

Nuestra Facultad

TESIS DOCTORALES

PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS QUÍMICOS A PARTIR DE MATERIALES RENOVABLES.

Esta tesis doctoral se centra en el estudio de valorización catalítica de bioetanol como molécula plataforma para obtener 1-butanol a través del proceso Guerbet, que implica varias etapas: deshidrogenación de etanol a acetaldehído, condensación aldólica de acetaldehído a 3-hidroxiбутanal, que se deshidrata a 2-butenal y subsiguientes hidrogenaciones de 2-butenal a butiraldehído y finalmente a 1-butanol. Al ser un proceso multi-etapa, el diseño del sistema catalítico es bastante complejo, ya que las reacciones involucradas son catalizadas por sitios activos de diferente naturaleza. Hasta hace poco, el proceso industrial de Guerbet se lleva a cabo utilizando catalizadores homogéneos. La heterogenización del proceso de Guerbet es fácil de lograr para las etapas de hidrogenación/deshidrogenación, ya que los catalizadores metálicos heterogéneos son conocidos por catalizar esos tipos de reacción. Sin embargo, la heterogenización de la base que cataliza la condensación aldólica, que consiste en óxidos metálicos selectivos, constituye una tarea más difícil.

Los catalizadores heterogéneos descritos en la literatura, como los óxidos de metales básicos, zeolitas modificadas, hidrotalcitas o hidroxiapatitas modificadas, contienen sitios básicos o ácido/base y operan a temperaturas superiores a 573 K para obtener niveles aceptables de actividad y selectividad. La incorporación de metales como Cu, Ni o Pd a estos sistemas catalíticos reduce considerablemente la temperatura de reacción para transformar etanol a 1-butanol. Aunque los catalizadores de Cu y Ni son conocidos por su desempeño en la condensación de alcoholes de Guerbet, la combinación de ambos metales no ha sido estudiada en detalle.

El objetivo de esta Tesis Doctoral ha sido la optimización de catalizadores combinando las ventajas de Pd, Cu y/o Ni como componentes deshidrogenante/hidrogenante y un óxido metálico con diferentes propiedades ácido/base (MgO, BaO, ZnO y MnO). Estos ingredientes se han depositado en un soporte carbonoso inerte y no poroso, grafito de alta área superficial (HSAG), que dispersa las fases activas maximizando el número de centros superficiales expuestos y favoreciendo la interacción entre ellos.

En primer lugar, se estudió la condensación de etanol en presencia de diferentes sistemas catalíticos basados en un componente de deshidrogenación/hidrogenación de Pd y materiales derivados de hidróxido de magnesio como ingrediente básico. También se estudió un catalizador bifuncional soportado consistente en un composite basado en Mg y HSAG. Los resultados catalíticos y la caracterización de los sitios activos sugieren que la conversión de etanol no solo depende del tamaño de las partículas de Pd, sino también de la eficiencia de la condensación aldólica y la hidrogenación en sitios básicos fuertes de MgO. Por lo tanto, el compromiso entre estos parámetros en los catalizadores, después de un tratamiento térmico adecuado, da lugar a los mayores rendimientos.

También se modificaron y evaluaron en la reacción de Guerbet catalizadores de Cu monometálicos soportados en HSAG con óxidos metálicos que exhiben diferentes propiedades de ácido/base (MgO, BaO, ZnO y MnO). Se evaluó el efecto de la temperatura sobre la conversión de etanol y la selectividad a 1-butanol, obteniendo que a 503 K se consigue la reacción optimizada. Los resultados sugieren que los altos rendimientos de 1-butanol pueden atribuirse al efecto sinérgico entre los sitios ácido/base del óxido metálico, que catalizan la deshidratación del 3-hidroxiбутanal y la condensación aldólica, respectivamente, así como las nanopartículas de cobre que catalizan las reacciones de deshidrogenación/hidrogenación. Los sitios de cobre expuestos son óptimos para el catalizador con MgO, seguido muy

de cerca por el catalizador con MnO, y se requiere un buen equilibrio entre los sitios de basicidad media-alta y los sitios de acidez media-débil.

Seguidamente, la reacción de Guerbet se estudió en diferentes sistemas catalíticos basados en Cu y/o Ni y MnO sobre HSAG. La caracterización de los sitios activos y las pruebas catalíticas corroboraron la existencia de un efecto sinérgico del manganeso combinado con Cu y/o Ni que da lugar a un mayor rendimiento de 1-butanol. Aunque los sitios ácido/base tienen un impacto considerable en la selectividad a 1-butanol y la distribución de productos, parece que la función del metal desempeña un papel crucial en la reacción de condensación de etanol, observándose claras diferencias en la conversión debidas a la sinterización de las partículas metálicas, lo que conlleva una disminución de la actividad catalítica. Los catalizadores bimetalicos demostraron que combinan las mejores características de ambos metales, siendo 2.5% en peso de Cu y 2.5% en peso de Ni la carga de metal óptima.

Finalmente, se evaluó el rendimiento en la reacción de Guerbet de diferentes sistemas catalíticos bifuncionales basados en Cu y/o Ni y óxido de

magnesio soportados en HSAG. Los resultados respaldaron el efecto sinérgico entre los sitios ácido/base proporcionados por MgO y las nanopartículas de Cu-Ni para la condensación de etanol hacia 1-butanol, mostrándose que la función del metal tiene efectos significativos en la acidez y basicidad resultantes del catalizador bifuncional y, por tanto, en la selectividad a 1-butanol y en la distribución de productos.

Se concluye que una función metálica y especialmente una carga apropiada de Cu-Ni combinada con la presencia de sitios básicos de fuerza media-alta y una concentración moderada de sitios ácidos aportados también por el óxido metálico, especialmente MgO y MnO, dan como resultado un catalizador mejorado para la producción de 1-butanol y, al mismo tiempo se reduce la formación de productos no deseados.

Cristina López Olmos
CSIC- UNED