si se encuentra soportado como si se trata de un óxido de niobio mesoporoso, alcanzándose altos rendimientos a furfural en tiempos cortos de reacción y demostrando que se trata de catalizadores estables.
- Para los catalizadores basados en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  soportado, se ha verificado que es mejor emplear como soporte una sílice mesoporosa y el contenido en fase activa óptimo se encuentra entre un 12-16%, ya que para cargas superiores se produce una destrucción parcial de la estructura mesoporosa. El empleo de la alúmina como soporte conlleva un aumento considerable de las reacciones secundarias del furfural.
- El óxido de niobio mesoporoso es más activo que los materiales soportados, siendo necesarios menores tiempos y temperaturas de reacción para alcanzar un rendimiento similar, pero presenta problemas para poder reutilizarlo.

- Los catalizadores basados en óxido de niobio pueden utilizarse con diferentes técnicas de extracción del furfural del medio de reacción para minimizar las reacciones secundarias, como el uso de tolueno como co-disolvente o del *stripping* con N<sub>2</sub>, mejorando considerablemente los rendimientos en furfural obtenidos.

### Referencias

- [1] A. Dias, S. Lima, M. Pillinger, A. Valente, *Carbohydrate Research* 341 (2006) 2946-2953.
- [2] C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier, *Industrial Crops and Products* 7 (1998) 95-99.
- [3] R. O'Neill, M. Ahmad, L. Vanoye, F. Aiouache, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 4300-4306.
- [4] S. Lima, A. Fernandes, M. Antunes, M. Pillinger, F. Ribeiro, A. Valente, *Catalysis Letters* 135 (2010) 41-47.
- [5] R. Weingarten, G. Tompsett, W. Conner, G. Huber, *Journal of Catalysis* 279 (2011) 174-182.
- [6] A. Dias, M. Pillinger, A. Valente, *Journal of Catalysis* 229 (2005) 414-423.
- [7] J. Zhang, J. Zhuang, L. Lin, S. Liu, Z. Zhang, *Biomass and Bioenergy* 39 (2012) 73-77.
- [8] R. Karinen, K. Vilonen, M. Niemela, *Chemsuschem* 4 (2011) 1002-1016.
- [9] G. Marcotullio, W. De Jong, *Green Chemistry* 12 (2010) 1739-1746.
- [10] G. Marcotullio, W. de Jong, *Carbohydrate Research* 346 (2011) 1291-1293.
- [11] J. Gravitis, N. Vedernikov, J. Zandersons, A. Kokorevics, *Furfural and levoglucosan production from deciduous wood and agricultural wastes*, ACS Symposium Series, 2001, pp. 110-122.
- [12] M.J. Campos-Molina, R. Mariscal, M. Ojeda, M. López-Granados, *Bioresource Technology* 126 (2012) 321-327.
- [13] Y. Roman-Leshkov, J. Dumesic, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 297-303.
- [14] A. Dias, S. Lima, P. Brandao, M. Pillinger, J. Rocha, A. Valente, *Catalysis Letters* 108 (2006) 179-186.
- [15] B. Lee, D. Lu, J. Kondo, K. Domen, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 11256-11257.
- [16] V. Braga, J. Dias, S. Dias, J. de Macedo, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 690-695.
- [17] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.
- [18] J. Jehng, I. Wachs, *Chemistry of Materials* 3 (1991) 100-107.
- [19] I. Sadaba, S. Lima, A. Valente, M. Granados, *Carbohydrate Research* 346 (2011) 2785-2791.
- [20] X.C. Li, Y. Zhang, Y.J. Xia, B.C. Hu, L. Zhong, Y.Q. Wang, G.Z. Lu, *Acta Physico-Chimica Sinica* 28 (2012) 2349-2354.
- [21] L. Cheng, X. Guo, C. Song, G. Yu, Y. Cui, N. Xue, L. Peng, X. Guo, W. Ding, *Rsc Advances* 3 (2013) 23228-23235.
- [22] V. Choudhary, A. Pinar, S. Sandler, D. Vlachos, R. Lobo, *Acs Catalysis* 1 (2011) 1724-1728.
- [23] V. Choudhary, S. Sandler, D. Vlachos, *Acs Catalysis* 2 (2012) 2022-2028.
- [24] M. Gomez-Cazalilla, J. Merida-Robles, A. Gurbani, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 1130-1140.

- [25] J. Li, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, *Catalysis Today* 148 (2009) 148-152.
- [26] T. Barr, *Zeolites* 10 (1990) 760-765.
- [27] C. Wagner, D. Passoja, H. Hillery, T. Kinisky, H. Six, W. Jansen, J. Taylor, *Journal of Vacuum Science & Technology* 21 (1982) 933-944.
- [28] C.D. Wagner, J.F. Moulder, L.E. Davis, W.M. Riggs, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy.*, (1979).
- [29] C. Wagner, *Journal of Vacuum Science & Technology* 15 (1978) 518-523, Perkin-Elmer Corporation.
- [30] J. Rotole, P. Sherwood, *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films* 17 (1999) 1091-1096.
- [31] N. Shiju, D. Brown, K. Wilson, G. Rothenberg, *Topics in Catalysis* 53 (2010) 1217-1223.
- [32] J. Jehng, I. Wachs, E. Ko, *Catalysis Today* 8 (1990) 37-55.
- [33] J. Jehng, I. Wachs, *Journal of Molecular Catalysis* 67 (1991) 369-387.
- [34] X. Gao, I. Wachs, M. Wong, J. Ying, *Journal of Catalysis* 203 (2001) 18-24.
- [35] B. Morrow, A. Mcfarlan, *Journal of Non-Crystalline Solids* 120 (1990) 61-71.
- [36] P. Berteau, B. Delmon, A. Crucq, A. Frennet, *Catalysis Today* 5 (1989) 121-137.
- [37] J. Datka, A. Turek, J. Jehng, I. Wachs, *Journal of Catalysis* 135 (1992) 186-199.
- [38] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 4224-4227.
- [39] I. Agirrezabal-Telleria, F. Hemmann, C. Jager, P. Arias, E. Kemnitz, *Journal of Catalysis* 305 (2013) 81-91.
- [40] I. Agirrezabal-Telleria, A. Larreategui, J. Requies, M. Guemez, P. Arias, *Bioresource Technology* 102 (2011) 7478-7485.





## 7. Conclusions



The present research work deals with the synthesis and characterization of niobium oxide based catalysts, which have demonstrated to possess suitable textural and acidic properties to be used as heterogeneous acid catalysts in the production of biodiesel by transesterification of vegetable oil, dehydration of glycerol to acrolein and dehydration of D-xylose to furfural. According to the results described and discussed in this PhD dissertation, the following conclusions can be drawn:

- Mesoporous niobosilicates have been active in methanolysis of sunflower oil to produce biodiesel. Fatty Acid Methyl Esters (FAME) yield increased with the catalyst acidity, achieving a value of 95% by using a 7.5 wt% of catalyst based on a mesoporous MCM-41 silica impregnated with a 8 wt% of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , at 200 °C, after 4 h of reaction and a methanol:oil molar ratio of 12. The potential of this catalyst to treat low-grade oils has also been demonstrated by increasing the acidity of the sunflower oil by adding oleic acid (1.1 wt%) and water (0.2 wt%), since biodiesel yield is maintained close to 80% for five catalytic runs, without leaching of active phase.
- Zirconium doped mesoporous silicas, with different Si/Zr molar ratios, are active as acid catalysts in the gas-phase dehydration of glycerol, reaching the highest acrolein yield (23%) after 5 h of TOS, at 325°C, in the presence of a catalyst with a Si/Zr molar ratio of 5. The acrolein yield rises until 31.6% when niobium oxide (8 wt.%) was supported on a zirconium doped mesoporous SBA-15 silica, which exhibited the highest total acidity value. A treatment of this catalyst with phosphoric acid largely increased the Brønsted acid sites concentration, improving acrolein selectivity and reaching a maximum acrolein yield (56.23%), after 2 h of TOS at 325 °C.

- Niobium oxide-containing MCM-41 silica materials have showed to be effective catalysts for the dehydration of D-xylose to furfural, increasing the D-xylose conversion when niobium oxide content was increased up to 16 wt%, attaining a furfural yield of 59.9% at 170 °C after 3 h, in a biphasic water:toluene system after addition of NaCl. The use of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as support promoted the secondary reactions and the micro-mesoporous structure of SBA-15 and MCM-41 provided higher xylose dehydration rates to furfural than a commercial silica, giving rise to a D-xylose conversion of 85% and furfural selectivity of 93% at 160 °C, after 24 h, in the presence of 12 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supported on SBA-15 catalyst. This catalyst has demonstrated to be active in a larger scale reactor and during a longer reaction time, and it can be reused. A mesoporous niobium oxide required lower reaction time and temperature to get similar catalytic results, but it could not be reused.

## **Anexos**



## SIGLAS

AENOR	<i>Asociación Española de Normalización y Certificación</i>
ATD	<i>Análisis Térmico Diferencial</i>
BET	<i>Brunauer–Emmett–Teller</i>
BJH	<i>Barrett–Joyner–Halenda</i>
CCD	<i>Charge Couple Device</i>
Cat.	<i>Catalizador</i>
DRX	<i>Difracción de Rayos X</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTP	<i>Desorción térmica programada</i>
EGA-MS	<i>Evolved Gas Analysis Mass Spectrometry</i>
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Esters</i>
FAEE	<i>Fatty Acid Ethyl Esters</i>
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
GC-MS	<i>Gas chromatography–mass spectrometry</i>
HMF	<i>5-Hidroximetilfurfural</i>
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
N.d.	<i>No detectado</i>
N.s.	<i>No señalado</i>
OECD-FAO	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development and the Food and Agriculture Organization</i>
PDF	<i>Power diffraction file</i>
SOHIO	<i>Standard Oil of Ohio</i>
SAPO	<i>Silicoaluminophosphate</i>
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i>
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i>
TG	<i>Termogravimétrico</i>

TGA	<i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
TOS	<i>Time On Stream</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>



## Índice de esquemas

### 1. INTRODUCCIÓN

Esquema 1.1. Reacción de esterificación para la obtención de biodiésel	34
Esquema 1.2. Reacción de transesterificación para la obtención de biodiésel	35
Esquema 1.3. Obtención de diferentes productos químicos a partir del glicerol	41
Esquema 1.4. Ejemplo de una plataforma oleoquímica en una biorrefinería	42
Esquema 1.5. Reacciones químicas implicadas en la transesterificación de triglicéridos con metanol	43
Esquema 1.6. Mecanismo de la reacción de transesterificación de triglicéridos mediante catálisis básica	45
Esquema 1.7. (a) Reacción entre el catalizador básico y los ácidos grasos libres para producir jabón; (b) Reacción de hidrólisis de los ésteres alquílicos	46
Esquema 1.8. Mecanismo de la reacción de transesterificación de triglicéridos mediante catálisis ácida	47
Esquema 1.9. Mecanismo de la reacción de transesterificación de triglicéridos mediante catálisis heterogénea ácida tipo Brönsted	55
Esquema 1.10. Adsorción de un triglicérido sobre un centro ácido tipo Lewis.	56
Esquema 1.11. Productos químicos derivados de la acroleína	63
Esquema 1.12. Mecanismo para la deshidratación de glicerol	66
Esquema 1.13. Mecanismo para la deshidratación de glicerol sobre centros ácidos tipo Brönsted	68
Esquema 1.14. Mecanismo para la deshidratación de glicerol sobre centros ácidos tipo Lewis	69
Esquema 1.15. Ejemplo de una plataforma de azúcares en una biorrefinería	79

Esquema 1.16. Posibles productos de reacción obtenidos a partir del furfural	80
Esquema 1.17. Reacciones de hidrólisis de pentosanos y deshidratación de pentosas a furfural	81
Esquema 1.18. Mecanismo para la obtención de furfural vía intermedios acíclicos	82
Esquema 1.19. Mecanismo de deshidratación de xilosa a furfural propuesto por Antal <i>et al.</i>	83
Esquema 1.20. Mecanismo de deshidratación de xilosa a furfural propuesto por Zeitsch	84
Esquema 1.21. Influencia del tipo de centros ácidos en la deshidratación de xilosa a furfural	86

### 3. EXPERIMENTAL

Esquema 3.1. Posibles interacciones de la piridina sobre los centros Lewis (I) y Brönsted (II-V) de la superficie de un óxido metálico	132
--	-----

### 5. DESHIDRATACIÓN DE GLICEROL A ACROLEÍNA

Esquema 5.1. Distribución de productos en función de los centros ácidos	192
---	-----

## Índice de figuras

### 1. INTRODUCCIÓN

Figura 1.1. Diferentes fuentes de obtención de biomasa	27
Figura 1.2. Tecnología sostenible de una biorrefinería integrada	28
Figura 1.3. Conexión entre las biorrefinerías individuales según la clasificación de la tarea 42 de Bioenergía (IEA)	32
Figura 1.4. Previsiones para la producción de biodiésel	38
Figura 1.5. Producción global de glicerol y evolución de su precio	39
Figura 1.6. Composición de la lignocelulosa: celulosa, hemicelulosa y lignina	77
Figura 1.7. Estructura ortorrómbica del óxido de niobio	84
Figura 1.8. Estructura monoclinica del óxido de niobio	94

### 3. EXPERIMENTAL

Figura 3.1. Esquema del reactor empleado en la transesterificación	136
Figura 3.2. Esquema representativo del sistema usado para la reacción de deshidratación de glicerol	139
Figura 3.3. Esquema del reactor usado para la deshidratación de D-xilosa a furfural (MCM-yNb y Nb_a)	141
Figura 3.4. Esquema del reactor de stripping usado para la deshidratación de D-xilosa a furfural	143

### 4. PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

Figura 4.1. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores MCM-yNb y Nb-MCM	150
Figura 4.2. Difractogramas de rayos X a alto ángulo de los catalizadores MCM-yNb y Nb-MCM	151
Figura 4.3. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores MCM, MCM-8Nb y Nb-MCM	152

Figura 4.4. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores MCM, MCM-yNb y Nb-MCM	155
Figura 4.5. Micrografías TEM de los materiales (A) Nb-MCM y (B) MCM-8Nb	156
Figura 4.6. Espectros de XPS en la región O 1s y Nb 3d de los catalizadores MCM-yNb, Nb-MCM y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	158
Figura 4.7. Espectros Raman de los catalizadores MCM, MCM-yNb, Nb-MCM y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	160
Figura 4.8. Curvas de DTP-NH <sub>3</sub> en función de la temperatura de los catalizadores MCM, MCM-yNb, Nb-MCM	163
Figura 4.9. Rendimiento en biodiésel en función de la temperatura para un proceso no catalítico y empleando MCM-8Nb	165
Figura 4.10. Rendimiento en biodiésel en función del tiempo para un proceso no catalítico y empleando MCM-8Nb	166
Figura 4.11. Rendimiento en biodiésel en función del catalizador	168
Figura 4.12. Rendimiento en biodiésel en función del % en peso de MCM-8Nb con respecto al aceite	170
Figura 4.13. Influencia de la adición de ácido oleico y agua al aceite de girasol en el rendimiento en biodiésel para el catalizador MCM-8Nb	171
Figura 4.14. Reutilización del MCM-8Nb	173

## 5. DESHIDRATACIÓN DE GLICEROL A ACROLEÍNA

Figura 5.1. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores MCMZrX	180
Figura 5.2. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores MCMZrX	181
Figura 5.3. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores MCMZrX	182
Figura 5.4. Curvas de DTP-NH <sub>3</sub> en función de la temperatura de los catalizadores MCMZrX	185

Figura 5.5. Espectros FTIR tras la desorción de piridina a diferentes temperaturas para los catalizadores MCMZr5 y MCMZr5-315	186
Figura 5.6. Conversión, selectividad a distintos productos y rendimiento a acroleína en función de la temperatura de reacción en presencia del catalizador MCMZr5	195
Figura 5.7. Curvas ATD de los catalizadores MCMZrX usados (RMCMZrX)	197
Figura 5.8. Análisis EGA-MS de los catalizadores MCMZrX usados	199
Figura 5.9. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores (A) SBAZr-yNb y (B) 8NbP-zc	202
Figura 5.10. Difractogramas de rayos X a alto ángulo de los catalizadores SBAZr-yNb y 8NbP-zc	203
Figura 5.11. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores SBAZr, SBAZr-8Nb y 8NbP-zc	204
Figura 5.12. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores SBAZr, SBAZr-8Nb y 8NbP-zc	205
Figura 5.13. Espectros de XPS en las regiones O 1s y Nb 3d de los catalizadores SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc	208
Figura 5.14. Espectros FTIR de los catalizadores SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc en la región 1300-500 cm <sup>-1</sup>	212
Figura 5.15. Espectros FTIR de los catalizadores SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc en la región 4000-2600 cm <sup>-1</sup>	214
Figura 5.16. Espectros Raman de los catalizadores SBAZr-yNb y 8NbP-1c	216
Figura 5.17. Curvas de DTP-NH <sub>3</sub> en función de la temperatura de los catalizadores SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc	219
Figura 5.18. Espectros FTIR tras la desorción de piridina a 200°C para los catalizadores SBAZr-8Nb y 8NbP-zc	221
Figura 5.19. Conversión de glicerol y rendimiento a acroleína en función del tiempo para los catalizadores MCMZr5 y SBAZr	223
Figura 5.20. Conversión de glicerol (A) y rendimiento a acroleína (B) en función del tiempo en presencia de los catalizadores SBAZr-yNb	225

Figura 5.20. Conversión de glicerol (A) y rendimiento a acroleína (B) en función del tiempo en presencia de los catalizadores SBAZr-yNb	226
Figura 5.22. Conversión de glicerol, selectividades a los distintos productos y rendimiento a acroleína en presencia del catalizador SBAZr-8Nb	227
Figura 5.23. Curva ATD del catalizador RSBAZr-8Nb	229
Figura 5.24. Reutilización del catalizador SBAZr-8Nb durante 3 ciclos catalíticos que aparecen ordenados de izquierda a derecha con regeneración entre ellos	231
Figura 5.25. Conversión de glicerol (A) y rendimiento a acroleína (B) en función del tiempo en presencia de los catalizadores 8NbP-zc	232
Figura 5.26. Selectividades a los distintos productos en presencia de los catalizadores SBAZr-8Nb y 8NbP-zc	234

## 6. DESHIDRATACIÓN DE D-XILOSA A FURFURAL

Figura 6.1. Conversión de D-xilosa y rendimiento a furfural empleando los catalizadores MCM-yNb	244
Figura 6.2. Conversión de D-xilosa en función del tiempo de reacción a 170 y 190 °C	247
Figura 6.3. Rendimiento a furfural en función del tiempo de reacción a 170 y 190 °C	247
Figura 6.4. Selectividad a furfural frente a la conversión de D-xilosa a 170 °C y 190 °C para MCM-16Nb	248
Figura 6.5. Mmoles de D-xilosa convertida·gcat <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> y mmoles de furfural producido·gcat <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> en función de la temperatura de reacción en presencia de MCM-16Nb	249
Figura 6.6. Conversión de D-xilosa y rendimiento a furfural en función de la cantidad de NaCl presente en presencia de MCM-16Nb	251
Figura 6.7. Ciclos de Reutilización del catalizador MCM-16Nb	253
Figura 6.8. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo (A) y alto ángulo (B) del catalizador MCM-16Nb, antes y después de reacción	255

Figura 6.9. Espectros de XPS en las regiones O 1s y Nb 3d del catalizador MCM-16Nb fresco y usado	256
Figura 6.10. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores Nb <sub>a</sub>	258
Figura 6.11. Difractogramas de rayos X a alto ángulo de los catalizadores Nb <sub>a</sub> y Nb <sub>C</sub>	259
Figura 6.12. Isotermas de adsorción -desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores Nb <sub>a</sub>	260
Figura 6.13. Distribución de diámetro de poros de los catalizadores Nb <sub>450</sub> (A) y Nb <sub>550</sub> (B)	261
Figura 6.14. Micrografías TEM del catalizador Nb <sub>450</sub>	262
Figura 6.15. Micrografías TEM del catalizador Nb <sub>550</sub>	263
Figura 6.16. Espectros de XPS en las regiones O 1s y Nb 3d de los catalizadores Nb <sub>a</sub> y Nb <sub>C</sub>	264
Figura 6.17. Espectros Raman de los catalizadores Nb <sub>a</sub>	265
Figura 6.18. Curvas de DTP-NH <sub>3</sub> en función de la temperatura de los catalizadores Nb <sub>a</sub>	267
Figura 6.19. Conversión de D-xilosa y rendimiento en furfural en función del tiempo y la temperatura de reacción en presencia de Nb <sub>450</sub>	268
Figura 6.20. Conversión de D-xilosa y rendimiento a furfural en función de la relación másica D-xilosa:catalizador utilizando Nb <sub>450</sub>	270
Figura 6.21. Comparación del comportamiento catalítico entre los catalizadores Nb <sub>C</sub> y Nb <sub>a</sub> , y el proceso no catalítico	271
Figura 6.22. Ciclos de reutilización del catalizador Nb <sub>450</sub> y TNb <sub>450</sub> a 150 °C	273
Figura 6.23. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores (A) Al-12Nb, Si-12Nb y MCM-12Nb, (B) SBA-yNb	277
Figura 6.24. Difractogramas de rayos X a alto ángulo de los catalizadores X-yNb	278
Figura 6.25. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores Al-12Nb, Si-12Nb y MCM-12Nb	279

Figura 6.26. Isotermas de adsorción- desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores SBA-yNb	280
Figura 6.27. Espectros de XPS en las regiones O 1s y Nb 3d de los catalizadores X-yNb	283
Figura 6.28. Espectros Raman de los catalizadores X-yNb	284
Figura 6.29. Curvas de DTP-NH <sub>3</sub> en función de la temperatura de los catalizadores X-yNb y el soporte Al	287
Figura 6.30. Conversión de D-xilosa en agua y en agua-tolueno a 160 °C	290
Figura 6.31. Selectividad a furfural tras la deshidratación de D-xilosa en agua (A) o en agua-tolueno (B) a 160 °C	291
Figura 6.32. Conversión de D-xilosa en agua-tolueno a 160 °C para los catalizadores SBA-yNb	296
Figura 6.33. Selectividad a furfural en agua-tolueno a 160 °C para los catalizadores SBA-yNb	297
Figura 6.34. Curvas obtenidas del análisis termogravimétrico de los catalizadores usados RX-12Nb	300



## Índice de tablas

### 1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1. Propiedades del diesel, de algunos aceites vegetales y del biodiésel procedente de esos aceites	36
Tabla 1.2. Comparación de condiciones y rendimientos para catálisis homogénea básica y ácida	48
Tabla 1.3. Catalizadores sólidos básicos usados en la producción de biodiésel	51
Tabla 1.4. Catalizadores sólidos ácidos usados en la producción de biodiésel	57
Tabla 1.5. Catalizadores sólidos ácidos usados en la deshidratación de glicerol	70
Tabla 1.6. Catalizadores sólidos ácidos usados en la deshidratación de xilosa	89

### 3. EXPERIMENTAL

Tabla 3.1. Reactivos utilizados para la preparación de soportes y catalizadores	117
Tabla 3.2. Reactivos empleados para las reacciones catalíticas	118
Tabla 3.3. Gases utilizados en la caracterización de los materiales y para los ensayos catalíticos	119

### 4. PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

Tabla 4.1. Propiedades texturales de MCM, MCM-yNb y Nb-MCM	154
Tabla 4.2. Datos de XPS de los catalizadores MCM, MCM-yNb y Nb-MCM	156
Tabla 4.3. Propiedades ácidas de los materiales MCM, MCM-yNb y Nb-MCM	161

### 5. DESHIDRATACIÓN DE GLICEROL A ACROLEÍNA

Tabla 5.1. Propiedades texturales y ácidas de los catalizadores MCMZrX	182
--	-----

Tabla 5.2. Datos XPS de los catalizadores MCMZrX	183
Tabla 5.3. Concentración de centros ácidos de Lewis y Brönsted de los catalizadores MCMZrX tras la evacuación de piridina a diferentes temperaturas	188
Tabla 5.4. Conversión de glicerol y selectividad a los productos empleando los catalizadores MCMZrX a 325 °C	190
Tabla 5.5. Caracterización de los catalizadores MCMZrX usados (RMCMZrX)	196
Tabla 5.6. Propiedades texturales y ácidas de los catalizadores SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc	206
Tabla 5.7. Energías de ligadura de los catalizadores SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc	209
Tabla 5.8. Relaciones atómicas de los catalizadores SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc	211
Tabla 5.9. Propiedades ácidas de los materiales SBAZr, SBAZr-yNb y 8NbP-zc	218
Tabla 5.10. Comparación del catalizador SBAZr-8Nb fresco y usado	228

## 6. DESHIDRATACIÓN DE D-XILOSA A FURFURAL

Tabla 6.1. Propiedades texturales y ácidas de los catalizadores Nb_a y Nb_C	262
Tabla 6.2. Datos de XPS de los catalizadores Nb_a, Nb_C y RNb_450	265
Tabla 6.3. Propiedades texturales de los catalizadores X-yNb	281
Tabla 6.4. Datos de XPS de los catalizadores X-yNb	282
Tabla 6.5. Propiedades ácidas de los catalizadores X-yNb	286
Tabla 6.6. Actividad catalítica de los X-yNb en la deshidratación de D-xilosa en agua-tolueno a 160 °C	292
Tabla 6.7. Datos de XPS de los catalizadores tras reacción RX-yNb	299
Tabla 6.8. Comparación de los resultados catalíticos obtenidos para los catalizadores MCM-16Nb, SBA-12Nb y Nb_450	303

## **Publicaciones asociadas a la Tesis Doctoral**





Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apcatb](http://www.elsevier.com/locate/apcatb)

## Niobium-containing MCM-41 silica catalysts for biodiesel production

Cristina García-Sancho, Ramón Moreno-Tost, Josefa M. Mérida-Robles, José Santamaría-González, Antonio Jiménez-López, Pedro Maireles-Torres\*

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 19 April 2011  
Received in revised form 8 August 2011  
Accepted 18 August 2011  
Available online 25 August 2011

#### Keywords:

Niobium oxide  
Mesoporous silica  
Biodiesel  
Transesterification  
Acid catalysis

### ABSTRACT

This research focuses on the synthesis and characterization of mesoporous niobosilicate molecular sieves and their catalytic activity in biodiesel production by transesterification of sunflower oil with methanol. Catalysts were prepared by two procedures: impregnation of a MCM-41 silica with different amounts of niobium oxalate and subsequent calcination, and structural incorporation of Nb into a MCM-41 silica during the synthesis step. Characterization techniques such as XRD, XPS, TEM,  $\text{NH}_3$ -TPD and  $\text{N}_2$  sorption have been employed to characterize the synthesized catalysts. The biodiesel yield increases with the catalyst acidity, attaining a value of 95% with a 7.5 wt% of a MCM-41 silica impregnated with a 8% of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , at 200 °C, after 4 h of reaction and a methanol/oil molar ratio of 12. The potential of this family of catalysts to treat low-grade oils has been demonstrated by increasing the acidity of the sunflower oil by adding oleic acid (1.1 wt%) and water (0.2 wt%) to the reaction mixture, since the biodiesel yield is maintained close to 80%. Moreover, the catalyst reutilization has been demonstrated during five catalytic runs by employing a low-grade oil, with no leaching of the active phase.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The search of new sustainable fuels from renewable resources has attracted considerable attraction in recent years due to the drawbacks of traditional fossil fuels and increasing crude oil prices, as well as the environmental concerns of conventional fuels. In this sense, much attention is nowadays being paid to the production of biodiesel, a biodegradable and renewable fuel, consisting of monoalkyl esters of fatty acids prepared from crude and refined triglyceride containing raw materials, such as vegetable oils, animal fats and wastes. Conventional processes of biodiesel production involve the use of homogeneous alkaline catalysts under mild temperatures (60–80 °C) and atmospheric pressure [1]. However, these catalysts require additional neutralization and separation steps of the final reaction mixture, thus leading to a series of environmental problems related to the use of high amounts of water and energy. Moreover, transesterification reactions can also be performed by using acid catalysts such as sulphuric, sulfonic, phosphoric and hydrochloric acids, under homogeneous conditions. These catalysts have been proposed to promote simultaneous esterification of free fatty acids (FFAs) and transesterification of triglycerides in a single catalytic step [2]. However, acid-catalyzed transesterification has

received less attention due to its relatively lower reaction rate in comparison with the base-catalyzed one.

On the other hand, it is known that the production of biodiesel under heterogeneous conditions would result in simpler, cheaper separation processes, a reduced water effluent load, as well as capital and energy costs. However, the replacement of homogeneous catalysts by solid catalysts in transesterification reactions is limited by the need of higher temperature, pressure and methanol to oil molar ratio, as compared with the homogeneous process. The development of solid base catalysts has been widely described in the literature [3]. The use of acid solids to catalyze transesterification reactions is an emerging research field, since recent studies have proved the technical feasibility and the environmental and economical benefits of biodiesel production via heterogeneous acid-catalyzed transesterification [4–6]. In this sense, Melero et al. [7] have reviewed the application of different heterogeneous acid catalysts for biodiesel production, with special attention to the strategies to tune the acid strength and to control the hydrophobic microenvironment of the acid sites, and the subsequent improvements of the catalytic performance. Regarding to inorganic acid catalysts, these authors concluded that there is a whole library of different acid catalysts which can effectively be used for transesterification of vegetable oils. Among them, we can find sulphated metal oxides such as zirconia [8–12], mixed metal oxides [13,14], supported heteropolyacids [15–18], as well as zeolites, heterogenized metal cyanides, vanadyl phosphate [19,20] and many others. Portilho et al. [21] have recently patented the use of  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_3\text{PO}_4$

\* Corresponding author. Tel.: +34 952137534; fax: +34 952131870.  
E-mail address: [mairales@uma.es](mailto:mairales@uma.es) (P. Maireles-Torres).





Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Catalysis A: General

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apcata](http://www.elsevier.com/locate/apcata)

## Zirconium doped mesoporous silica catalysts for dehydration of glycerol to high added-value products

C. García-Sancho, R. Moreno-Tost\*, J. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos s/n., 29071 Málaga, Spain

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 28 March 2012  
Received in revised form 7 May 2012  
Accepted 13 May 2012  
Available online 22 May 2012

**Keywords:**  
Mesoporous silica  
Glycerol  
Zirconium oxide  
Acid catalysis  
Acrolein

### ABSTRACT

A series of zirconium doped mesoporous silica, with different Si/Zr molar ratios, has been synthesized and tested in the gas-phase dehydration of glycerol. The surface characterization of these solids by using NH<sub>3</sub>-TPD and pyridine adsorption coupled to FTIR spectroscopy has revealed the existence of well dispersed acid sites, mainly of Lewis type, associated to Zr(IV) species deficiently coordinated located on the pore walls of the siliceous framework. These acid catalysts are active in the glycerol dehydration, increasing the conversion with the zirconium content until values higher than 90 mol% for a Si/Zr molar ratio of 4, at 325 °C after 5 h of reaction. However, the catalysts suffer deactivation, which is more important when zirconium oxide is incorporated by impregnation of mesoporous MCM-41 silica. The main reaction products were acrolein, acetaldehyde and acetal. Moreover, the catalysts with a Si/Zr molar ratio higher than 5 are more selective to acetaldehyde. The acrolein yield was, in all cases, lower than 15 mol% after 24 h of TOS, but a pretreatment under a helium flow saturated with water vapour allows reaching an acrolein yield of 28 mol% and ameliorates the stability of catalysts. The selectivity towards acrolein and hydroxyacetone can be explained by considering the influence of the nature of active sites.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Acrolein (2-propenal) is the simplest unsaturated aldehyde, with a high synthetic and technical potential due to the conjugation of the carbonyl group with a vinyl group. Acrolein is widely used as intermediate in the production of building materials, herbicides and algacides, water treatment chemicals, and essential amino acids like methionine used as supplementary in fodder, especially for poultry. At low concentrations, it finds also application for protecting liquid fuels against microorganisms, H<sub>2</sub>S scavenger and anti-algae agent.

The current industrial process for acrolein production is by partial catalytic oxidation of propylene. A variety of different catalysts are available for this reaction, the most efficient catalysts are complex mixed-metal oxides that consist largely of Bi, Mo, Fe, Ni, Co, and/or K and either P, B, W, or Sb [1]. The principal side reactions produce acrylic acid, acetaldehyde, acetic acid, carbon monoxide, and carbon dioxide [2,3]. Since propylene is obtained from crude-oil resources, it is desired to utilize a lower cost and renewable raw material for acrolein production, being glycerol a potential candidate. Glycerol is a natural by-product of the manufacture of soap

from the hydrolysis of animal fats and vegetable oils. Due to the incessant increment of the worldwide production of biodiesel, the production of glycerol, a by-product of the biodiesel industry, has notably increased causing a drop in its price. In this way, glycerol has been turned into an interesting starting raw material for other chemical products, where the double dehydration of glycerol to acrolein is one of the proposed routes for glycerol valorization. This field of studying has attracted the attention of numerous research groups and in fact, recently, a critical review of acrolein production from glycerol has been released [4].

The dehydration reaction of glycerol yielding acrolein is known since the nineteenth century. Already in 1918, Sabatier et al. reported the decomposition of glycerol to different products, including acrolein, in the presence of alumina catalysts [5]. Because of crude glycerine is found diluted in water, the catalysts must be active and resistant to the presence of water avoiding a separation step of the glycerol from the water and therefore reducing the price of production of acrolein. Various solid acid catalysts have been tested in the dehydration of glycerol, including zeolites [6–10], supported heteropolyacids [11–14] and phosphoric acid impregnated activated carbon [15] or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> [16], niobium oxide [17,18] and WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts [19,20] in a gas phase reaction. Several studies have demonstrated that the catalytic activity depends on the textural, mainly the pore size, and acid properties of the solid catalysts, as recently reviewed by Pathak et al. [21]. Thus,

\* Corresponding author. Tel.: +34 952132021; fax: +34 952131870.  
E-mail address: [rmstost@uma.es](mailto:rmstost@uma.es) (R. Moreno-Tost).





DOI: 10.1002/cssc.201200881

## Dehydration of Xylose to Furfural over MCM-41-Supported Niobium-Oxide Catalysts

Cristina García-Sancho,<sup>[a]</sup> Irantzu Sádaba,<sup>[b]</sup> Ramón Moreno-Tost,<sup>[a]</sup> Josefa Mérida-Robles,<sup>[a]</sup> José Santamaría-González,<sup>[a]</sup> Manuel López-Granados,<sup>[b]</sup> and Pedro Maireles-Torres<sup>\*[a]</sup>

A series of silica-based MCM-41-supported niobium-oxide catalysts are prepared, characterized by using XRD, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, and pyridine adsorption coupled to FTIR spectroscopy, and tested for the dehydration of D-xylose to furfural. Under the operating conditions used all materials are active in the dehydration of xylose to furfural (excluding the MCM-41 silica support). The xylose conversion increases with increasing Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content. At a loading of 16 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 74.5% conversion and a furfural yield of 36.5% is achieved at 170 °C, after 180 min reaction time. Moreover, xylose conversion and furfu-

ral yield increase with the reaction time and temperature, attaining 82.8 and 46.2%, respectively, at 190 °C and after 100 min reaction time. Notably, the presence of NaCl in the reaction medium further increases the furfural yield (59.9% at 170 °C after 180 min reaction time). Moreover, catalyst reutilization is demonstrated by performing at least three runs with no loss of catalytic activity and without the requirement for an intermediate regeneration step. No significant niobium leaching is observed, and a relationship between the structure of the catalyst and the activity is proposed.

### Introduction

Currently, the energy and chemical requirements of the world are largely met by fossil fuels. However, it is necessary to search for sustainable alternatives because of the increase in the price of crude oil, the reduction of fossil oil reserves, and the problem of the greenhouse effect caused by CO<sub>2</sub> emissions.<sup>[1]</sup> Biomass is one of the world's most important renewable energy sources. Carbohydrates are considered a renewable feedstock for green chemistry as they represent 75% of the annual renewable biomass. Hexoses and pentoses, of which glucose, fructose, and xylose are the most common, are readily available biomass primary compounds.<sup>[2,3]</sup>

Furfural has a large spectrum of industrial applications and is an excellent example of a major chemical platform that can be produced from biomass. Furfural demand is likely to rise in several industries, such as oil refining, pharmaceuticals, plastics, and agrochemicals, and it is a raw material for the synthesis of furfuryl alcohols, furan, and tetrahydrofuran.<sup>[4,5]</sup> Furfural is obtained through acid-catalyzed hydrolysis of the hemicellulosic pentose fractions of biomass and subsequent cyclodehydration of pentose monomers; D-xylose is the most abundant pentose in hemicellulose.<sup>[3,6,7]</sup> In most industrial processes, conventional

mineral acids (mainly sulfuric acid) are used as catalysts for the production of furfural; however, these acids are extremely toxic, corrosive, and dangerous to human health, the environment, and equipment. Their replacement by solid acid catalysts is very attractive for overcoming these drawbacks. In addition to advantages that result from easy separation and reutilization of solid catalysts, longer catalyst lifetimes or better stability at a wide range of temperatures and pressures can be achieved.<sup>[8,9]</sup> Thus, a variety of solid acid catalysts have been tested for the dehydration of xylose to furfural, namely zeolites,<sup>[10–15]</sup> exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets,<sup>[16]</sup> bulk and mesostructured sulfated zirconia and titania,<sup>[17–19]</sup> sulfonic acid-modified mesoporous silica,<sup>[6,20,21]</sup> tin-, iron-, and niobium-sulfated oxides,<sup>[22]</sup> exchange resins,<sup>[23,24]</sup> metal oxides,<sup>[25]</sup> microporous silicoaluminophosphates,<sup>[26]</sup> mesoporous silica-alumina materials,<sup>[27]</sup> bulk heteropolyacids,<sup>[28]</sup> cesium salts of 12-tungstophosphoric acid in the bulk form or supported on MCM-41,<sup>[21]</sup> and sulfonated graphene oxide.<sup>[29]</sup>

The development of water-tolerant heterogeneous catalysts for this reaction is crucial because water is the preferred solvent; however, the acidic properties of solid catalysts may be negatively affected by its presence.<sup>[8,30]</sup> Niobium oxide exhibits acidic properties and is highly insoluble in water,<sup>[31,32]</sup> niobium-containing catalysts have proven to be active in reactions<sup>[33–36]</sup> such as the dehydration of saccharides.<sup>[36–38]</sup> However, niobium oxide possesses a low specific surface area, and high-surface-area supports are sometimes required to achieve a suitable dispersion of niobium oxide, and thus increase the number of available active sites. To this end, silica-based MCM-41 materials, which contain a hexagonal array of uniform meso-

[a] C. García-Sancho, Dr. R. Moreno-Tost, Prof. J. Mérida-Robles, Prof. J. Santamaría-González, Prof. P. Maireles-Torres  
Departamento de Química Inorgánica  
Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC)  
Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga  
Campus de Teatinos, 29071 Málaga (Spain)  
E-mail: maireles@uma.es

[b] Dr. I. Sádaba, Dr. M. López-Granados  
Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC  
c/Marie Curie s/n, Cantoblanco, 28049 Madrid (Spain)





Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cattod](http://www.elsevier.com/locate/cattod)

## Mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as solid acid catalyst for dehydration of D-xylose into furfural



C. García-Sancho, J.M. Rubio-Caballero, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres\*

Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 17 November 2013  
Received in revised form 22 January 2014  
Accepted 8 February 2014  
Available online 11 March 2014

**Keywords:**  
Mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
Xylose dehydration  
Biomass  
Acid catalysis

### ABSTRACT

The acid-catalyzed dehydration of D-xylose to furfural has been investigated in a biphasic water–toluene system, using a mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst prepared by a neutral templating route. The catalytic behavior was compared with a commercial Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Materials were characterized by XRD, XPS, TEM, NH<sub>3</sub>-TPD, Raman spectroscopy and N<sub>2</sub> sorption. The D-xylose conversion and furfural yield over the mesoporous niobia were found to increase with reaction temperature and time, in such a way that at 170 °C and 90 min, a D-xylose conversion and a furfural yield were higher than 90% and 50%, respectively. However, the commercial crystalline niobia displayed a low activity. The stability of the mesoporous catalyst has been demonstrated by XRD and N<sub>2</sub> sorption, and corroborated by the absence of significant niobium leaching in solution.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Recent years have witnessed increasing interest in the development of catalytic processes for biomass conversion, as an alternative feedstock to crude oil, for the production of renewable chemicals and biofuels in biorefineries. In these facilities, biomass is converted into power, heat, biofuels and value-added chemicals, by using integrated processes. In this context, monosaccharides present in cellulose, hemicelluloses and starch, obtained from biomass via deconstruction, can be used as raw materials to produce a large variety of high value-added chemicals, with many industrial applications [1–3]. Particularly, xylose, a C5 sugar, can be chemically transformed into important products, such as furfural, furfuryl alcohol, ethanol, xylitol, 2-methylfuran and 2-methyltetrahydrofuran, amongst others [4–6]. Furfural has been identified as one of the most important platform molecules for the production of chemicals and biofuels, which are very important for the design of biorefining strategies [7,8].

The use of solid acid catalysts for the dehydration of xylose into furfural has demonstrated to be a promising alternative to the conventional homogeneous process using sulphuric acid, which is toxic, corrosive and suffers from several drawbacks common

to homogeneous catalysts [5,3,9]. Many types of solid acid catalysts have been tested for the dehydration of xylose to furfural, such as zeolites [10], exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets [11], sulfated metal oxides [12,13], sulfonic acid-modified mesoporous silica [14], exchange resins [15], microporous silicoaluminophosphates [16], mesoporous silica–alumina [17], bulk cesium salts of 12-tungstophosphoric acid or supported on MCM-41 [18], sulfonated graphene oxide [19] and metal phosphates and pyrophosphates [20–22].

On the other hand, much attention has been paid to the tuning of the surface and textural properties of mesoporous materials, originating active and selective catalysts and catalyst supports for many different catalytic processes. In this sense, the synthesis of mesoporous transition metal oxides has allowed to provide highly active solid acid catalysts [23–29]. Likewise, bulk niobic acid (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O) is known as a water-tolerant solid acid that exhibits catalytic activity in hydrated form after being calcined at 100–300 °C [30,31]. A wide range of methodological approaches has been reported to synthesize mesoporous niobium oxide [32–36]; thus, a niobium oxide with highly ordered 3D mesoporous structure has been prepared via a neutral templating route, with addition of a trace amount of cations [37,38].

In the present work, the dehydration of xylose to furfural has been studied over a mesoporous niobium oxide catalyst, using a biphasic water–toluene solvent system, at different reaction temperatures. This material could be considered suitable for this

\* Corresponding author. Tel.: +34 952137534; fax: +34 952131870.  
E-mail address: [mairales@uma.es](mailto:mairales@uma.es) (P. Maireles-Torres).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.012>  
0920-5861/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.





Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apcatb](http://www.elsevier.com/locate/apcatb)

## Dehydration of D-xylose to furfural using different supported niobia catalysts

C. García-Sancho<sup>a</sup>, I. Aguirrezabal-Telleria<sup>b,\*</sup>, M.B. Güemez<sup>b</sup>, P. Maireles-Torres<sup>a</sup><sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain<sup>b</sup> Department of Chemical and Environmental Engineering, Engineering School of the University of the Basque Country (EHU/UPV), Alameda Urquijo s/n, 48013 Bilbao, Spain

## ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 19 November 2013  
Received in revised form 8 January 2014  
Accepted 9 January 2014  
Available online 19 January 2014

**Keywords:**  
Xylose dehydration  
Furfural  
Mesoporous support  
Heterogeneous catalysis  
Niobium oxide

## ABSTRACT

Solid acids catalysts based on niobium oxide incorporated on different supports (commercial fumed silica and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MCM-41 and SBA-15 silicas) have been synthesized, characterized by using XRD, N<sub>2</sub> sorption at -196 °C, XPS, Raman spectroscopy, NH<sub>3</sub>-TPD and pyridine adsorption coupled to FTIR spectroscopy, and tested for the dehydration of D-xylose to furfural. A monophasic water and biphasic water/toluene systems were compared, obtaining similar xylose dehydration activity but improving considerably the furfural selectivity when the toluene was employed as co-solvent. The  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support enhanced apparently the secondary reactions, as can be inferred for the lower furfural selectivity of the Al-12Nb catalyst compared with the silica supported catalysts. The highest conversion and furfural selectivity after 24 h (84% and 93%, respectively) were found for the SBA-12Nb catalyst, at 160 °C in water/toluene. The niobia loading barely affected the xylose dehydration activity, but the catalyst with a 12 wt% showed higher furfural selectivity. Alternative N<sub>2</sub>-stripping technique was also studied, improving the furfural yield and product purity in the stripped stream.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In recent years, the search and development of alternative sources of fuel and chemicals have gained worldwide attraction because of the depletion of fossil resources, increasing prices, as well as the environmental concerns related to global warming and pollution [1–3]. About 200 billion tons of biomass are produced annually, but less than 3% are used as feedstock for the synthesis of biochemicals or biofuels, thus becoming as an interesting alternative to fossil resources [4]. The major component of plant-derived biomass are carbohydrates, being of great importance to develop efficient and green approaches to their valorization by conversion into high added-value products [5].

Nowadays, furfural is regarded as one of the most outstanding building blocks because of its large spectrum of industrial applications, and its versatility as platform compound for the synthesis of a broad range of chemicals (furfuryl alcohol, 2-methylfuran, tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, linear alkanes, furoic acid, maleic acid, ...) [2]. Furfural is usually obtained from the dehydration of xylose, which is obtained by acid hydrolysis of pentosans coming from hemicellulose (polysaccharides). Currently,

furfural production is based in the traditional batch process of Quaker Oats, employing water as stripping agent and homogeneous acid-catalysts, mainly concentrated sulfuric acid [6]. Nevertheless, mineral acids are highly toxic, corrosive, and difficult to handle and recover, which together with several environmental issues, have driven research efforts to the search of greener solid acid catalysts, stable in water in order to perform this reaction in aqueous solution. In this context, many different heterogeneous catalysts have been reported for the xylose dehydration: zeolites [7–11], bulk and mesostructured sulfated zirconia with or without aluminium incorporation [12,13], porous silicoaluminophosphates [14], exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets [15], bulk or supported heteropolyacids [16,17], sulfonic acid modified mesoporous silica [18–21], exchange resins [22–24], metal oxides [25] and hydroxylated MgF<sub>2</sub> [26].

Niobium containing catalysts have also demonstrated to be active in the dehydration of different saccharides [27–29], due to their excellent acid properties and hydrothermal stability [30]. In order to enhance the dispersion of niobium oxide and increase the number of available active sites, niobium pentoxide has been supported on different high surface area solids, being silica and alumina the most studied [31–34]. Different surface species were produced according to the physicochemical properties of support and the niobium content, showing a straightforward correlation with product selectivity. In this sense, Dias et al. [35] tested crystalline

\* Corresponding author. Tel.: +34 617912295; fax: +34 94 601 4179.  
E-mail address: [iker.aguirrezabal@ehu.es](mailto:iker.aguirrezabal@ehu.es) (I. Aguirrezabal-Telleria).

