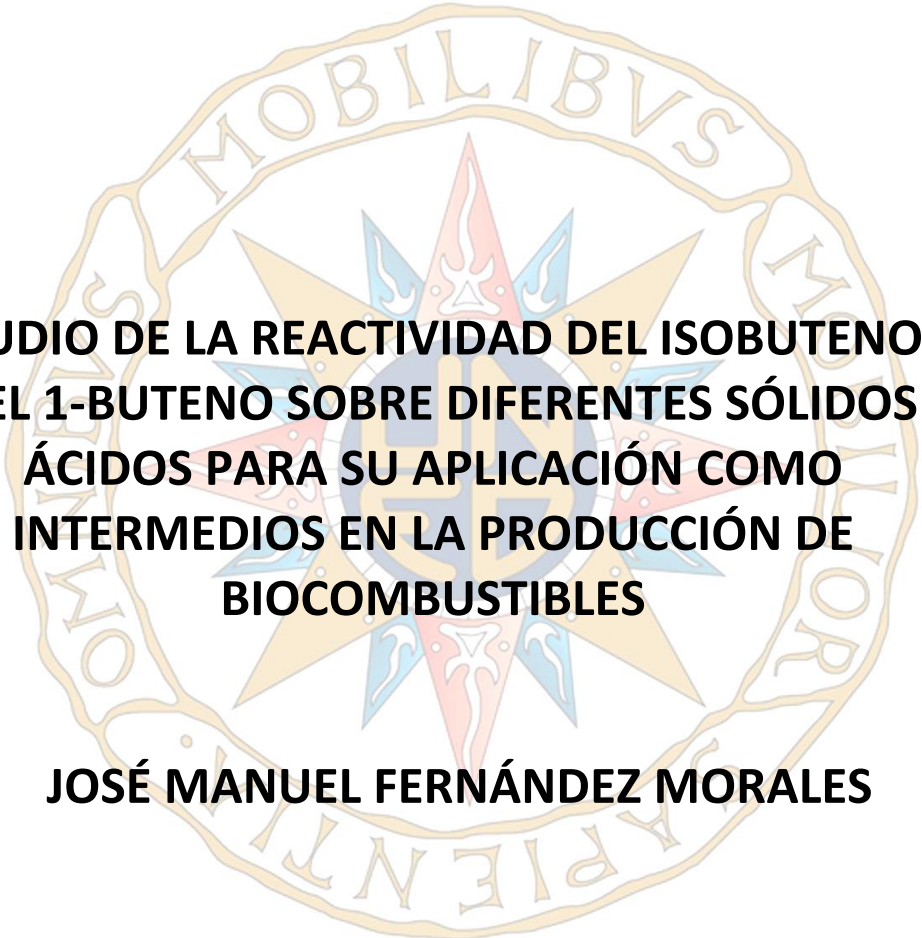


# TESIS DOCTORAL

2020



**ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DEL ISOBUTENO Y  
DEL 1-BUTENO SOBRE DIFERENTES SÓLIDOS  
ÁCIDOS PARA SU APLICACIÓN COMO  
INTERMEDIOS EN LA PRODUCCIÓN DE  
BIOCOMBUSTIBLES**

**JOSÉ MANUEL FERNÁNDEZ MORALES**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS**

**Director: Dr. ANTONIO GUERRERO RUIZ**

**Codirectora: Dra. EVA CASTILLEJOS LÓPEZ**

**Codirectora: Dra. ANA BELÉN DONGIL DE PEDRO**



Programa de Doctorado en Ciencias

Madrid, diciembre de 2020

**ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DEL ISOBUTENO Y  
DEL 1-BUTENO SOBRE DIFERENTES SÓLIDOS  
ÁCIDOS PARA SU APLICACIÓN COMO  
INTERMEDIOS EN LA PRODUCCIÓN DE  
BIOCOMBUSTIBLES**

**JOSÉ MANUEL FERNÁNDEZ MORALES**

Graduado en Química

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias

Dirigida por:

Dr. Antonio Guerrero Ruiz  
Catedrático de Universidad  
Dpto. Química Inorgánica y  
Química Técnica  
Facultad de Ciencias  
UNED

Dra. Eva Castillejos López  
Contratada Doctora  
Dpto. Química Inorgánica y  
Química Técnica  
Facultad de Ciencias  
UNED

Dra. Ana Belén Dongil De Pedro  
Investigadora contratada  
del proyecto ComFuturo  
Instituto de Catálisis y  
Petroleoquímica  
CSIC



# **AGRADECIMIENTOS**



En primer lugar, me gustaría agradecer a los doctores Antonio Guerrero Ruiz, Eva Castillejos López y Ana Belén Dongil De Pedro, la oportunidad que me han brindado al permitirme desarrollar esta Tesis Doctoral bajo su dirección. También me gustaría reconocerles su cercanía, su ayuda y su paciencia a lo largo de este camino.

A la Dra. Esther Asedegbega Nieto por su inestimable ayuda, ánimos y consejos desde el primer día, convirtiéndose en una parte fundamental de esta Tesis Doctoral. Al Dr. Ángel Maroto Valiente, quién también ha estado ahí cuando he necesitado ayuda y con el que tan buenos ratos he pasado conversando durante estos años. A la Dra. María Pérez Cadenas, por sus consejos y porque gracias a ella me he sentido más cerca de nuestra tierra.

Al Dr. Juan Manuel Zamaro por adentrarme en el maravilloso mundo de los MOF y por su aportación al inicio de esta Tesis Doctoral.

A la Dra. Inmaculada Rodríguez Ramos, por su contribución en este trabajo, al facilitar el acceso a las instalaciones y equipos del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica.

También quisiera expresar mi agradecimiento al resto de mis compañeros del grupo de Diseño Molecular de Catalizadores Heterogéneos, a los que están y a los que se fueron: Jesús, Vicenta, Fran, Chema, Mariví, Nadia, Cristina, Blanca y Patricio.

No me puedo olvidar de mis compañeros de la facultad, en especial Pablo, Dani y Óscar, por los buenos momentos pasados durante las comidas.

Finalmente, a mis amigos por sus ánimos y por escucharme siempre. Y, sobre todo, a mis padres y a mi hermano por su apoyo incondicional y por ser el pilar de mi vida.





*“Cuando me llegue la inspiración, que me encuentre trabajando”*

**Pablo Picasso**



# **TABLA DE CONTENIDOS**



## **Tabla de contenidos**

0. Resumen/Abstract.....	i
1. Introducción.....	1
2. Objetivos.....	55
3. Materiales y métodos experimentales.....	63
4. Resultados y discusión.....	101
5. Conclusiones.....	199
Anexos.....	209



**LISTADO DE ABREVIATURAS, FIGURAS,  
ESQUEMAS Y TABLAS**





## **Abreviaturas**

ABE: Aceto-butílica-etílica

ETIB: Ethanol to isobutene

MTBE: metiltertbutileter

MOF: Metal Organic Framework

BCD: benzenodicarboxílico

A15: Amberlita 15

BET: Brunauer-Emmett-Teller

ZS: Zirconia sulfatada

POM: polioxometalato

HPA: Heteropoliácido

HCP: Hexagonal compacta

AC: Carbón activo

HSAG: Grafito de alta superficie

STA: Ácido silicotungstico

TGA: Análisis termogravimétrico

EM: Espectrómetro de masas

SEM: Secondary electron multiplier

TPD-NH<sub>3</sub>: Desorción de amoniaco a temperatura programada

TCD: Detector de conductividad térmica

ICP-OES: Espectroscopía de emisión por plasma-inductivo

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

STEM: Microscopía electrónica de transmisión de barrido

EDX: Energía dispersivas de rayos X

SEM: Microscopía electrónica de barrido

XRD: Difracción de rayos X

XPS: Espectroscopía de fotoemisión de rayos X

FTIR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

UV-Vis DRS: Ultravioleta-Visible por reflectancia difusa

FID: Detector de ionización de llama

FR: Factor de respuesta

CRM: Craqueo-realquilación-metátesis

PRM: Polimerización-realquilación-metátesis

TP1: 2,4,4-trimetilpent-1-eno

TP2: 2,4,4-trimetilpent-2-eno

WHSV: Weight Hourly Space Velocity

## Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Componentes principales de la biomasa lignocelulósica.....	7
<b>Figura 1.2.:</b> Representación de la estructura de un MOF.....	27
<b>Figura 1.3:</b> Representación de la estructura del MOF de Zr UiO-66. Se han resaltado los sitios vacantes donde se produce la sulfonación. ....	28
<b>Figura 1.4:</b> Las diferentes estructuras que puede adoptar la zirconia. ....	30
<b>Figura 1.5:</b> Celda unidad de tipo espinela de la $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cúbica. ....	32
<b>Figura 1.6:</b> Representación poliédrica de los aniones con estructura a) Lindqvist (M <sub>6</sub> O <sub>19</sub> <sup>2-</sup> ), b) Anderson (XM <sub>6</sub> O <sub>24</sub> <sup>n-</sup> ), c) Keggin (XM <sub>12</sub> O <sub>40</sub> <sup>n-</sup> ), d) Dawson (X <sub>2</sub> M <sub>18</sub> O <sub>62</sub> <sup>n-</sup> ) y e) Preyssler (NaP <sub>5</sub> W <sub>30</sub> O <sub>111</sub> O <sup>14-</sup> ).....	33
<b>Figura 1.7:</b> Intercambio catiónico en una zeolita. ....	36
<b>Figura 1.8:</b> Celda unidad de la estructura hexagonal compacta (hcp). ....	40
<b>Figura 1.9:</b> Estructura cristalina de Ni <sub>2</sub> P: (A) cuatro celdas unidad apiladas una encima de la otra. (B) vista de arriba hacia abajo de la superficie de Ni <sub>2</sub> P (001).....	41
<b>Figura 1.10:</b> (A) (Co <sub>2</sub> P) Estructura cristalina de varias celdas unidad apiladas. (B) (CoP) Celda unidad. ....	41
<b>Figura 1.11:</b> (A) (B – D) Estructura cristalina de MoP. El prisma rómbico púrpura muestra la celda unidad. ....	41
<b>Figura 1.12:</b> Representación de la estructura del carbono amorfo.....	43
<b>Figura 1.13:</b> Representación de la estructura del grafito. ....	43
<b>Figura 3.1:</b> Fundamento del funcionamiento del espectrómetro de masas. ....	75
<b>Figura 3.2:</b> Los 6 tipos de isothermas de adsorción de N <sub>2</sub> según la IUPAC.....	77
<b>Figura 3.3:</b> Esquema del equipo de ICP.....	79
<b>Figura 3.4:</b> Ilustración del microscopio electrónico de transmisión.....	81
<b>Figura 3.5:</b> Descripción del procedimiento de la técnica SEM.....	83
<b>Figura 3.6:</b> Descripción de la técnica XPS.....	86
<b>Figura 3.7:</b> Descripción del fundamento del equipo FTIR.....	88
<b>Figura 3.8:</b> Esquema del sistema experimental. ....	92
<b>Figura 3.9:</b> Cromatograma de productos.....	93
<b>Figura 4.1:</b> Perfiles de desorción a temperatura programada del amoniaco adsorbido y deconvolución después de la desorción del NH <sub>3</sub> a 250 °C en los catalizadores: (a) A15; (b) STA/HSAG100; (c) NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (d) ZS. Curva baja temperatura de color azul. Curva alta temperatura de color rosa. ....	106
<b>Figura 4.2:</b> Relación BT/AT después de la adsorción de NH <sub>3</sub> a 250 °C sobre los catalizadores. ....	107
<b>Figura 4.3:</b> Representación del % en pérdida de peso de las muestras STA/HSAG <sub>100</sub> , NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y ZS y de la derivada de la curva DTGA. ....	109
<b>Figura 4.4:</b> Actividad catalítica a 180 °C de todas las muestras. P = 1 atm. WHSV = 5 h <sup>-1</sup> . ....	112
<b>Figura 4.5:</b> Selectividad hacia la producción de olefinas C <sub>8</sub> <sup>=</sup> a partir de la reacción de dimerización de isobuteno: (a) 2,4,4-trimetilpent-2-eno (TP2), (b) 2,4,4-trimetilpent-1-eno (TP1) y (c) otros isómeros C <sub>8</sub> <sup>=</sup> . T <sup>a</sup> = 180 °C. P = 1 atm. WHSV = 5 h <sup>-1</sup> . ....	113
<b>Figura 4.6:</b> Estructura de la A15.....	115
<b>Figura 4.7:</b> Estructura de la ZS. ....	117

<b>Figura A1:</b> Actividad catalítica en la reacción de dimerización de isobuteno a 50, 100, 150 y 180 °C con la A15. P = 1 atm. WHSV = 5 h <sup>-1</sup> . .....	119
<b>Figura 4.8:</b> TGA-DTGA (He) y el respectivo seguimiento de los gases desprendidos por espectrometría de masas para: a, b) UiO-66; c, d) UiO-66 sulfatado (el recuadro de la Figura 1d muestra una pequeña evolución de SO <sub>x</sub> a 225-400 °C). .....	123
<b>Figura 4.9:</b> Proporción y fuerza de los sitios ácidos en: a) UiO-66 tratado en He a 230 °C (UiO-66-230); b) UiO-66 sulfatado tratado en He a 230 °C (S-UiO-66-230); c) UiO-66 tratado en He a 350 °C (UiO-66-350); d) UiO-66 sulfatado tratado en He a 350 °C (S-UiO-66-350). Las unidades arbitrarias (u. a) indican el área total (por gramo de muestra) de las señales de TPD-NH <sub>3</sub> integradas en diferentes rangos de temperatura (50-150 °C sitios ácidos débiles, 150-230 °C sitios ácidos medios, 230-350 °C sitios ácidos fuertes). .....	124
<b>Figura 4.10:</b> Patrones XRD (A) y espectros UV DRS (B) de: a) UiO-66; b) UiO-66-230; c) UiO-66-350; d) UiO-66 impregnado; e) S-UiO-66-230; f) S-UiO-66-350; g) S-UiO-66-350 después de 18 h de reacción catalítica (los difractogramas se normalizaron en cada caso con respecto al pico de máxima intensidad, correspondiente a 2θ 7,2 °). (C) Imágenes TEM de los nanocristales de UiO-66 sintetizados. ....	126
<b>Figura 4.11:</b> Espectros FTIR: a) UiO-66 sintetizado; b) UiO-66-230; c) UiO-66-350; d) UiO-66 impregnado; e) S-UiO-66-230; f) S-UiO-66-350. ....	129
<b>Figura 4.12:</b> Espectro XPS en la región Zr 3d: a) UiO-66 impregnado; b) S-UiO-66-230; c) S-UiO-66-350. ....	131
<b>Figura 4.13:</b> Comportamiento catalítico del catalizador basado en UiO-66 en la dimerización de isobuteno en fase gaseosa: a) Actividad catalítica a 180 °C para: S-UiO-66-350 (círculos rojos) y zirconia sulfatada (cuadrado negro), durante 6 horas de reacción catalítica; b) Comparación de los valores de conversión iniciales (barra color cian) y porcentaje de desactivación después de 6 horas de reacción (barra color magenta); c) Ciclos de evaluación consecutivos de S-UiO-66-350 extendidos durante un período total de 18 horas con etapas de regeneración intercaladas a las 6 horas y a las 12 horas con tratamientos térmicos de reactivación en He a 350 °C durante 60 min. P = 1 atm. WHSV = 5 h <sup>-1</sup> . .....	133
<b>Figura A2.</b> Perfiles TGA-dTGA (He) de la sal (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y de los gases desprendidos seguidos por espectrometría de masas. ....	136
<b>Figura A3.</b> Perfiles TPD-NH <sub>3</sub> : a) UiO-66 pretratado en He durante 60 min a 230 °C y 350 °C, respectivamente; b) UiO-66 sulfatado pretratado en He durante 60 min a 230 °C y a 350 °C, respectivamente. <b>Sitios ácidos débiles:</b> obtenidos por integración del área TPD entre 50 °C y 150 °C. <b>Sitios de acidez media:</b> obtenidos por integración del área TPD entre 150 °C y 230 °C. <b>Sitios ácidos fuertes:</b> obtenidos por integración del área TPD entre 230 °C y 350 °C. ....	137
<b>Figura A4.</b> XRD de la muestra UiO-66 degradada térmicamente en donde pueden verse la intensidad de las señales de la zirconia tetragonal. ....	138
<b>Figura A5.</b> Imágenes de SEM y del espectro EDX de: a) UiO-66 sintetizado; b) S-UiO-66 tratado a 230 °C en He durante 60 min; c) S-UiO-66 tratado a 350 °C en He durante 60 min; d) Tabla con las relaciones atómicas Zr/S de las muestras sulfatadas. ....	139
<b>Figura A6.</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K. ....	140
<b>Figura A7.</b> Muestra de zirconia sulfatada preparada a partir de hidróxido de zirconio dopado con sulfato comercial (MEL, grade XZ0682/01). Para su preparación fue calcinada durante 2 horas en aire a 500 °C. a) Espectro DRS UV-VIS; b) Espectro FTIR. ....	140

<b>Figura A8.</b> Espectro XPS del MOF sulfatado. A la izquierda la región S 2p; A la derecha la región O 1s: a) UiO-66 impregnado; b) S-UiO-66-230; c) S-UiO-66-350. ....	143
<b>Figura A9.</b> Selectividad obtenida en la reacción de dimerización de isobuteno a 180 °C para: a) S-UiO-66-350; b) zirconia sulfatada comercial, donde TP1 se refiere a 2,4,4-trimetilpent-1-eno; TP2 se refiere al 2,4,4-trimetilpent-2-eno. Otros productos C <sub>8</sub> como recientemente describió J. Liu, et al., (Catal. Commun. 119 (2019) 57-61). P = 1 atm. WHSV = 5 h <sup>-1</sup> . ....	144
<b>Figura 4.14:</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de las distintas zeolitas usadas: a) Ni-H-ZSM-5, NH <sub>4</sub> -ZSM-5 y H-ZSM-5; b) Beta y Ni-H-Beta; c) 13X y Ni-13x; d) 5A y Ni-5A. ....	154
<b>Figura 4.15:</b> Patrones XRD de las zeolitas no intercambiadas (A) y las zeolitas intercambiadas con Ni (B). (A): (1) NH <sub>4</sub> -ZSM5; (2) H-ZSM-5; (3) H-Beta; (4) 13X; (5) 5A. (B): (1) Ni-NH <sub>4</sub> -ZSM5; (2) Ni-H-ZSM-5; (3) Ni-H-Beta; (4) Ni-13X; (4') Ni-13X no calcinada; (5) Ni-5A; (5') Ni-5A no calcinada. ....	156
<b>Figura 4.16:</b> Resultados de isomerización (a), dimerización (b), craqueo-realquilación-metátesis (c) y polimerización-realquilación-metátesis (d) obtenidos con las zeolitas H-ZSM-5, H-Beta, 13X y 5A, al inicio de la reacción. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h <sup>-1</sup> . ....	159
<b>Figura 4.17:</b> Resultados de isomerización (a), dimerización (b), craqueo-metátesis (c) y polimerización (d) de las zeolitas H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5 y Co-H-ZSM-5, al inicio de la reacción. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h <sup>-1</sup> . ....	163
<b>Figura 4.18:</b> Selectividad hacia la dimerización de las zeolitas Ni-H-ZSM-5 y Ni-NH <sub>4</sub> -ZSM-5, al inicio de la reacción. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h <sup>-1</sup> . ....	164
<b>Figura 4.19:</b> Resultados de isomerización (a), dimerización (b), craqueo-metátesis (c) y polimerización (d) de las zeolitas H-Beta, Ni-H-Beta y Co-H-Beta, al inicio de la reacción. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h <sup>-1</sup> . ....	166
<b>Figura 4.20:</b> Resultados de isomerización (a), dimerización (b), craqueo-metátesis (c) y polimerización (d) de las zeolitas Na-13X, Ni-13X y Ni-13X-no cal, al inicio de la reacción. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h <sup>-1</sup> . ....	168
<b>Figura 4.21:</b> Resultados de isomerización (a), dimerización (b), craqueo-metátesis (c) y polimerización (d) de las zeolitas 5A, Ni-5A y Ni-5A-no cal, al inicio de la reacción. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h <sup>-1</sup> . ....	170
<b>Figura 4.22:</b> Seguimiento de los gases desprendidos por espectroscopía de masas tras realizar un análisis termogravimétrico en atmósfera de H <sub>2</sub> de las muestras: a) Mo <sub>x</sub> C/HSAG100, b) Mo <sub>x</sub> C/HSAG400 y c) Mo <sub>x</sub> C/AC. ....	174
<b>Figura 4.23:</b> Seguimiento de los gases desprendidos por espectroscopía de masas tras realizar un análisis termogravimétrico en H <sub>2</sub> de la muestra (1:2) MoP/HSAG400. ....	177
<b>Figura 4.24:</b> Valores de conversión alcanzados por los catalizadores probados en reacción. T <sup>a</sup> = 100 °C. P = 1 atm. WHSV = 0,63 h <sup>-1</sup> . ....	182
<b>Figura 4.25:</b> Valores de selectividad a la isomerización (a), dimerización (b) y CRM (c) alcanzados por los catalizadores probados en reacción. T <sup>a</sup> = 100 °C. P = 1 atm. WHSV = 0,63 h <sup>-1</sup> . ....	185
<b>Figura A10:</b> Representación de la intensidad de pérdida de masa por TGA-dTGA (H <sub>2</sub> ) de las muestras: a) Mo <sub>x</sub> C/HSAG100, b) Mo <sub>x</sub> C/HSAG400, c) Mo <sub>x</sub> C/AC y d) (1:2) MoP/HSAG400. ....	187
<b>Figura A11:</b> Valores de conversión del catalizador (1:2) MoP/HSAG400 a las temperaturas de 100 y 200 °C. P = 1 atm. WHSV = 0,63 h <sup>-1</sup> . ....	188

**Figura A12:** Valores de selectividad a la isomerización (a), dimerización (b) y CRM (c) del catalizador (1:2) MoP/HSAG400 a las temperaturas de 100 y 200 °C. P = 1 atm. WHSV = 0,63 h<sup>-1</sup>.  
..... 189







## Esquemas

<b>Esquema 1.1:</b> Ejemplo de la reacción catalítica de oligomerización del butileno. ....	8
<b>Esquema 1.2:</b> A) Reacción de deshidratación del 1-butanol para generar 1-buteno. B) Reacción de deshidratación del isobutanol para producir isobuteno. ....	10
<b>Esquema 1.3:</b> Conversión directa del etanol en isobuteno (ETIB). ....	11
<b>Esquema 1.4:</b> Reacción de Guerbet mediante la cual el etanol se convierte en 1-butanol. ....	12
<b>Esquema 1.5:</b> Deshidratación del 1-butanol. ....	13
<b>Esquema 1.6:</b> A) Conformación estructural del isobuteno. B) Conformación estructural del 1-buteno. ....	14
<b>Esquema 1.7:</b> A) Carbocatión formado a partir del isobuteno. B) Carbocationes de 1-buteno que pueden formarse. ....	15
<b>Esquema 1.8:</b> isómeros del 1-buteno. ....	17
<b>Esquema 1.9:</b> Dimerización de isobuteno. ....	18
<b>Esquema 1.10:</b> Dimerización de n-buteno. ....	19
<b>Esquema 1.11:</b> Isomerización de los carbocationes octilo. ....	20
<b>Esquema 1.12:</b> Etapas de craqueo. ....	21
<b>Esquema 1.13:</b> Realquilaciones que pueden tener lugar a partir de los productos de craqueo. ....	22
<b>Esquema 1.14:</b> Reacciones de polimerización mediante la adición de una molécula $C_4^-$ a un carbocatión $C_8^+$ . ....	23
<b>Esquema 1.15:</b> Ejemplo de reacción de metátesis de olefinas. ....	24
<b>Esquema 1.16:</b> Ejemplo de una reacción de metátesis cruzada. ....	24
<b>Esquema 1.17:</b> A) Moléculas aromáticas policarboxílicas. B) Bpiridinas. C) Imidazoles, triazoles, tetrazoles, pirimidinas, pirazinas. ....	26
<b>Esquema 4.1:</b> Dimerización del isobuteno. ....	110



## Tablas

<b>Tabla 1.1:</b> Descripción de las zeolitas comerciales utilizadas. ....	38
<b>Tabla 3.1:</b> Algunas características de las zeolitas comerciales adquiridas. ....	70
<b>Tabla 3.2:</b> Lista de las zeolitas preparadas y los tratamientos que se le realizaron. ....	71
<b>Tabla 3.3:</b> Nombre de los catalizadores preparados, cargas de Mo y P incorporadas y relaciones atómicas resultantes. ....	73
<b>Tabla 3.4:</b> Tiempos de retención de cada franja de compuestos. ....	94
<b>Tabla 4.1:</b> Pérdida de peso total determinada gravimétricamente a 600 °C. ....	109
<b>Tabla 4.2:</b> Valores de conversión de isobuteno al inicio de la reacción, a los 100 min y a los 300 min para todas las muestras. T <sup>a</sup> = 180 °C. P = 1 atm. WHSV = 5 h <sup>-1</sup> . ....	111
<b>Tabla A1:</b> Proporciones (%) de los fragmentos principales y secundarios de agua y amoniaco detectados por espectrometría de masas durante el TGA. ....	135
<b>Tabla A2.</b> Posiciones de las bandas en el espectro infrarrojo (cm <sup>-1</sup> ). ....	142
<b>Tabla 4.3:</b> Análisis elemental de las zeolitas. ....	150
<b>Tabla 4.4:</b> Principales parámetros morfológicos de varias de las zeolitas usadas en reacción. ....	152
<b>Tabla 4.5:</b> Valores de conversión a los 10 y a los 50 minutos de reacción obtenidos con las cuatro zeolitas comerciales estudiadas. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h <sup>-1</sup> . ....	158
<b>Tabla 4.6:</b> Valores de conversión a los 10 y a los 50 minutos en reacción obtenidos con zeolitas H-ZSM-5, y con dicha zeolita intercambiada con Ni y con Co. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h <sup>-1</sup> . ....	162
<b>Tabla 4.7:</b> Valores de conversión a los 10 y a los 50 minutos en reacción obtenidos con la zeolita H-Beta y con dicha zeolita intercambiada con Ni y con Co. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h <sup>-1</sup> . ....	165
<b>Tabla 4.8:</b> Valores de conversión a los 10 y a los 50 minutos en reacción obtenidos con la zeolita 13X, con dicha zeolita intercambiada con Ni calcinada y con la zeolita 13X intercambiada con Ni sin calcinar. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h <sup>-1</sup> . ....	167
<b>Tabla 4.9:</b> Valores de conversión a los 10 y a los 50 minutos en reacción obtenidos con zeolita 5A, con dicha zeolita intercambiada con Ni y con la zeolita 5A sin calcinar intercambiada con Ni. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h <sup>-1</sup> . ....	169
<b>Tabla 4.10:</b> Valores iniciales de conversión, selectividad y rendimiento. T <sup>a</sup> = 100 °C. P = 1 atm. WHSV = 0,63 h <sup>-1</sup> . ....	179



## **Capítulo 0**

**Resumen/Abstract**



## Contenido del capítulo

0.1.	Resumen.....	v
0.2.	Abstract .....	xi





## 0.1. Resumen

La obtención de combustibles a partir del petróleo y su posterior consumo supone la liberación de grandes cantidades de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, que están contribuyendo al mayor problema medioambiental al que se enfrenta el planeta, el calentamiento global. Para contrarrestar este efecto se está apostando por los biocombustibles obtenidos a partir de la biomasa, cuyas emisiones de CO<sub>2</sub> se consideran neutras, ya que la fuente de carbono utilizada se obtiene a partir de material orgánico que ya formaba parte de la atmósfera.

Para la obtención de estos biocombustibles se puede partir de la celulosa, que forma parte de la fracción de la biomasa más abundante, los carbohidratos. Mediante la hidrólisis de la celulosa se puede obtener la glucosa. A su vez, esta molécula puede ser sometida a una fermentación bacteriana, denominada proceso ABE (fermentación aceto-butílica-etílica) que la convierte en biocombustibles como el bioetanol y el biobutanol. El bioetanol es el alcohol de cadena corta más producido industrialmente a partir de la biomasa, debido a que su uso como biocombustible está muy implementado. Sin embargo, desde hace unos años el biobutanol está empezando a desplazarlo como biocombustible, dado que presenta una densidad energética más alta y una volatilidad más baja. A medida que el biobutanol gana más interés, aumentan el número de investigaciones que buscan ampliar sus posibilidades de aprovechamiento, más allá de su uso directo como biocombustible. Uno de los procesos que se está implementando actualmente es su aplicación como molécula plataforma para la producción de butenos, mediante una reacción de deshidratación. Por otro lado, el descenso del interés por el bioetanol como biocombustible también hace que se abran nuevas vías para la valorización de este. Por ejemplo, puede ser usado para obtener más biobutanol, mediante la reacción de Guerbet o puede ser transformado directamente en isobuteno gracias al uso de un catalizador bifuncional formado por un óxido mixto de zinc/circonio.

En esta Tesis Doctoral se han estudiado las reacciones de dimerización del isobuteno y del 1-buteno con objeto de obtener olefinas de ocho carbonos (C<sub>8</sub>=), que pueden ser hidrogenadas para producir hidrocarburos saturados C<sub>8</sub>. Estos hidrocarburos pueden complementar o sustituir a las mezclas de combustibles tradicionales que se

usan en aviación. Por lo tanto, la producción de estos compuestos a gran escala podría disminuir la dependencia actual de los combustibles procedentes del petróleo.

Para que se produzca la dimerización de los dos compuestos descritos (isobuteno o 1-buteno), es necesario el uso de un catalizador ácido que polarice los carbonos presentes en el doble enlace de este tipo de olefinas, transformándolas en carbocationes. El carbocatión que se formará en ambos casos será el que se encuentre más sustituido, es decir, el que tenga mayor número de grupos alquílicos unidos a él. Los grupos alquílicos pueden estabilizar electrónicamente al carbocatión gracias al efecto inductivo. Esto hace que en el caso del isobuteno se forme un carbocatión terciario, muy estable, mientras que en el 1-buteno se formará un carbocatión primario o secundario, que son menos estables. La diferente estabilidad de ambas moléculas lleva a que en ambos casos tengan lugar fenómenos diferentes. El carbocatión terciario formado a partir del isobuteno sufrirá principalmente reacciones de dimerización o polimerización. Mientras que los carbocationes formados a partir del 1-buteno, pueden sufrir reorganizaciones intramoleculares que generen isómeros carbocatiónicos más estables, que en caso de desorberse del sitio activo del catalizador generarán cis- y trans-2-buteno e isobuteno. Si no se produce el proceso de desorción, entonces pueden sufrir una dimerización o incluso polimerización. De igual manera, los dímeros y polímeros carbocatiónicos primarios y secundarios formados también pueden sufrir nuevas isomerizaciones. Asimismo, la inestabilidad de estos nuevos carbocationes primarios y secundarios puede llevarlos a sufrir reacciones de craqueo. Los fragmentos formados en estos procesos pueden desorberse formando olefinas de menor tamaño o pueden realquilarse con otros fragmentos de olefinas y generar nuevos oligómeros. Por otro lado, las olefinas pueden sufrir reacciones de metátesis basadas en el intercambio de los grupos alquílicos unidos a los carbonos que forman el doble enlace (C=C) entre dos olefinas. En resumen, existe una amplia variedad de olefinas que pueden formarse a partir de las reacciones descritas. Debido a la dificultad para clasificar la gran cantidad de compuestos formados, cuando estas reacciones tienen lugar, los productos obtenidos se clasificaron en función del fenómeno que los haya originado:

- Productos de isomerización:  $C_4^{\bar{}}$ .
- Productos de dimerización:  $C_8^{\bar{}}$ .
- Productos de craqueo-realquilación-metátesis (CRM):  $C_3^{\bar{}}$ ,  $C_5^{\bar{}}$ ,  $C_6^{\bar{}}$ ,  $C_7^{\bar{}}$ .
- Productos de polimerización-realquilación-metátesis (PRM):  $C_9^{\bar{}}$ ,  $C_{10}^{\bar{}}$ ,  $C_{11}^{\bar{}}$ ,  $C_{12}^{\bar{}}$ ,  $C_{12+}^{\bar{}}$ .

Las reacciones catalíticas estudiadas fueron llevadas a cabo a presión atmosférica y con una mezcla gaseosa de reactivo/disolvente (He), en una relación 1:4. Los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo, trabajando en continuo. Finalmente, los productos fueron analizados por cromatografía de gases.

En una primera parte, se estudió la reacción de dimerización del isobuteno a 180 °C con diferentes sistemas catalíticos sólidos ácidos. Entre ellos, dos catalizadores ácidos comerciales, amberlita 15 y zirconia sulfatada, y dos catalizadores sintetizados en el laboratorio, un heteropoliácido (en este caso, ácido silicotungstico) soportado sobre un grafito de alta superficie, y un óxido de níquel soportado sobre alúmina. La estabilidad y la acidez de estos catalizadores fue estudiada mediante análisis termogravimétrico (TGA) y desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>), respectivamente. En cuanto al rendimiento catalítico, todos los catalizadores presentaron alta selectividad a la dimerización del isobuteno. Sin embargo, sufrieron una fuerte desactivación, especialmente en la primera hora de reacción.

Complementando el estudio de catalizadores sólidos ácidos, se estudió un MOF (Metal Organic Framework) de zirconio que fue funcionalizado con grupos sulfato aumentando de esta forma la acidez de Lewis del material. Para incorporar estos sitios ácidos, el MOF fue impregnado con sulfato amónico y tratado térmicamente a 350 °C. Tras la funcionalización se pudo comprobar por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) que la estructura del MOF no se veía afectada, siendo efectiva la incorporación de grupos ácidos en este material. Por otro lado, los estudios realizados de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> obtenida con el MOF funcionalizado apuntaron a que el área BET se redujo un 48% respecto al MOF original, lo cual evidencia la gran cantidad de grupos sulfatos anclados a la estructura del MOF. Además, mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Energía

dispersiva de rayos X (EDX) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se comprobó que una proporción de cuatro grupos sulfato están conectados a través de puentes O-S-O a átomos de circonio contiguos del mismo nodo del MOF, e interactuando fuertemente con este clúster. El beneficio de la incorporación de estos grupos ácidos fue aprovechado en el estudio catalítico de la reacción de dimerización del isobuteno a 180 °C. Este material mostró alta actividad catalítica a temperaturas moderadas (180 °C), manteniéndose la integridad estructural del MOF incluso después de varios ciclos de reutilización.

En la reacción de dimerización del 1-buteno se estudió el rendimiento catalítico de dos zeolitas comerciales con sitios ácidos de Brønsted: la zeolita H-ZSM-5 y la H-Beta. Estas zeolitas fueron comparadas con otras dos zeolitas comerciales que no presentan este tipo de sitios ácidos, la 13X y la 5A. Este estudio se realizó en un amplio margen de temperaturas, comprendidas entre los 150-300 °C. Las zeolitas 13X y 5A resultaron inactivas hasta los 150 °C y a partir de los 200 °C catalizaron la isomerización del 1-buteno. Con las zeolitas H-ZSM-5 y H-Beta, principalmente tuvieron lugar fenómenos de isomerización, sobre todo a 150 °C. Sin embargo, también existieron fenómenos de dimerización, CRM y PRM, que son favorecidos con el aumento de la temperatura, compitiendo así con los fenómenos de isomerización. Este tipo de reacciones secundarias son catalizadas por los sitios ácidos de Brønsted presentes en las zeolitas H-ZSM-5 y H-Beta. Por ello, las zeolitas descritas fueron sometidas a intercambio iónico con elementos metálicos de transición como el Ni o el Co, para generar nuevos sitios ácidos de Lewis y disminuir la concentración de sitios ácidos de Brønsted. Las zeolitas 13X y 5A también fueron sometidas a un proceso de intercambio con Ni, con el fin de mejorar las reacciones de dimerización del 1-buteno. Tras el proceso de síntesis por intercambio, las zeolitas fueron calcinadas. Para comprobar el efecto que puede tener la formación del óxido metálico tras la calcinación, algunas de estas muestras intercambiadas también fueron probadas en reacción sin calcinar. Los resultados catalíticos tras el intercambio iónico con metales no nobles mostraron una tendencia similar que con las zeolitas sin metal. A pesar de estos resultados, se consiguió aumentar la selectividad a la dimerización con la zeolita Ni-H-ZSM-5 (calcinada) a 250 °C, alcanzado valores del 20%. Además, con la zeolita Ni-13X se observó la presencia de productos de

dimerización, especialmente con la zeolita no calcinada y a las temperaturas de 250-300 °C, alcanzando entre un 8 y un 13% de selectividad a los productos de dimerización. Se realizaron estudios de caracterización de los materiales usados por análisis químico, difracción de rayos X y estudio de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>.

En la reacción de dimerización del 1-buteno también se probaron catalizadores basados en carburos y fosfuros de elementos metálicos de transición soportados sobre materiales de carbón (grafitos de alta superficie (HSAG) y carbón activo (AC)). Se prepararon tres muestras de fosfuro de molibdeno con distintas relaciones de metal-fosfuros (1:2, 1:3 y 2:1) soportadas sobre un HSAG400, dos muestras de fosfuro de níquel y cobalto con una relación (1:2), también soportadas sobre HSAG400 y tres muestras de carburo de molibdeno, con un 10% en peso de molibdeno, soportadas sobre HSAG100, HSAG400 y AC. Para formar estos carburos y fosfuros, las muestras sintetizadas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 700 °C en H<sub>2</sub>. Varias de estas muestras fueron seleccionadas para comprobar su estabilidad en H<sub>2</sub> durante en el tratamiento térmico hasta 700 °C, por análisis termogravimétrico seguido por espectroscopía de masas. Las reacciones fueron llevadas a cabo a 100 °C durante 178 minutos de reacción. Con todas las muestras se consiguieron unos resultados iniciales de selectividad a la isomerización elevados. No se produjeron reacciones de CRM y no se detectaron fenómenos de PRM. Los mejores resultados iniciales de selectividad a la dimerización se obtuvieron con el fosfuro de Mo con una relación (1:2), y con los carburos de molibdeno soportados sobre HSAG100 y HSAG400, cuyos valores de selectividad alcanzaron 9.5, 4.5 y 5%, respectivamente. Estos resultados de dimerización iniciales disminuyen durante el transcurso de la reacción, bajando al 1% al finalizar la reacción, probablemente debido a la desactivación de los sitios activos del catalizador por la formación de coque. Los resultados obtenidos son prometedores, siendo necesarios nuevos experimentos para optimizar la estabilidad y selectividad a la dimerización con estos sistemas catalíticos.



## 0.2. Abstract

The consumption of fuels obtained from oil releases large amounts of CO<sub>2</sub> into the atmosphere, which contribute to global warming. To reduce this effect, biofuels obtained from biomass are being promoted, since their CO<sub>2</sub> emissions are considered neutral because the carbon source used is obtained from organic material which was already part of the atmosphere.

To obtain these biofuels, it is possible to start from cellulose which is part of the most abundant fraction of biomass, carbohydrates. By hydrolysis of cellulose, glucose can be obtained. In turn, this molecule can undergo bacterial fermentation, called the ABE process, which turns it into biofuels such as bioethanol and biobutanol. Bioethanol is the short-chain alcohol most industrially produced from biomass and, its use as a biofuel is widely implemented. However, in recent years biobutanol has started to displace bioethanol as a biofuel, since it has a higher energy density and lower volatility. As biobutanol gains more interest, the number of investigations that seek to expand its possibilities of use, beyond its direct use as a biofuel. One of the processes under study is its application as a platform molecule to produce butenes through a dehydration reaction. On the other hand, the decline in interest in bioethanol as a biofuel also means that it can be used in another way. For example, it can be used to produce more biobutanol through the Guerbet reaction, or it can be converted directly into isobutene thanks to the use of a bifunctional catalyst composed of mixed zinc/zirconium oxide.

In this Doctoral Thesis, the dimerization reactions of isobutene and 1-butene have been studied to obtain octenes, which can be hydrogenated to produce octanes. These hydrocarbons can complement or replace the traditional fuel blends used by airplanes. Therefore, a large-scale production of these compounds could reduce the current dependence on petroleum fuels.

For the dimerization of these two compounds (isobutene or 1-butene) to occur, the presence of an acid catalyst that can polarize the carbons present in the double bond of these olefins is necessary, transforming them into carbocations. The carbocation formed in both cases will be the one that is more substituted, that is, the one with the greatest number of alkyl groups attached to it, since these can stabilize it electronically

by inductive effect. This means that in the case of isobutene a very stable tertiary carbocation is formed, and in the case of 1-butene a primary or secondary carbocation which are less stable. The difference in stability of both molecules leads to different phenomena. The tertiary carbocation formed from isobutene will mainly undergo dimerization or polymerization reactions. However, carbocations formed from 1-butene can undergo intramolecular rearrangements that generate more stable carbocation isomers, which can generate cis- and trans-2-butene and isobutene. If they are not desorbed, they can undergo dimerization or polymerization. Likewise, the primary and secondary carbocation polymers and dimers formed can undergo further isomerizations. On the other hand, the instability of these new primary and secondary carbocations can lead them to undergo cracking reactions. The fragments formed in these processes can be desorbed to form smaller olefins or they can be re-alkylated with other olefin fragments and generate new oligomers. These olefins can also undergo metathesis reactions based on the exchange of the alkyl groups attached to the carbons that form the double bond (C=C) between two olefins. Therefore, there is a wide variety of olefins that can be formed from these reactions. Due to the difficulty in classifying the large number of compounds formed, when these reactions take place, the products obtained were classified according to the phenomenon that caused them:

- Isomerization products: C<sub>4</sub><sup>-</sup>.
- Products of dimerization: C<sub>8</sub><sup>-</sup>.
- Cracking-realkylation-metathesis (CRM) products: C<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>5</sub><sup>-</sup>, C<sub>6</sub><sup>-</sup>, C<sub>7</sub><sup>-</sup>.
- Polymerization-realkylation-metathesis (PRM) products: C<sub>9</sub><sup>-</sup>, C<sub>10</sub><sup>-</sup>, C<sub>11</sub><sup>-</sup>, C<sub>12</sub><sup>-</sup>, C<sub>12+</sub><sup>-</sup>.

The catalytic reactions studied were carried out at atmospheric pressure and with a gaseous reagent/inert (He) mixture, in a 1:4 ratio. The experiments were carried out in a fixed bed reactor, working continuously. The products were analysed by gas chromatography.

First, the isobutene dimerization catalytic reaction at 180 °C was studied with several acidic solid catalysts, including two commercial acid catalysts, amberlite 15 and sulphated zirconia, and two catalysts synthesized in the laboratory, a heteropoly acid



(silicotungstic acid (STA)) supported on a high surface graphite: STA/HSAG100, and a nickel oxide supported on alumina: NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The stability and acidity of these catalysts was determined by thermogravimetric analysis (TGA) and by desorption of ammonia at programmed temperature (NH<sub>3</sub>-TPD), respectively. Regarding the catalytic performance, all the catalysts showed a high deactivation, especially during the first hour of reaction. Even so, with all the catalysts, high selectivities to dimerization were achieved.

In another study, a zirconium MOF (UiO-66) was used that was functionalized with sulphate groups (SO<sub>x</sub>) that increased the Lewis acidity of the material. To incorporate these acidic sites, the MOF was impregnated with an ammonium sulphate and heat treated at 350 °C. After functionalization, it was possible to verify by X-ray diffraction and transmission electron microscopy that the structure of the MOF is not affected, so that the acid groups were effectively incorporated into this material. On the other hand, the studies carried out on the N<sub>2</sub> adsorption isotherm with the functionalized MOF pointed out that the BET area was reduced by 48% compared to the original MOF, which showed the large amount of sulphate groups anchored to the MOF structure. Furthermore, using FTIR, EDX and XPS it was found that a proportion of four sulphate groups are connected through O-S-O bridges to adjacent zirconium atoms of the same inorganic node of the MOF, and strongly interacting with this cluster. The incorporation of these acid groups was used in the catalytic study at 180 °C of the dimerization reaction of isobutene. This material showed high catalytic activity at moderate temperatures (180 °C) while maintaining the structural integrity of the MOF after several catalytic evaluations and / or after several reuse cycles.

In the 1-butene dimerization reaction, the catalytic performance of two commercial zeolites with Brønsted acid sites, H-ZSM-5 and H-Beta, was studied. These zeolites were compared with two other commercial zeolites that do not present this type of acidic sites, 13X and 5A. This study was carried out in a wide range of temperatures, between 150-300 °C. The zeolites 13X and 5A were inactive up to 150 °C and from 200 °C they catalysed the isomerization of 1-butene. With the zeolites H-ZSM-5 and H-Beta, isomerization reaction mainly took place, especially at 150 °C. However, there were also dimerization reaction, CRM and PRM reaction, which were also favoured

with the increase in temperature, thus competing with isomerization reaction. It seems that this type of secondary reactions is catalysed by the high strength of the Brønsted acid sites present in the H-ZSM-5 and H-Beta zeolites. Therefore, they were subjected to ion exchange with transition metal elements such as Ni or Co, to generate new Lewis acid sites and decrease the concentration of Brønsted acid sites present in these zeolites. Zeolites 13X and 5A were also exchanged with Ni and Co in order to promote the dimerization reactions of 1-butene. After the exchange these zeolites were calcined. To verify the effect that the formation of metal oxide can have after the exchange and calcination of the samples, they were also tested in reaction without calcining. The catalytic results obtained after the exchange showed the same trend as with the non-exchanged zeolite samples. Despite this, it was possible to increase the dimerization selectivity of the Ni-H-ZSM-5 zeolite at 250 °C, reaching values of 20%. Furthermore, with the Ni-13X zeolite the presence of dimerization products was observed, especially with the non-calcined zeolite at temperatures of 250 and 300 °C, reaching 8 and 13% selectivity. Characterization studies of the materials used by chemical analysis, X-ray diffraction and study of the adsorption isotherms of N<sub>2</sub> were carried out.

In this 1-butene dimerization reaction, catalysts based on carbides and phosphides of transition metal elements supported on carbonaceous materials (high surface graphites (HSAG) and activated carbon (AC)) were also tested. Three samples of molybdenum phosphide were prepared with different metal-phosphide ratios (1:2, 1:3 and 2:1) supported on an HSAG400, two samples of nickel and cobalt phosphide with a ratio (1:2), also supported on HSAG400 and three samples of molybdenum carbide, with 10% molybdenum by weight, supported on HSAG100, HSAG400 and AC. To obtain these carbides and phosphides, the impregnated samples were subjected to a heat treatment of 700 °C in H<sub>2</sub>. Some of these samples were selected to assess for the gases evolved during heat treatment under hydrogen up to 700 °C, by thermogravimetric analysis followed by mass spectroscopy. Catalytic reactions were carried out at 100 °C for 178 minutes of reaction. High initial isomerization selectivity results were achieved with all samples. CRM reactions were marginal and PRM reactions were not detected at all. The best initial dimerization selectivity results were obtained with Mo phosphide with a ratio (1:2) and with molybdenum carbides supported on HSAG100 and HSAG400. The

selectivity values obtained were 9.5, 4.5 and 5%, respectively. These initial dimerization results decrease during the reaction, reaching 1% at the end of the reaction, probably due to the deactivation of the active sites of the catalyst by the deposition of coke. Therefore, new experiments are needed to optimize the stability and selectivity to dimerization of these catalysts.



# **Capítulo 1**

## **Introducción**



## Contenido del capítulo

1.1.	La biomasa y su valorización .....	5
1.2.	Revalorización de moléculas plataforma obtenidas de la biomasa .....	9
1.2.1.	Obtención de 1-buteno e isobuteno a partir de biobutanol.....	10
1.2.2.	Obtención de isobuteno y 1-buteno a partir de bioetanol .....	11
1.3.	Conversión de butenos.....	13
1.3.1.	Isomerización de las moléculas de partida .....	16
1.3.2.	Dimerización.....	17
1.3.3.	Isomerización de los dímeros.....	20
1.3.4.	Craqueo .....	21
1.3.5.	Polimerización .....	23
1.3.6.	Metátesis de olefinas .....	23
1.4.	Catálisis ácida heterogénea.....	25
1.4.1.	Catalizadores usados en la reacción de dimerización del isobuteno.....	26
1.4.1.1.	Metal Organic Framework (MOF) .....	26
1.4.1.2.	Resina de intercambio iónico .....	29
1.4.1.3.	Óxido de zirconio (ZrO <sub>2</sub> ) .....	30
1.4.1.4.	Gamma-alúmina (γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	31
1.4.1.5.	Polioxometalatos.....	33
1.4.2.	Catalizadores usados en la reacción de dimerización del 1-buteno .....	34
1.4.2.1.	Zeolitas .....	34
1.4.2.2.	Carburos y Fosfuros.....	38
1.4.2.3.	Soportes de carbono .....	42
1.5.	Bibliografía.....	44





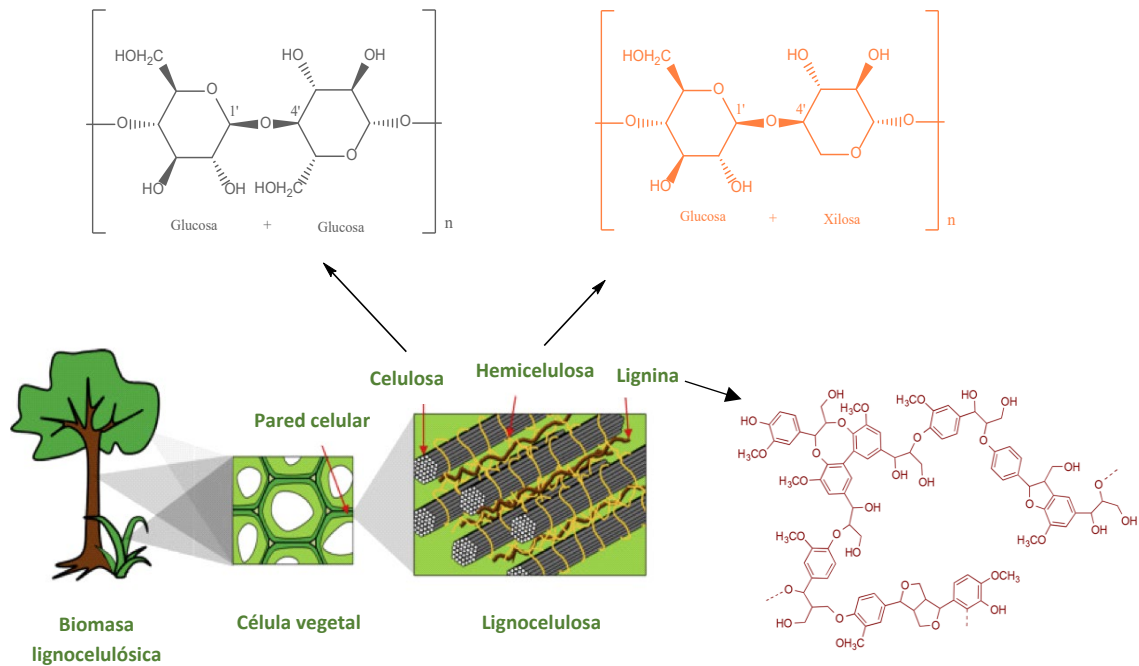
## 1.1. La biomasa y su valorización

Hoy en día, en los países desarrollados impera un modelo económico consumista. Entre los principales bienes de consumo podemos encontrar los combustibles fósiles y una gran variedad de productos químicos sintéticos como los plásticos, textiles o fármacos. Estos compuestos químicos suelen obtenerse a partir del procesamiento de fuentes de energía no renovables como el petróleo [1]. El petróleo es la fuente de energía más consumida en el mundo, y debido a la expansión económica de potencias emergentes como China o India, su demanda no ha dejado de aumentar en los últimos años. De hecho a finales de 2019 se logró un récord de consumo histórico, alcanzando los 100 millones de barriles diarios [2]. Sin embargo, la pandemia de COVID-19 que ha traído consigo el confinamiento de la población y la disminución de la movilidad global, ha hecho que la demanda disminuyese en 9,3 millones de barriles diarios [3]. Esta caída de la demanda ha supuesto una reducción del 8% de las emisiones globales de CO<sub>2</sub>, que se traduce en 2.600 millones de toneladas menos emitidas a la atmósfera respecto a los 12.000 millones de toneladas que se liberaron en 2019 a partir del consumo de petróleo [4]. Aun así, se espera que con la progresiva vuelta a la normalidad se recuperen los niveles alcanzados e incluso se incrementen [5].

El CO<sub>2</sub> que se genera del consumo de fuentes no renovables como el petróleo es considerado un gas de efecto invernadero, ya que se acumula en la atmósfera y contribuye al calentamiento global del planeta [6]. El aumento de la temperatura ha hecho que en las dos últimas décadas hayamos vivido en los años más cálidos registrados hasta la época, lo cual ha provocado el aumento de fenómenos meteorológicos extremos, como los incendios, las olas de calor o las inundaciones, en todo el mundo [7]. Por este motivo, la mayoría de los países acordaron en el acuerdo de París *“mantener el aumento de la temperatura media mundial por debajo de los 2 °C con respecto a los niveles preindustriales, y proseguir los esfuerzos para limitar ese aumento de la temperatura a 1,5 °C con respecto a los niveles preindustriales, reconociendo que ello reduciría considerablemente los riesgos y los efectos del cambio climático”* [8]. Para conseguir este objetivo se está apostando por fuentes de energía renovables que sustituyan a las no renovables, como la biomasa. Al igual que el petróleo, la biomasa es una materia prima basada en carbono y durante su consumo también se genera CO<sub>2</sub>. Sin

embargo, al utilizar la biomasa, el balance de carbono generado en la atmósfera terrestre es neutro, ya que la fuente de carbono usada es obtenida a partir de material orgánico, que ya formaba parte de la atmósfera, a diferencia del petróleo que se extrae de trampas geológicas naturales que se encuentran bajo el suelo. Por lo tanto, puede decirse que en este caso no se contribuye al efecto invernadero [9]. Según la especificación técnica de la DIRECTIVA (UE) 2018/2001 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO del 11 de diciembre de 2018 *“la biomasa es la fracción biodegradable de los productos, residuos y desechos de origen biológico procedentes de actividades agrarias, incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal, de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos, incluidos los residuos industriales y municipales de origen biológico”* [10].

La biomasa lignocelulósica es la producida por organismos fotosintéticos en la naturaleza. Para ello, estos organismos llevan a cabo una reacción en la que usan como fuente de energía la luz solar, consumen CO<sub>2</sub> y agua, y generan como subproducto O<sub>2</sub> [11]. Esta biomasa vegetal, está formada por celulosa (35-50%), hemicelulosa (20-35%) y lignina (15-30%) [12]. La celulosa es un polímero cristalino lineal de seis carbonos compuesto por monómeros de glucosa unidos mediante un enlace β-1,4-glucosídico. Por el contrario, la hemicelulosa es un polímero de cinco carbonos que está formado por más de un monómero, que principalmente son xilosa y glucosa. Estos monómeros también se encuentran unidos por un enlace β-1,4-glucosídico. El tercer componente, la lignina, es una macromolécula formada por complejos polímeros fenólicos reticulados, cuya función principal es la de otorgar rigidez a las paredes celulares de las plantas [12]. Al estar presente en las paredes de la planta, la lignina encapsula a la celulosa y a la hemicelulosa mediante enlaces covalentes y puentes de hidrógeno, y de esta manera conforma la llamada lignocelulosa (Figura 1.1). La biomasa también está compuesta por otros carbohidratos como el almidón, y también por terpenos, triglicéridos y proteínas, aunque en mucha menor proporción [11].

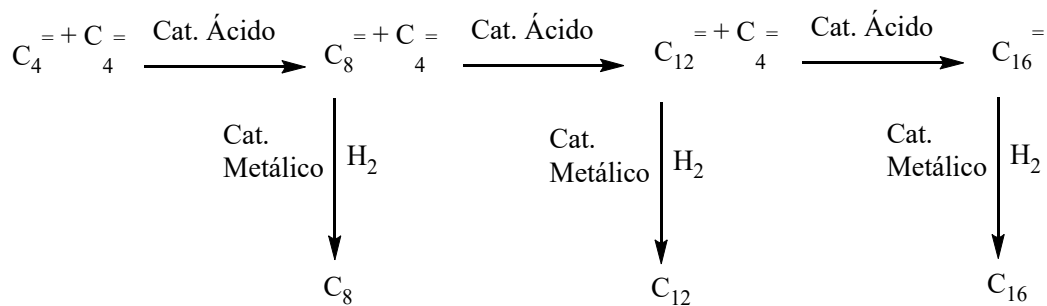


**Figura 1.1:** Componentes principales de la biomasa lignocelulósica.

A pesar de que los carbohidratos (celulosa y hemicelulosa) representan la mayor parte de la biomasa lignocelulósica, tan solo el 3-4 % es aprovechado por el ser humano, mayormente para la producción de textiles, papel, madera y plástico, debido a la firmeza de su estructura química [13]. Por ello, se está apostando por esta fracción de la biomasa para la producción de biocombustibles (bioetanol, biodiésel, biobutanol, gasolina y jet-fuel [14]), que disminuyan la dependencia que hay con el petróleo para la producción de estos combustibles [15].

Para la obtención de biocombustibles, se puede partir de la celulosa que puede ser deconstruida mediante un proceso de hidrólisis ácida con ácido sulfúrico para producir glucosa [16]. A su vez, la glucosa puede ser sometida a una fermentación bacteriana (denominada fermentación ABE, siglas de aceto-butílico-etílica) que da lugar a alcoholes como el etanol y el butanol [17]. Finalmente, una deshidratación del etanol y butanol conduce a la obtención de olefinas (etileno y butileno, respectivamente) que pueden ser oligomerizadas e hidrogenadas para producir mezclas de hidrocarburos saturados de entre 8 y 16 carbonos que están presentes en la composición de combustibles como la gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) [18] o el diésel y el jet fuel (C<sub>8-16</sub>) [19,20].

Las reacciones de oligomerización pueden llevarse a cabo en un amplio rango de temperaturas y presiones [21], sobre catalizadores ácidos que faciliten la formación de un enlace C-C. La posterior reacción de hidrogenación puede realizarse a temperatura ambiente bajo una corriente de hidrógeno y en presencia de catalizadores metálicos [22]. En el Esquema 1.1 puede verse la representación de la reacción de oligomerización e hidrogenación del butileno.



**Esquema 1.1:** Ejemplo de la reacción catalítica de oligomerización del butileno.

Cuando se habla de la obtención de biocombustibles, además del coste de la operación y de su sostenibilidad, también es importante tener en cuenta características como: qué tipo de materia prima se usa para producirlos y la calidad del combustible. La materia prima usada para su producción determinara si nos referimos a los llamados biocombustibles de primera generación o de segunda generación. Los biocombustibles de primera generación presentan una peculiaridad que hace que su producción este menos incentivada, y es que se obtiene a partir de fracciones de la biomasa que pueden usarse como alimento, como el maíz, la remolacha, la caña de azúcar o los aceites vegetales. Por otro lado, el empleo de tierras de cultivo para su producción, en lugar de usarse para producir alimentos, supone también un impedimento. Con objeto de resolver estos dilemas éticos y evitar que se pueda generar una competencia entre la producción de biocombustibles y de alimentos, los organismos competentes están apostando por el uso de los biocombustibles de segunda generación, que se definen como los obtenidos a partir de la fracción de la biomasa no comestible, como los desechos agrícolas o forestales [11].

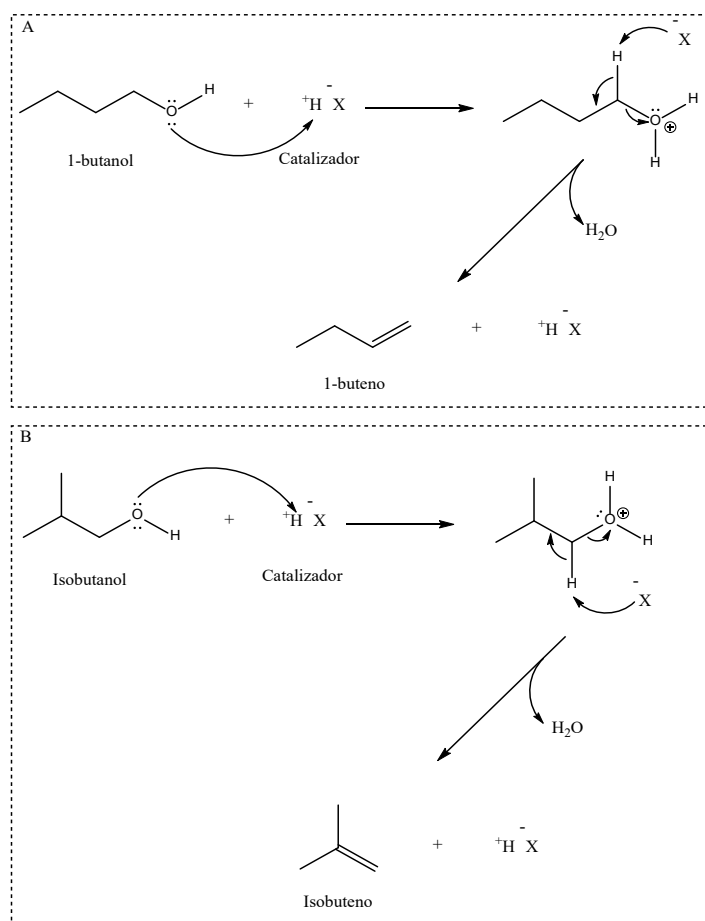
En esta Tesis Doctoral se ha estudiado la reacción de dimerización de dos butenos, el isobuteno y el 1-buteno, para la obtención de fracciones de olefinas de ocho carbonos ( $C_8^=$ ) que, tras una posterior hidrogenación para producir hidrocarburos saturados  $C_8$ , pueden formar parte de la composición de combustibles de alta calidad, como el jet-fuel [20]. En los últimos tiempos, ha crecido su demanda debido al aumento de los desplazamientos en avión, lo cual está haciendo que se construyan más aeropuertos y aumenten las flotas de las aerolíneas [23]. En el próximo apartado se va a detallar en mayor profundidad varias reacciones de obtención de estos dos butenos a partir de diferentes moléculas plataforma obtenidas de la biomasa, como el bioetanol y el biobutanol.

## **1.2. Revalorización de moléculas plataforma obtenidas de la biomasa**

El bioetanol es el alcohol de cadena corta más producido industrialmente, gracias a que su uso como biocombustible está muy implementado [15]. Sin embargo, desde hace unos años el biobutanol está comenzando a desplazarlo como biocombustible, dado que presenta una densidad energética más alta y una volatilidad más baja que el etanol [24]. Debido a esto, el biobutanol se está empezando a producir de forma competitiva en las mismas plantas de bioetanol. A medida que el biobutanol gana más interés, surgen nuevas investigaciones que buscan ampliar sus posibilidades de valorización, más allá de su uso como biocombustible [25]. Uno de estos procesos, se basa en la deshidratación de este butanol para producir butenos, a partir de los cuales obtener hidrocarburos superiores mediante reacciones de oligomerización [26]. A su vez, los excedentes de bioetanol pueden ser aprovechados para producir más biobutanol, por ejemplo mediante la reacción de Guerbet [27], el cual podría ser usado directamente como biocombustible o podría ser también deshidratado para obtener 1-buteno. Además se puede llevar a cabo la síntesis directa de isobuteno a partir de etanol (proceso ethanol to isobutene (ETIB)) [9].

### 1.2.1. Obtención de 1-buteno e isobuteno a partir de biobutanol

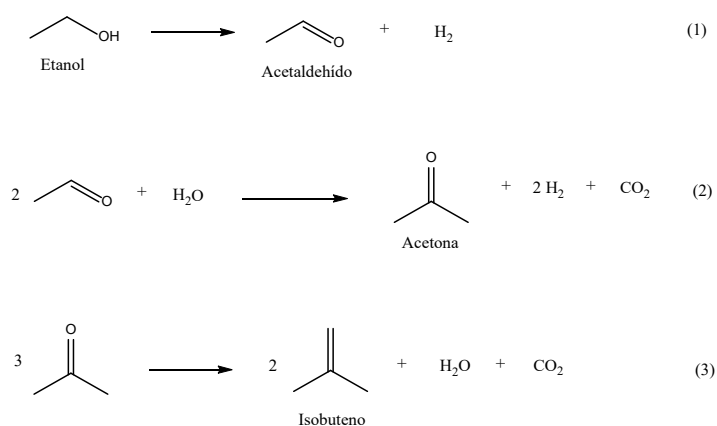
Para producir 1-buteno e isobuteno a partir de biobutanol se suele llevar a cabo una reacción de deshidratación que normalmente es catalizada por zeolitas ácidas como la H-ZSM-5, a temperaturas comprendidas entre 130-250 °C y 5 bares de presión [25]. En esta reacción, el grupo hidroxilo del alcohol abstrae un protón de la estructura de la zeolita. A partir de este paso se produce la pérdida de una molécula de agua y una reorganización intramolecular que finaliza con la formación de un doble enlace. En la Esquema 1.2 puede verse el mecanismo por el cual se forma 1-buteno e isobuteno a partir de dos isómeros del n-butanol, como el 1-butanol y el isobutanol.



**Esquema 1.2:** A) Reacción de deshidratación del 1-butanol para generar 1-buteno. B) Reacción de deshidratación del isobutanol para producir isobuteno.

### 1.2.2. Obtención de isobuteno y 1-buteno a partir de bioetanol

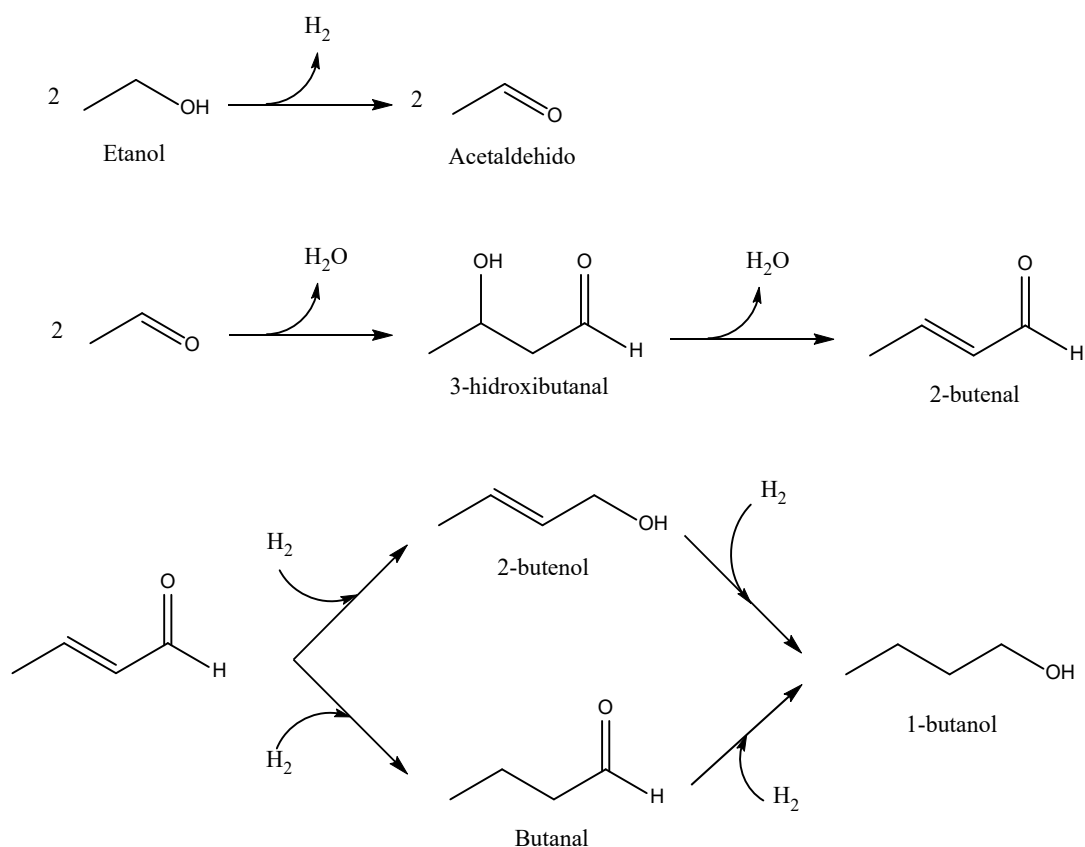
Para producir isobuteno a partir de bioetanol puede llevarse a cabo una ruta en la que, en primer lugar, se cataliza la reacción con catalizadores básicos como ZnO-CaO o ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para provocar reacciones de deshidrogenación y condensación, que generen una molécula de acetona [28,29]. Posteriormente esta acetona puede dimerizarse sobre catalizadores ácidos, como la zeolita H-ZSM5, para producir isobuteno y ácido acético [30]. Sin embargo, Yong Wang et al., realizaron un estudio más pormenorizado de la reacción que permitió descubrir una ruta para la conversión directa de etanol en isobuteno, que se ha definido como ETIB (Ethanol to isobutene) [9]. Esta nueva ruta precisa de catalizadores con múltiples funciones, como los del catalizador formado por un óxido mixto de zinc/circonio (Zn<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) [31], que tiene capacidad bifuncional, gracias a la presencia de sitios ácidos y básicos [29,32]. Es un proceso complejo en el que tienen lugar tres importantes pasos, que pueden verse en el Esquema 1.3. En el primer paso se produce la deshidrogenación del etanol para dar acetaldehído e H<sub>2</sub>. En el segundo paso se produce la oxidación del acetaldehído para formar acetona, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, a través de un complejo proceso en el que tienen lugar reacciones de condensación y descomposición. En el último paso se dan procesos de condensación y deshidratación que desembocan en la formación de isobuteno, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. Esta nueva ruta sintética suele llevarse a presión atmosférica y a alta temperatura (450 °C).



**Esquema 1.3:** Conversión directa del etanol en isobuteno (ETIB).

Otra de las rutas es la basada en la reacción de Guerbet, a través de la cual el bioetanol es convertido en biobutanol [33–36], el cual puede deshidratarse para generar 1-buteno, tal y como se ha comentado en el apartado anterior.

La reacción de Guerbet para obtener 1-butanol a partir de etanol consta de los siguientes pasos [37]: en primer lugar, se produce la deshidrogenación de dos moléculas de etanol a 2 moléculas de acetaldehído. En segundo lugar, se produce la condensación aldólica de las dos moléculas de acetaldehído para dar 3-hidroxiacetonal que se deshidrata originando una molécula llamada crotonaldehído (2-butenal). Por último, el crotonaldehído se somete a una hidrogenación que puede generar 2-butenol o butanal, que vuelven a hidrogenarse generando 1-butanol (Esquema 1.4).

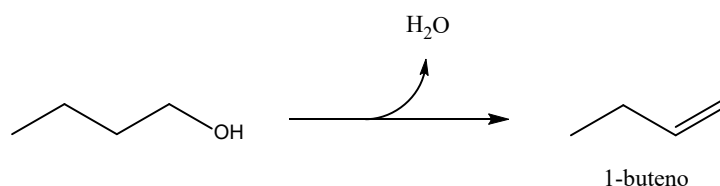


**Esquema 1.4:** Reacción de Guerbet mediante la cual el etanol se convierte en 1-butanol.



Como puede verse esta reacción es muy compleja por lo que de la revisión de numerosos estudios se extrae la conclusión de que son necesarios catalizadores que posean propiedades básicas, ácidas, hidrogenantes y deshidrogenantes. Llegados a este punto, es importante tener en cuenta que la etapa limitante es la de deshidrogenación, por lo que comúnmente suelen emplearse sistemas catalíticos que incorporan metales de transición como agente deshidrogenantes/hidrogenantes. En consecuencia, los materiales más utilizados en esta reacción son catalizadores bifuncionales que consisten en óxido metálico de naturaleza básica y un metal de transición como el Cu [38,39], Ni [40] o Pd [41,42]. Puede ser llevada a cabo a presión atmosférica y a 200-250 °C [27].

Como objetivo último de esta ruta se encuentra la deshidratación del 1-butanol para generar 1-buteno (Esquema 1.5).



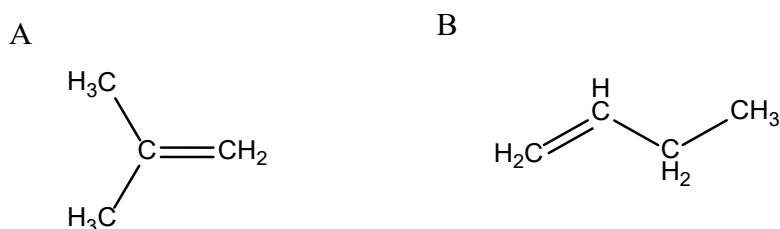
**Esquema 1.5:** Deshidratación del 1-butanol.

### 1.3. Conversión de butenos

Los butenos pueden ser aprovechados como moléculas plataforma para la obtención de olefinas  $C_8^-$ , que tras ser hidrogenadas son convertidas en hidrocarburos saturados  $C_8$  que han cobrado un gran interés en los últimos años debido a que presentan un alto octanaje [26]. Además, estos hidrocarburos están siendo utilizados como sustitutos del metiltertbutileter (MTBE), un aditivo de gasolina que fue ampliamente utilizado hasta que se prohibió su uso en EE.UU, y otros países, debido a los graves problemas medioambientales que causó por su solubilidad en agua [26]. Además, la mayoría de los  $C_8$  ramificados pueden complementar o sustituir a los combustibles tradicionales como el jet-fuel y el keroseno [19,43], lubricantes [44] o en la producción de monómeros para la síntesis de polieteno de baja densidad [45]. Por lo

tanto, una producción de estos compuestos a gran escala podría disminuir la dependencia actual de los combustibles procedentes del petróleo.

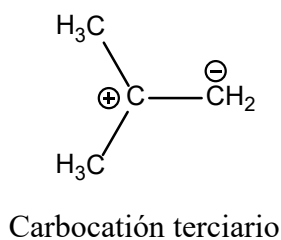
Para obtener estas olefinas  $C_8^=$  hay que llevar cabo una reacción de dimerización de buteno. Para ello, en esta Tesis Doctoral nos hemos centrado en el estudio de la reacción de dimerización en fase gaseosa de dos olefinas  $C_4^=$ : el isobuteno y el 1-buteno (Esquema 1.6).



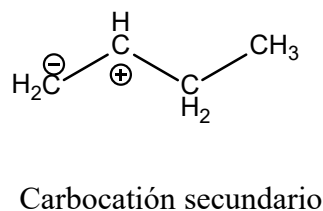
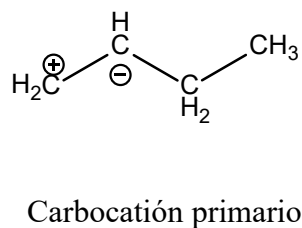
**Esquema 1.6:** A) Conformación estructural del isobuteno. B) Conformación estructural del 1-buteno.

La reactividad de ambos compuestos depende fundamentalmente de la presencia de un doble enlace en su estructura. En este caso se aprovecha la nucleofilicidad del grupo funcional, que permite que los carbonos unidos a este puedan polarizarse. Por lo tanto, tras la polarización del enlace la molécula presentará un carbono cargado negativamente y un carbono cargado positivamente. Cabe decir que predominará la polarización que dé lugar al carbono cargado positivamente que este más sustituido (carbocatión más estable), ya que de esta forma los grupos alquílicos unidos a este pueden estabilizarlo electrónicamente [46]. La estabilización del carbocatión puede tener lugar gracias a un efecto inductivo, mediante el cual se produce una donación electrónica a través de los enlaces sigma ( $\sigma$ ) de la molécula, es decir, el átomo de carbono cargado positivamente atrae parte de la densidad electrónica de los grupos alquilo polarizables unidos a él [47]. En el caso de los butenos estudiados, si nos referimos al 1-buteno, puede formarse un carbocatión primario o secundario, y si nos referimos al isobuteno, principalmente se forma un carbocatión terciario (Esquema 1.7).

A



B



**Esquema 1.7:** A) Carbocatión formado a partir del isobuteno. B) Carbocationes de 1-buteno que pueden formarse.

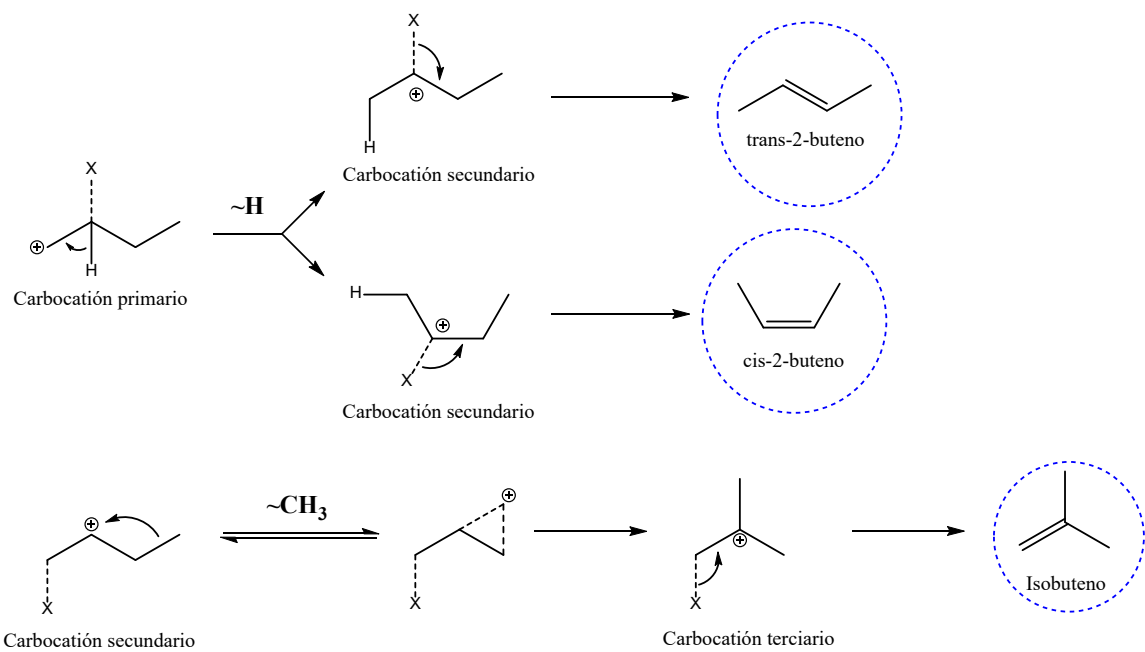
Teniendo en cuenta el efecto inductivo, el carbocatión más estable del isobuteno será el carbocatión terciario (ya que la formación de un carbocatión primario en lugar de un terciario está muy desfavorecida [47]) y el más estable del 1-buteno será el carbocatión secundario. Esto sugiere que la dimerización de isobuteno o 1-buteno generará mayor cantidad de olefinas  $C_8^-$  ramificadas que lineales.

Para que se produzca la polarización de este enlace es necesaria la presencia de un catalizador ácido, que puede exponer sitios ácidos de Brønsted, debido a la presencia de protones en su superficie que pueden ser cedidos o compartidos por un puente de hidrógeno (como ocurre con la zeolita H-ZSM5 [48]) y que generan el carbocatión. En cambio, los catalizadores con sitios ácidos de Lewis presentan cationes metálicos con orbitales vacíos capaces de aceptar electrones y coordinarse con el reactivo (como ocurre con los óxidos de metales de transición [49,50]), formando el carbocatión. Este entorno ácido y la reactividad de estas moléculas implica que pueden producirse también fenómenos de isomerización del reactivo  $C_4^-$ , de dimerización del buteno resultante o de isomerización de los dímeros producidos, además de reacciones de polimerización y de craqueo [51,52]. Por otro lado, algunos estudios indican que el proceso podría tener lugar a través de reacciones de metátesis de olefinas [53,54]. Es

importante dejar constancia de que estas reacciones simultaneas dependen de muchos factores, como son la temperatura, la presión y/o el tiempo de contacto entre reactivos y catalizador [50]. El aumento de alguno de estos tres factores, supone que los carbocationes menos estables energéticamente sufran reacciones de polimerización y craqueo, y además aumente la conversión del reactivo [46,48]. Sin embargo, a temperaturas, presiones y tiempos de contacto más bajos, los valores de conversión serán inferiores y la propagación de la cadena olefínica estará más limitada, lo cual podría aumentar la selectividad de la reacción a la dimerización de olefinas [55]. A continuación, se va a tratar en detalle cada una de estas rutas.

### **1.3.1. Isomerización de las moléculas de partida**

Como ya se ha descrito más arriba, la reactividad del isobuteno y del 1-buteno es diferente, debido a que los carbocationes que pueden formarse tras la interacción con el catalizador tienen una estabilidad distinta. Este hecho hace que el carbocatión terciario, que se puede formar a partir del isobuteno, sea muy estable y su tendencia a sufrir procesos de isomerización sea muy baja, ya que esto reduciría su estabilidad. Por lo tanto, es más probable que sufra el ataque de otra molécula de isobuteno conduciendo a la dimerización. Por ello, en la mayoría de los estudios que se han llevado a cabo sobre la reacción del isobuteno, no se detectaron isómeros de este [26]. Sin embargo, los carbocationes primario y secundario, que pueden formarse a partir del 1-buteno son menos estables, por lo que las probabilidades de que permanezca en ese estado carbocatiónico y pueda sufrir el ataque de otra molécula de 1-buteno disminuyen, aumentando las posibilidades de que esta molécula sufra una reorganización intramolecular que genere carbocationes más estables, y que estos puedan desorberse del catalizador formando un isómero del 1-buteno [47]. Así se pueden formar distintos isómeros  $C_4^+$ : el 2-buteno que puede existir en sus dos formas conformacionales, es decir, en forma de cis-2-buteno o trans-2-buteno, y el isobuteno. Estas isomerizaciones pueden ocurrir por el desplazamiento de un hidruro o el desplazamiento de un grupo metilo en el carbocatión (Esquema 1.8).



X= catión metálico ( $M^+$ ) o protón ( $H^+$ )

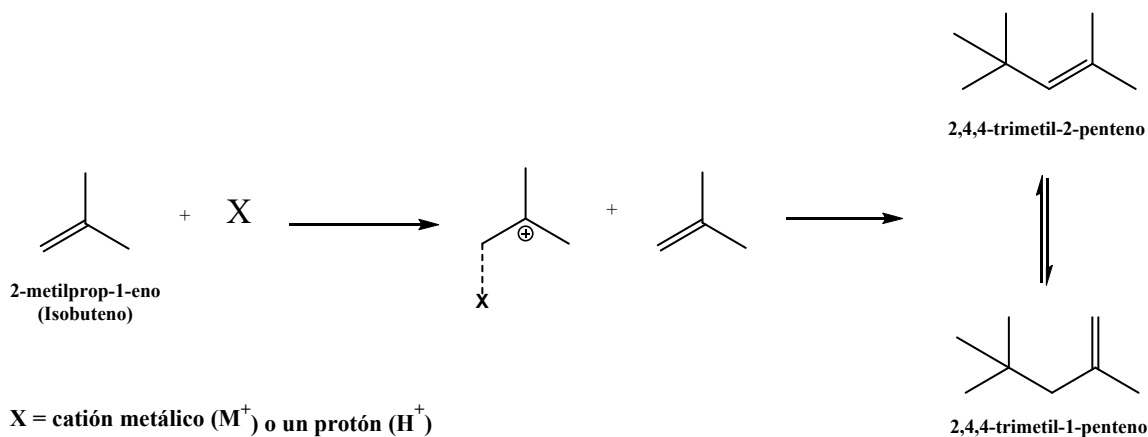
**Esquema 1.8:** isómeros del 1-buteno.

### 1.3.2. Dimerización

Para que se produzca la dimerización, es necesario que el carbocatión generado de la interacción con el catalizador sea capaz de interactuar de nuevo, pero esta vez con el doble enlace de otra olefina. Por lo tanto, podemos decir que el carbocatión actúa como un nuevo reactivo, en este caso como un ácido de Lewis, que reaccionará compartiendo los electrones del doble enlace de la olefina atacante (base de Lewis). Los dímeros que pueden generarse en esta reacción dependen en mayor medida del reactivo utilizado y, por tanto, de la estabilidad del intermedio de reacción generado tras la interacción con el catalizador y de la conformación estructural de este intermedio [46,56]. Es por ello por lo que la presencia de un carbocatión u otro puede favorecer un tipo de reacción u otra. Por lo tanto, como se ha explicado en el apartado anterior, un carbocatión terciario, como el formado a partir de isobuteno, sería muy estable y podría someterse a una dimerización con otra molécula de isobuteno, sin que el carbocatión haya sufrido previamente una isomerización esquelética (isomerización en la cadena de carbonos) [46]. Sin embargo, cuanto menos estable sea el carbocatión, más probabilidad hay de que la molécula sufra fenómenos de isomerización frente a la dimerización.

Debido a esta argumentación, en el caso del 1-buteno la dimerización es un paso limitante y, por tanto, se necesitara más energía para que se produzca dicha reacción [52].

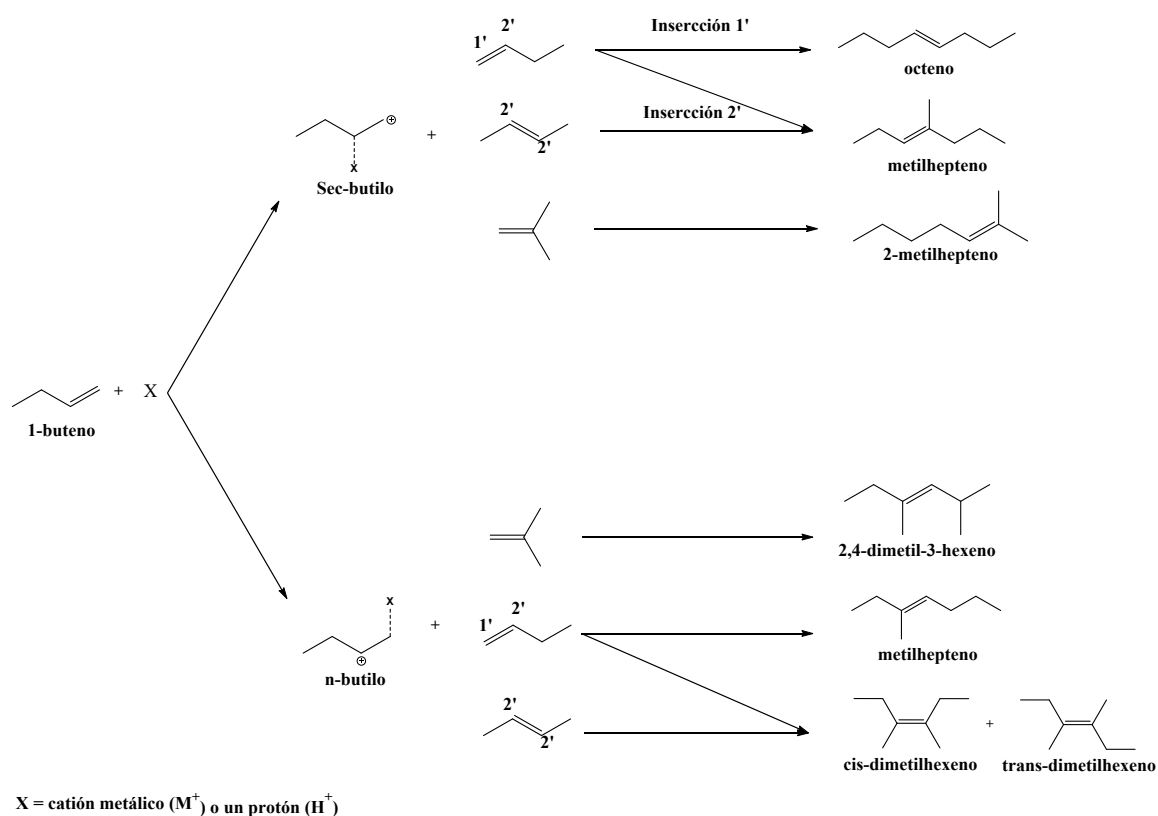
En la dimerización del isobuteno tiene lugar la formación del isobutilo (carbocatión terciario), una vez el sustrato ha interactuado con el catalizador. Esta especie puede ser atacada por una nueva molécula de isobuteno dando lugar a la formación de un dímero alquílico, el cual puede desorberse del catalizador, para formar una olefina, que en este caso será un trimetilpenteno (Esquema 1.9).



**Esquema 1.9:** Dimerización de isobuteno [26,57].

En el caso del 1-buteno, la interacción con el catalizador puede generar un carbocatión secundario o un carbocatión primario [56]. Como ya hemos comentado en el apartado 1.3.1, la mayor inestabilidad del carbocatión primario y secundario formado tras la interacción con el catalizador puede llevar a que se formen especies de cis y trans-2-buteno e isobuteno. Por el contrario, estos carbocationes pueden interactuar con otra molécula de buteno, aumentando la longitud de la cadena. Los fenómenos de isomerización hacen que la cantidad de isómeros de buteno presentes en el medio sea mayor, por lo que también lo será las interacciones que pueden llevarse a cabo y el número de productos generados, como puede verse en la Esquema 1.10. Una posterior rotura del enlace en el sitio ácido del catalizador, formará el doble enlace en la molécula y se liberará el dímero olefínico del sitio activo del catalizador [49,58]. Debido a que el

carbocación secundario es más estable que el primario, estará más favorecida la formación de los intermedios secundarios, que producirá mayor cantidad de dimetilhexenos y, en menor medida, metilheptenos. A partir del intermedio primario se generarán metilheptenos y en menor medida, octenos lineales (Esquema 1.10). Cabe decir también que dado que los carbocationes secundarios y, sobre todo los primarios, son energéticamente más inestables que los carbocationes terciarios, la oligomerización de butenos lineales requiere la presencia de sitios ácidos más fuertes que la que requiere la oligomerización de isobuteno [59]. Por ello, algunos investigadores apuntan a que en la reacción de dimerización con isobuteno principalmente se producen dímeros, mientras que en la reacción del 1-buteno, prima la isomerización [46].



**Esquema 1.10:** Dimerización de n-buteno [52,60].

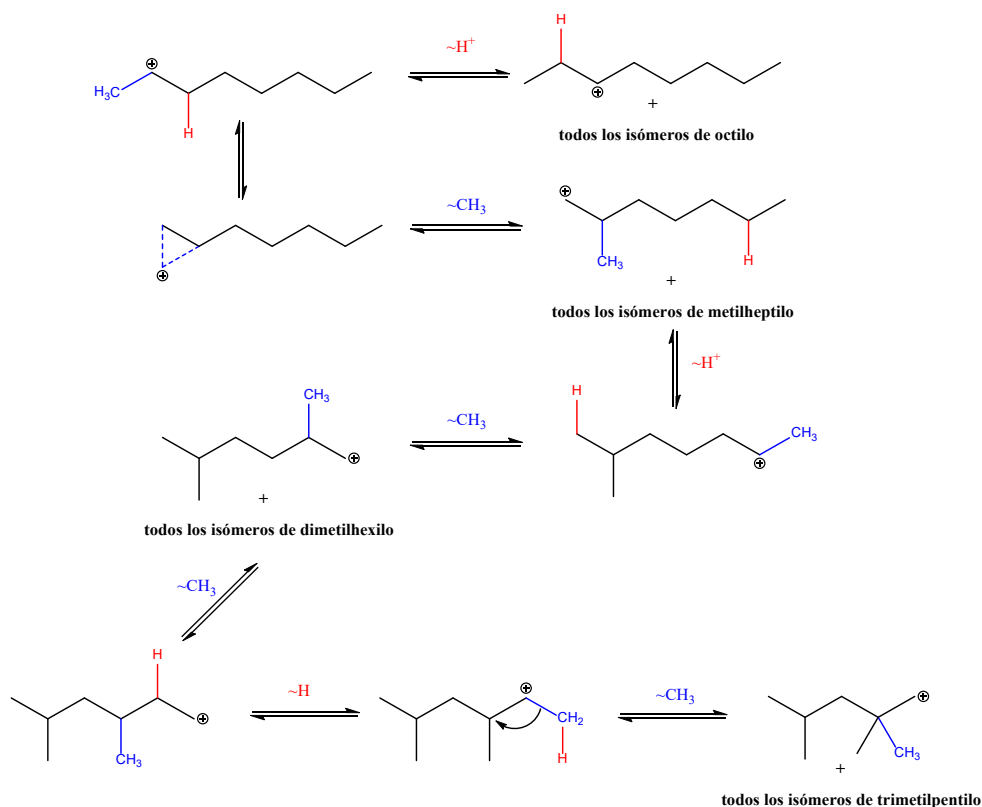
Una vez generados los hidrocarburos olefínicos estos pueden hidrogenarse fácilmente sobre catalizadores metálicos para obtener hidrocarburos saturados  $C_8$

[61,62], cuyas posibilidades de aprovechamiento han sido comentadas al inicio del apartado 1.1.

Como ya se ha descrito, tras la dimerización, la olefina (en forma carbocatiónica) puede seguir estando adsorbida en el sitio activo del catalizador, por lo que aún continúa siendo un sitio ácido de Lewis que puede someterse a otro tipo de reacciones como la isomerización, craqueo [48,63] o la polimerización [64].

### 1.3.3. Isomerización de los dímeros

En cuanto a la isomerización, los dímeros carbocatiónicos obtenidos pueden transformarse en distintos isómeros de  $C_8^+$ , por migración de un hidruro o de un grupo metilo [52]. Este tipo de isomerizaciones dará lugar a distintos isómeros carbocatiónicos de octilo, metilheptilo, dimetilhexilo y trimetilpentilo [65], como se representa en la siguiente Esquema 1.11.

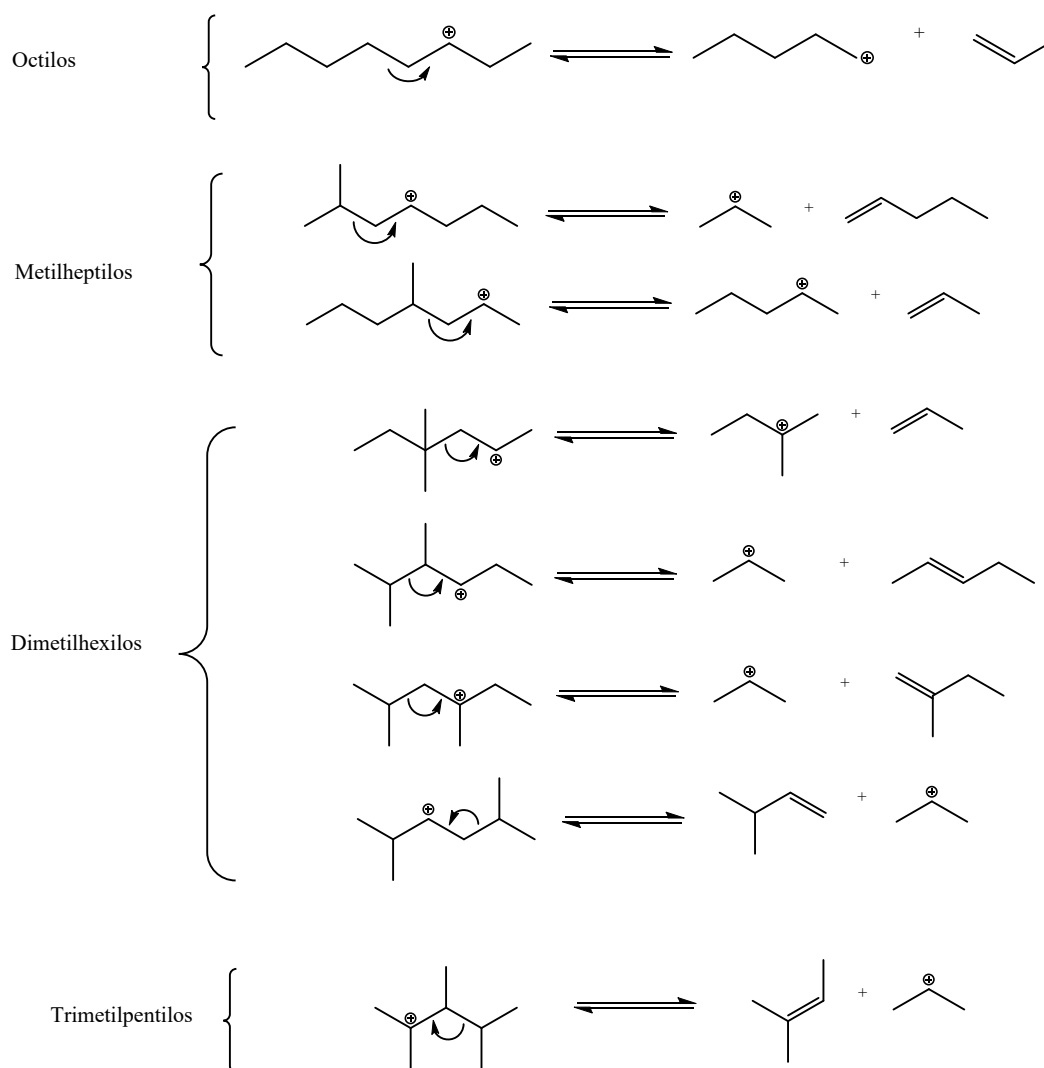


Esquema 1.11: Isomerización de los carbocationes octilo [52].



### 1.3.4. Craqueo

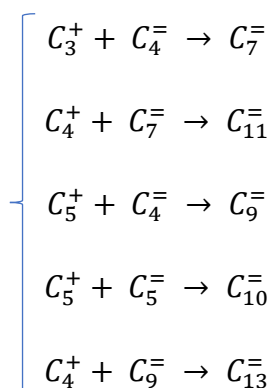
En caso de que el carbocatión  $C_8^+$  no se desorba para formar una olefina de ocho carbonos, puede sufrir fenómenos de craqueo en los que se produce la escisión del enlace carbono-carbono en la posición  $\beta$ , formándose una nueva olefina y un carbocatión más pequeño. Este carbocatión más pequeño también puede desorberse del catalizador formando una nueva olefina o permanecer adsorbido y sufrir el ataque de otra olefina, produciéndose una realquilación, de la cual hablaremos más adelante. Así, el craqueo de los carbocationes  $C_8^+$  adsorbidos al catalizador, puede desembocar en la producción de pentilos y propilos. En la Esquema 1.12 pueden verse algunos ejemplos.



Esquema 1.12: Etapas de craqueo [48,52].

Otra opción sería que los carbocationes  $C_8^+$  se escindan para producir  $CH_3^+$  (cuya desorción genere metano) y hepteno. Tampoco se puede excluir que se formen  $C_2^+$  (cuya desorción genere etileno) y hexeno, aunque los estudios consultados apuntan a que estas reacciones son mucho menos probables [48,52]. Además, J. S. Buchanan et al., observaron que la tendencia al craqueo de las olefinas aumenta con el número de carbonos, al pasar de penteno a octeno [66,67]. Esto último sugiere que es más probable que se produzca el craqueo de carbocationes  $C_8^+$ , que son los principales productos de la reacción de dimerización, que el del resto de carbocationes alquílicos formados ( $C_3^+$ ,  $C_4^+$  y  $C_5^+$ ).

Por otro lado, los carbocationes generados en el craqueo, que no se hayan desorbido, pueden sufrir una serie realquilaciones con otras moléculas presentes en el medio que generen diferentes oligómeros olefínicos, como se ha representado en el Esquema 1.13.

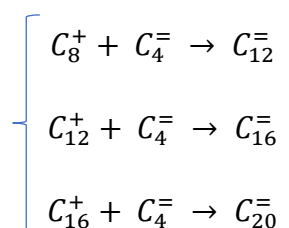


**Esquema 1.13:** Realquilaciones que pueden tener lugar a partir de los productos de craqueo.

Por último, es importante destacar que este tipo de craqueos y realquilaciones suelen ser detectados sobre todo en la catálisis ácida del 1-buteno y con materiales con una importante fuerza ácida, como es el caso de la zeolita H-ZSM-5. Además, puede tener lugar tanto a altas temperaturas (400-540 °C) [48,68], como a temperaturas más moderadas (220 °C) [51,69].

### 1.3.5. Polimerización

En caso de que los carbocationes  $C_8^+$  formados tras la dimerización no sufran reacciones de ruptura de enlaces carbono-carbono (no se craqueen), ni se desorban como una olefina  $C_8^-$ ; estos pueden sufrir nuevas adiciones de olefinas  $C_4^-$ , fenómeno llamado polimerización. Así mismo, el carbocatión  $C_{12}^+$  formado puede volver a sufrir una nueva adición formando un  $C_{16}^+$  [26,70]. De hecho, se han llegado a reportar estudios en los que se detectaron olefinas  $C_{20}^-$  [71,72]. En el Esquema 1.14 se puede ver un esquema de estas nuevas adiciones de  $C_4^-$ .

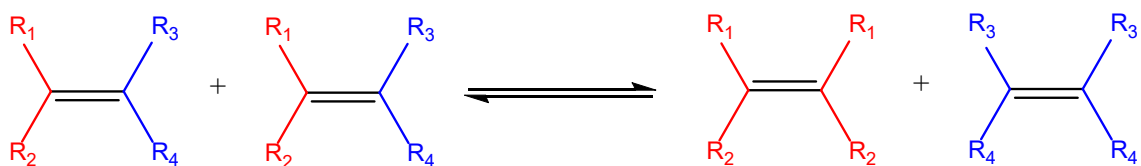


**Esquema 1.14:** Reacciones de polimerización mediante la adición de una molécula  $C_4^-$  a un carbocatión  $C_8^+$ .

Este tipo de fenómenos se han descrito tanto en el caso de la catálisis ácida del isobuteno con un carbono impregnado con ácido fosfórico, a 180 °C y presión atmosférica [26], como en el caso del 1-buteno usando zeolitas ácidas a 100 °C y bajo presión [71]. Estos polímeros también pueden ser aprovechados como aditivos para combustible diésel o jet-fuel [73,74].

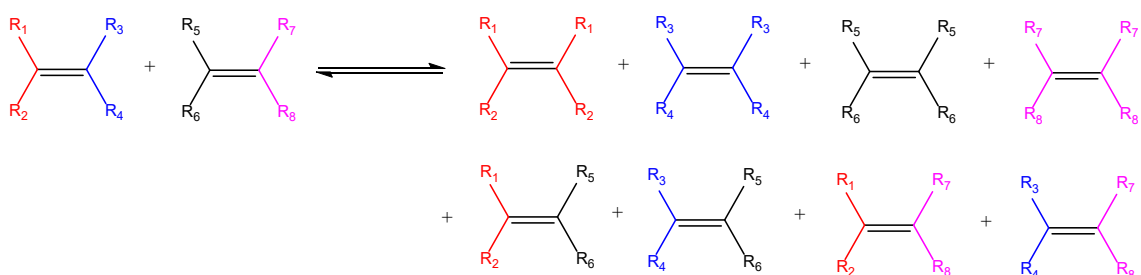
### 1.3.6. Metátesis de olefinas

Otro grupo de reacciones que pueden darse en este tipo de procesos catalíticos es la metátesis de olefinas. El término metátesis proviene de las palabras griegas “meta” que significa cambio y “tesis” que indica posición [53]. La metátesis de olefinas se basa en el intercambio de los grupos alquílicos unidos a los carbonos que forman el doble enlace de una olefina (C=C). Esta reacción se puede representar de la siguiente forma (Esquema 1.15) [54]:



**Esquema 1.15:** Ejemplo de reacción de metátesis de olefinas.

El ejemplo de la reacción anterior corresponde a una metátesis simple en la que se ha producido una reacción entre dos olefinas iguales. También puede darse una metátesis cruzada que se produce cuando la reacción se da entre dos olefinas diferentes, cuyo intercambio de grupos alquílicos puede originar hasta 8 compuestos diferentes (Esquema 1.16) [75]:



**Esquema 1.16:** Ejemplo de una reacción de metátesis cruzada.

Este tipo de reacciones suelen llevarse a cabo sobre catalizadores organometálicos o sobre óxidos metálicos de Mo y W, soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [54]. Para que los catalizadores de óxido de molibdeno estén catalíticamente activados, y por tanto para que puedan dar la reacción de metátesis, se necesitan temperaturas de entre 25-200 °C, mientras que los catalizadores de óxido de wolframio necesitan temperaturas en el rango de 350-450 °C [54].

#### 1.4. Catálisis ácida heterogénea

La oligomerización de alquenos (como el isobuteno y el 1-buteno) es una reacción que requiere la presencia de catalizadores ácidos para llevarse a cabo, ya que un medio ácido es el requisito indispensable para que se llegue a producir una condensación C-C entre estas moléculas. Esta característica se puede aportar mediante dos tipos de catálisis: la homogénea y la heterogénea. La catálisis homogénea es aquella en la que los catalizadores se encuentran en la misma fase que los reactivos. A diferencia de esta última, en la catálisis heterogénea los catalizadores se encuentran en una fase diferente que los reactivos, normalmente en estado sólido.

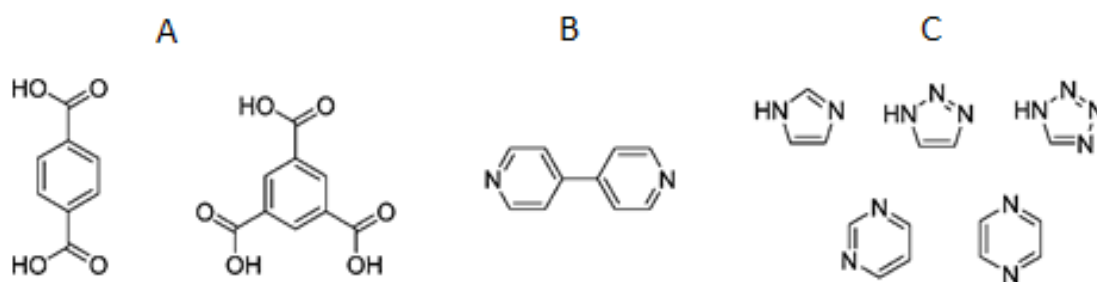
En un primer momento, la conversión de butenos en oligómeros más pesados se llevó a cabo mediante catálisis homogénea sobre catalizadores ácidos, como el HF o el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [26]. Sin embargo, este tipo de catálisis fue reemplazada por la heterogénea debido a que los productos de reacción son más fáciles de separar del catalizador y este puede ser regenerado después de la reacción [76]. La preparación de catalizadores heterogéneos se basa en metodologías de ensayo y error basadas en conocimientos químicos previos, que han ido evolucionando con el desarrollo de nuevos métodos de síntesis, modelado y caracterización [77]. La virtud de estos catalizadores es que pueden presentar sitios activos superficiales en su estructura. El estado electrónico de esta fase activa, así como la interacción con el soporte puede ser determinado por técnicas espectroscópicas. De esta manera se puede optimizar el diseño de los sitios activos [78].

En esta Tesis Doctoral, se han estudiado una serie de catalizadores ácidos heterogéneos a escala de laboratorio. Entre ellos, destacan la zirconia sulfatada [79], heteropoliácidos [80], resinas de intercambio iónico [76], zeolitas ácidas e intercambiadas con elementos metálicos de transición [81], Metal Organic Framework (MOF) de zirconio a los que se les han incorporado aniones sulfato para mejorar su actividad [82] u óxidos metálicos soportados en alúmina [83]. También se prepararon y ensayaron unos catalizadores formados por carburos y fosfuros de elementos metálicos de transición [84].

### 1.4.1. Catalizadores usados en la reacción de dimerización del isobuteno

#### 1.4.1.1. Metal Organic Framework (MOF)

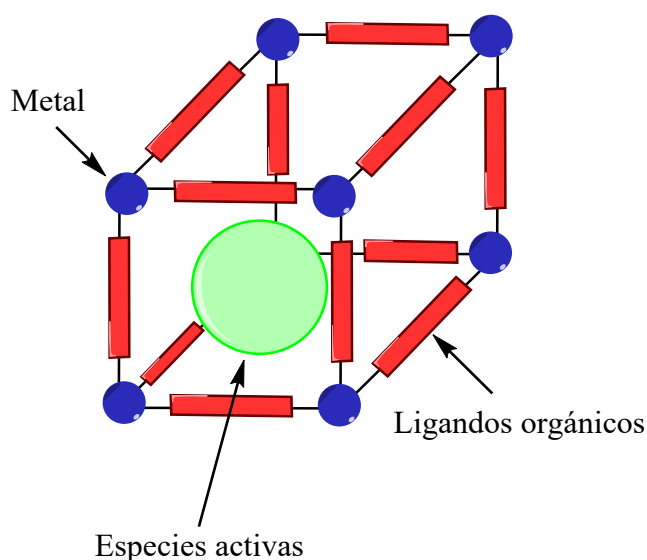
Los MOF son polímeros constituidos por una amplia red de iones metálicos que se encuentran coordinados a moléculas orgánicas formando estructuras unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales. Estos materiales suelen ser sintetizados en fase líquida, con un único disolvente o con la mezcla de varios. El método general consiste en la mezcla de dos soluciones (una contiene el compuesto metálico y otra los componentes orgánicos), tanto a temperatura ambiente como bajo condiciones solvotermales, donde el precursor y el disolvente se calientan en un sistema cerrado a temperaturas por encima del punto de ebullición del disolvente, lo cual hace que aumente la presión y facilita la interacción entre los reactivos [85]. Para esta síntesis pueden usarse una amplia variedad de elementos químicos (alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición o elementos de tierras raras). Los componentes orgánicos suelen ser preferiblemente, moléculas orgánicas rígidas (como sistemas aromáticos conjugados) en lugar de estructuras flexibles [86], ya que las primeras garantizan la cristalinidad, la porosidad y, por tanto, la estabilidad del MOF. Las moléculas orgánicas que suelen elegirse para conformar la estructura del MOF, suelen ser las que aparecen en la Esquema 1.17.



**Esquema 1.17:** A) Moléculas aromáticas policarboxílicas. B) Bipiridinas. C) Imidazoles, triazoles, tetrazoles, pirimidinas, pirazinas [86].

Estas moléculas orgánicas que forman los MOF pueden estar en estado neutro o cargadas negativamente. Las moléculas cargadas positivamente suelen ser menos comunes debido a su baja afinidad para coordinarse con cationes metálicos.

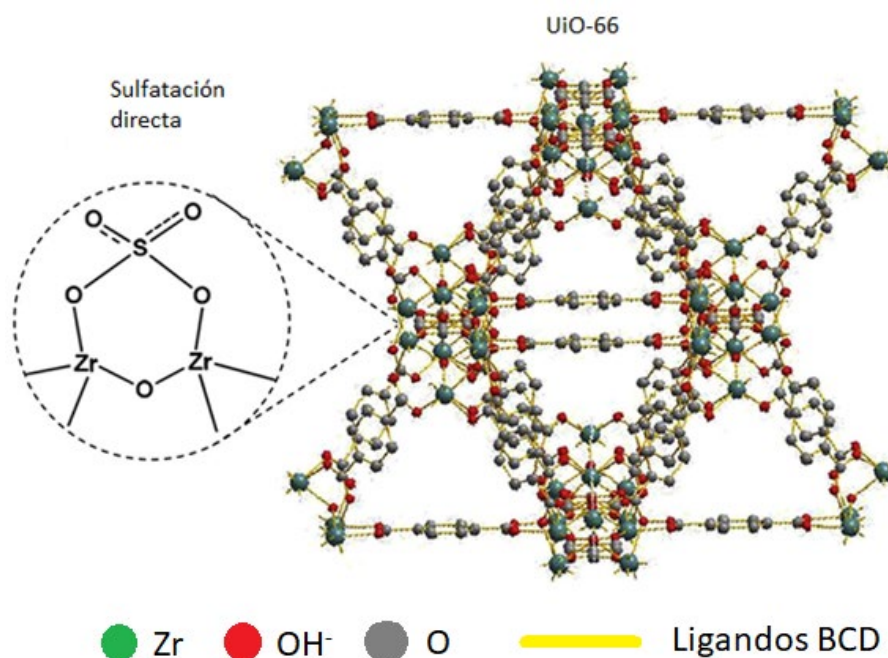
La multitud de iones metálicos y de ligandos orgánicos que pueden utilizarse en la síntesis del MOF permite desarrollar una gran diversidad de materiales, en los que puede controlarse su estructura, su tamaño de poro y la funcionalidad del material. Además, la estructura de estos materiales suele ser muy porosa, lo que abre la posibilidad de realizar una incorporación post-síntesis de nuevas especies activas, que puedan otorgarle otras propiedades químicas [87]. En la Figura 1.2 se puede ver una representación de su estructura.



**Figura 1.2.:** Representación de la estructura de un MOF.

Por lo tanto, la presencia de iones metálicos, ligandos orgánicos y la incorporación post-síntesis de nuevas especies activas, convierte a los MOF en materiales con una gran variedad de aplicaciones, ya que pueden usarse como adsorbentes, para almacenar gases, en procesos de separación de gases, en biomedicina, para la liberación de fármacos, como sensores y como catalizadores, entre otras aplicaciones [88,89].

En esta Tesis doctoral, se usó el MOF UiO-66, que es estable tanto térmica como químicamente, y que presenta una estructura microporosa que le confiere un área superficial elevada. Este compuesto está constituido por clúster de  $Zr_6O_4(OH)_4$  enlazados por ligandos benzenodicarboxílicos (BCD), formando una estructura de tereftalato tridimensional [90]. Además presenta una estructura con vacantes originadas por la ausencia de moléculas enlazantes [91,92], siendo estos defectos útiles para interactuar con otras moléculas. De hecho, estos defectos presentan sitios ácidos de Lewis, como el  $Zr^{4+}$ , que pueden actuar como fase activa en un proceso catalítico [93]. Estas vacantes también fueron aprovechadas en nuestro caso para incorporar especies que aumentarían la acidez de los sitios ácidos de Lewis. Para ello, este MOF fue funcionalizado post-síntesis con sulfato amónico  $((NH_4)_2SO_4)$ , y se siguió un procedimiento similar al que se realizó para funcionalizar al óxido de zirconio [94]. En la Figura 1.3, puede verse una representación de la estructura del MOF UiO-66 y de los grupos  $SO_x$  incorporados tras la sulfatación [90].



**Figura 1.3:** Representación de la estructura del MOF de Zr UiO-66. Se han resaltado los sitios vacantes donde se produce la sulfonación.



#### 1.4.1.2. *Resina de intercambio iónico*

Las resinas de intercambio iónico son polímeros orgánicos que suelen presentarse como partículas esféricas de 0,5-1 mm de diámetro recubiertas por una película de gel. En su matriz polimérica se pueden incorporar gran cantidad de grupos funcionales (ácidos, básicos o redox e incluso complejos metálicos) que son los encargados de proporcionar actividad catalítica [95]. Entre los grupos funcionales ácidos más comúnmente incorporados a su estructura se encuentran los grupos ácidos sulfónicos, que mediante un proceso de sulfonación con ácido sulfúrico concentrado o por copolimerización con compuestos aromáticos que contiene grupos ácidos sulfónicos, son anclados en la resina polimérica. Estos materiales tienen una estructura porosa bien definida formada por un sistema de microporos y macroporos interconectados que depende del tipo de grupos funcionales presentes en la estructura [96].

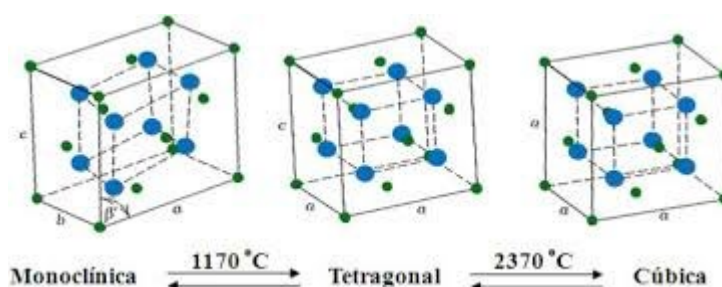
Entre las resinas más comunes se encuentran las formadas por copolímeros de estireno-divinilbenceno, entre los que destaca la amberlita 15 (A15), cuya estructura también presenta grupos sulfónicos que le otorgan una elevada acidez [97]. La capacidad ácida de esta es de 4.81 meq H<sup>+</sup>/g [98]. Además, presenta un área BET de 42 m<sup>2</sup>/g y un diámetro de poro de 343 Å [64]. Estas propiedades influyen en la actividad catalítica de esta resina sobre procesos que implican reacciones como la eterificación, esterificación, acetalización, hidratación, hidrólisis, alquilación y oligomerización [99,100]. A pesar de su amplia aplicación, tan solo son usadas como catalizadores en reacciones que precisen bajas temperaturas, inferiores a 200 °C. Esta limitación supone restricciones en los procesos catalíticos, ya que superarla implica la descomposición de la resina liberando ácido sulfúrico, el cual da como resultado la oxidación y sulfonación de los reactivos y afecta a una posterior hidrogenación de los productos [101]. Estas resinas pueden regenerarse mediante el uso de disolventes orgánicos como la acetona, sin embargo normalmente su reactividad es inferior a la presentada por la resina original [73].

La oligomerización de olefinas sobre resinas de intercambio iónico, en cuya estructura presentan grupos sulfónicos, como es el caso de la A15, se realiza mediante un mecanismo carbocatiónico en el cual los grupos –SO<sub>3</sub>H actúan simultáneamente

como donadores y aceptores de protones, de la misma forma que con otros catalizadores sólidos ácidos como las zeolitas [97]. En esta Tesis Doctoral se usó la A15 para llevar a cabo la reacción de dimerización de isobuteno a temperaturas del orden de los 180 °C.

#### 1.4.1.3. Óxido de zirconio ( $ZrO_2$ )

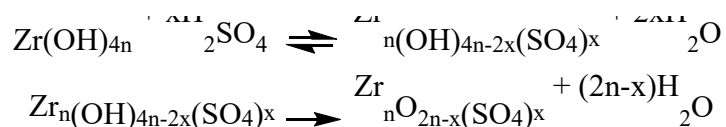
El óxido de zirconio o zirconia ( $ZrO_2$ ) es un compuesto de color blanco que a temperatura ambiente presenta una estructura cristalina monoclinica, y que puede transformarse en tetragonal o cúbica a temperaturas más altas (1170 – 2370 °C) (Figura 1.4) [102].



**Figura 1.4:** Las diferentes estructuras que puede adoptar la zirconia.

Este compuesto ha encontrado importantes aplicaciones en catálisis gracias a su uso como catalizador en sí mismo, así como soporte de la fase activa en reacciones de oxidación, reducción y ácido-base. En general, la zirconia presenta en su superficie tanto grupos de carácter ácido como básico, siendo su carácter débil en ambos casos. Uno de los catalizadores más estudiados con centros ácidos y basado en zirconia, ha sido zirconia sulfatada (ZS). Para preparar este catalizador se parte del hidróxido de zirconio (IV) ( $Zr(OH)_4$ ) que se impregna con compuestos como el  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $H_2S$  o  $SO_2$  y seguidamente es calcinado en aire para formar el óxido que contiene grupos sulfato. La introducción de grupos sulfato en su estructura le otorga una elevada acidez [103], que le permite actuar como catalizador sólido ácido. La formación de las fases activas en la zirconia se produce al descomponerse los compuestos de azufre quimisorbidos,

teniendo lugar mediante una reacción química entre los grupos hidroxilo superficiales y los aniones sulfato, quedando estos últimos anclados en la superficie del material resultante. Como puede verse en la ecuación 1.1, el primer paso ocurre durante la impregnación del  $Zr(OH)_4$  con el compuesto de azufre. En un segundo paso, durante la calcinación, se forma la ZS.

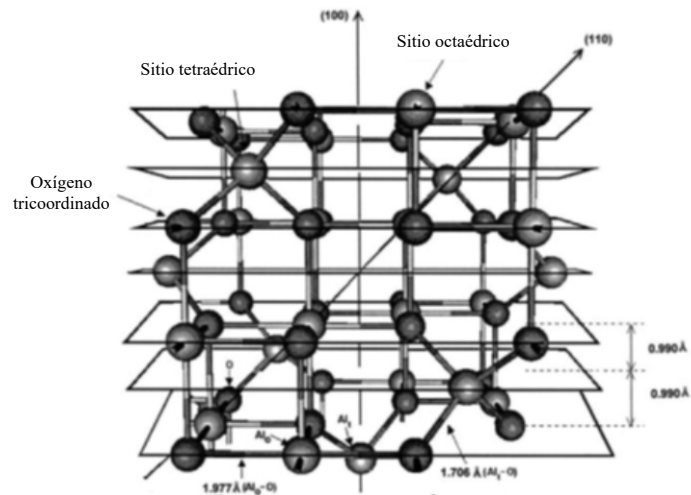


**Ecuación 1.1:** Reacción de síntesis de la ZS [104].

Esta acidez adquirida le confiere a este material la capacidad para que pueda ser utilizado en reacciones de isomerización de hidrocarburos, conversión de metanol a hidrocarburos, alquilación, esterificación, etc., [105,106]. Sin embargo, a pesar de su carácter activo como catalizador en este tipo de reacciones, puede sufrir desactivaciones por deposición de coque, principalmente a altas temperaturas. En esta Tesis Doctoral se usó ZS como catalizador para llevar a cabo la reacción de dimerización de isobuteno a temperaturas por debajo de los 200 °C.

#### 1.4.1.4. *Gamma-alúmina ( $\gamma-Al_2O_3$ )*

La  $\gamma-Al_2O_3$  es un óxido de aluminio cuya estructura se corresponde con una espinela cúbica con defectos, derivada de la propia espinela ( $MgAl_2O_4$ ). Dichos defectos surgen de la sustitución de los átomos de Mg por Al. La estructura de la  $\gamma-Al_2O_3$  está formada por apilamientos cúbicos de capas de oxígeno, con los átomos de Al ocupando los sitios octaédricos y tetraédricos [107]. La representación de su celda unidad puede verse en la Figura 1.5.



**Figura 1.5:** Celda unidad de tipo espinela de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  cúbica [107].

La  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  puede obtenerse mediante una deshidratación térmica (calcinación) del hidróxido de aluminio. Para ello se necesitan temperaturas de calcinación de entre  $350$ - $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  [108,109].

Su utilidad viene marcada por la combinación de sus propiedades texturales, entre las cuales destacan su elevada área superficial, su gran volumen de poro, la distribución ajustable de tamaño de poro y sus propiedades ácidas y básicas [110]. Por todo ello es muy utilizada como catalizador heterogéneo o como soporte de elementos metálicos, que actúan como centros activos en diversas reacciones catalíticas.

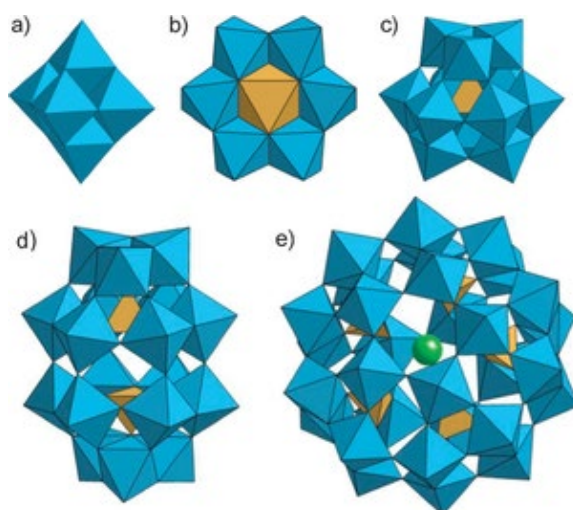
En nuestro diseño de catalizadores, la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se ha usado como soporte de una fase activa, óxido de níquel, aplicada en la reacción de dimerización del isobuteno. La idea de usar este catalizador ( $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se basó en el estudio que llevaron a cabo Amitava Sarkar et al [111]. En este trabajo comprobó por XPS, entre otras técnicas, la presencia de especies ácidas de Lewis ( $\text{Ni}^{\delta+}$ ) formadas tras la incorporación de iones de níquel en los sitios vacantes de la estructura de la  $\gamma$ -alúmina. Además, señalaron la presencia de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  enlazados como ligandos bidentados, que mejoran la acidez de los centros ácidos metálicos de Lewis ( $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{\delta+}$ ). También se comprobó por XPS que el  $\text{Ni}^{\delta+}$  interactúa con el doble enlace de la olefina mediante la cesión de un electrón por parte del doble enlace  $\text{C}=\text{C}$ .

#### 1.4.1.5. Polioxometalatos

Los polioxometalatos (POMs) son una familia de clúster metálicos de carácter aniónico formados por la unión entre átomos de oxígeno y elementos metálicos de transición. Entre los elementos metálicos que pueden presentarse destacan los del grupo 5 (V, Nb y Ta) y los del grupo 6 (Mo y W) de la Tabla Periódica. Normalmente estos elementos se encuentran en su estado de oxidación más alto. La unión entre el metal y el oxígeno se produce gracias a que los metales en cuestión poseen orbitales d vacíos que permiten la formación de enlaces fuertes  $\pi$  M=O [112].

Los POMs pueden dividirse en isopolioxometalatos (que son los que solamente presentan un elemento metálico de transición) o en heteropolioxometalatos (con más de un elemento metálico de transición y con grupos oxoaniónicos, que suelen ser un fosfato o un silicato). Cuando los heteropolioxometalatos presentan protones como compensadores de carga, se les llama heteropoliácidos (HPAs). La presencia de protones en estos compuestos les aporta una elevada acidez, llegándose a considerar como superácidos [113].

Los HPAs pueden presentar varios tipos de estructuras diferentes, como las que se pueden ver en la Figura 1.6.



**Figura 1.6:** Representación poliédrica de los aniones con estructura a) Lindqvist ( $M_6O_{19}^{2-}$ ), b) Anderson ( $XM_6O_{24}^{n-}$ ), c) Keggin ( $XM_{12}O_{40}^{n-}$ ), d) Dawson ( $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$ ) y e) Preyssler ( $NaP_5W_{30}O_{110}^{14-}$ ) [114].

Las estructuras más comunes suelen ser las de tipo Keggin, que consisten en un ion central rodeado por 12 octaedros  $MO_6$ . El ion central suele ser un fosfato o un silicato, mientras que el elemento metálico suele ser W o Mo.

Sin embargo, su uso como catalizadores presenta un inconveniente: su baja superficie específica. Esta característica hace que la fase activa expuesta sea relativamente pequeña al utilizarlos como catalizadores heterogéneos y, por tanto, que la cantidad de substrato que puede interaccionar sea menor. Para contrarrestar este inconveniente, los heteropoliácidos se suelen soportar en materiales de una elevada área superficial como las zeolitas [115] o sobre soportes inertes como carbones activos (AC), grafitos de alta superficie (HSAG), grafenos, etc., [116,117]. En esta Tesis Doctoral se usó un HPA (ácido silicotungstico (STA)) soportado sobre un grafito de alta superficie (HSAG100) como catalizador para llevar a cabo la reacción de dimerización de isobuteno a temperaturas del orden de los 180 °C.

#### **1.4.2 Catalizadores usados en la reacción de dimerización del 1-buteno**

##### **1.4.2.1. Zeolitas**

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos formados por tetraedros de  $AlO_4$  rodeados por tetraedros de  $SiO_4$  [118]. Estos tetraedros están unidos por enlaces covalentes que hacen que la zeolita sea muy estable a altas temperaturas, entre 750 y 900 °C. Los átomos de  $Si^{4+}$  pueden ser sustituidos parcialmente por átomos de  $Al^{3+}$ . Esta sustitución supone una deficiencia de carga positiva que puede ser compensada por la presencia de protones. En las zeolitas naturales esta deficiencia es compensada, por otros elementos químicos, normalmente cationes alcalinos o alcalinotérreos (K, Ca, Na, ...), y en las zeolitas sintéticas por una amplia gama de cationes metálicos ( $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , ...). La introducción de estos elementos externos en posiciones tetraédricas hace que a las zeolitas formadas se les llame zeotipos. Los tetraedros mencionados pueden unirse a través de los átomos de oxígeno, formando puentes de coordinación entre los átomos de Si y Al, dando lugar a la formación de anillos. Estos anillos pueden estar formados por un número diferente de tetraedros ( $n= 4, 5, 6, 8, 10$  y  $12$ ) unidos mediante

un enlace. A la vez la combinación de anillos da lugar a una estructura espacial de canales, cavidades y cajas en las intersecciones de los canales [119].

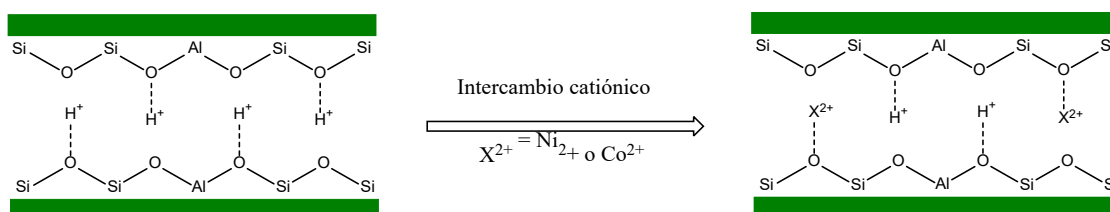
Las zeolitas pueden ser clasificadas por el número de tetraedros por el que están formadas y por las dimensiones del poro (un intersticio entre moléculas en el interior del cual se extienden los canales), tal y como se detalla a continuación [120]:

- Las zeolitas de poro pequeño están constituidas por canales delimitados por anillos de 8 miembros con un diámetro de poro de 0,4 nm.
- Las zeolitas de poro medio esta constituidas por canales delimitados por anillos de 10 miembros con un diámetro de poro de 0,5-0,6 nm.
- Las zeolitas de poro grande están constituidas por canales delimitados por anillos de 12 miembros con un diámetro de poro de 0,7 nm.
- Las zeolitas de poro super grande están constituidas por canales delimitados por anillos de más de 12 miembros con un diámetro de poro mayor de 0,7 nm.

Las dimensiones de los canales que se extienden por el interior de la estructura de la zeolita suelen estar dentro del rango de las dimensiones moleculares, lo que hace que las zeolitas puedan actuar como tamices moleculares, permitiendo que ciertos reactivos accedan a estos canales y reaccionen en su interior, mientras que otras moléculas de mayores dimensiones tengan el acceso restringido. A su vez también son capaces de impedir la difusión de ciertos productos e intermedios, evitando la formación de subproductos no deseados [121].

Por otra parte, las zeolitas pueden presentar propiedades ácidas o básicas. La acidez en las zeolitas está ligada a la existencia de cationes superficiales como  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , o a la presencia de protones y/o cationes compensadores de carga, lo cual puede ser consecuencia de la sustitución de un  $\text{Si}^{4+}$  por un  $\text{Al}^{3+}$ , como ya se ha comentado. Los cationes actuarían como sitios ácidos de Lewis y los protones ( $\text{H}^+$ ), como sitios ácidos de Brønsted. Por otro lado, la basicidad puede deberse a la existencia de aniones  $\text{O}^{2-}$  superficiales que actúen como sitios básicos de Lewis, mediante la compartición de electrones, o como sitios básicos de Brønsted donde se produce la aceptación de protones.

En esta Tesis Doctoral se seleccionaron las zeolitas comerciales denominadas: ZSM-5, Beta, 13X y 5A para estudiar su comportamiento catalítico en la reacción de dimerización del 1-buteno. En las zeolitas ZSM-5 y Beta la deficiencia de carga positiva originada por la sustitución de un Si por un Al es compensada por cationes amonio ( $\text{NH}_4^+$ ). Estas zeolitas suelen ser calcinadas para que se produzca la sustitución de los cationes amonio por protones ( $\text{H}^+$ ), los cuales le otorgan una elevada acidez de Brønsted [119]. Estos sitios ácidos les permiten catalizar reacciones de oligomerización de butenos. En un estudio en el que se usó la zeolita H-ZSM-5 se reportaron rendimientos de hasta el 85 %, a temperaturas de 200 °C y presiones de 0,5 bar [122]. Sin embargo, también se han reportado fenómenos de craqueo y polimerización que desactivan los sitios activos de la zeolita [123]. En general, la bibliografía indica que para disminuir estas reacciones secundarias, los protones presentes en estas zeolitas se deben intercambiar con elementos metálicos de transición, como el Ni o el Co, lo cual conduce a la formación sitios ácidos de Lewis, disminuyendo la presencia de sitios ácidos fuertes de Brønsted, y con ello aumentando selectividad a hidrocarburos olefínicos  $\text{C}_8^-$  [81]. Por ello, estas dos zeolitas también fueron intercambiadas con Ni y Co, y testeadas en reacción. Este intercambio consiste en la sustitución de los protones  $\text{H}^+$  por los cationes  $\text{Ni}^{\delta+}$  o  $\text{Co}^{\delta+}$  (Figura 1.7).



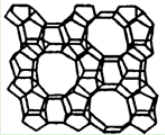
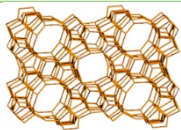
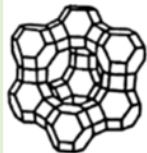
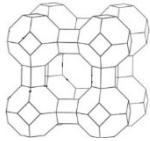
**Figura 1.7:** Intercambio catiónico en una zeolita [21].



En el caso de las zeolitas 13X y 5A, la deficiencia de carga positiva originada de la sustitución de un Si por un Al es compensada por  $\text{Na}^+$  en la 13X y por  $\text{Ca}^{2+}$  en la 5A [119], por lo que no presentan sitios ácidos de Brønsted en su estructura. En un estudio exhaustivo por FTIR se reportó que los  $\text{Na}^+$  no coordinados que se encuentran en la estructura de la zeolita 13X pueden actuar como sitios ácidos moderados de Lewis [124]. En otro estudio se apuntó a que el  $\text{Ca}^{2+}$  presente en la zeolita 5A puede encontrarse formando parte de un  $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  que presenta cierta basicidad [119]. Estas zeolitas suelen ser intercambiadas con elementos metálicos de transición como el Ni para incorporar sitios ácidos de Lewis que catalicen las reacciones de oligomerización de olefinas. Por ejemplo, la zeolita 13X intercambiada con Ni ha sido probada en la reacción de oligomerización del 1-propeno a 80 °C y 1,25 bar de presión, obteniendo una selectividad del 98% a la obtención de oligómeros de propeno, siendo los dímeros de propeno los productos principales [125]. En otro estudio de dimerización del 1-buteno, se probó a la zeolita 5A intercambiada con Ni a 160 °C y 50 bares de presión, obteniendo selectividades de hasta el 95 % hacia la obtención de dímeros de 1-buteno [49].

Como puede verse, la mayoría de los estudios trabajan aplicando presión y a temperaturas de 150-200 °C. En los estudios de la dimerización del 1-buteno presentados en esta Tesis Doctoral, se trabajó en condiciones suaves, a presión atmosférica y en flujo continuo, con lo que se pretende hacer el proceso más viable tanto tecnológica como económicamente.

En la siguiente Tabla 1.1 puede verse una descripción de las zeolitas comerciales utilizadas.

Zeolita	Estructura	Relación Si/Al	Cationes intercambiables unidos al aluminosilicato	Canales constituidos por ...	Diámetro de poro	Representación estructural	Ref.
H-ZSM-5	Tipo Modernita invertida (MFI)	23	H <sup>+</sup>	2 anillos de 10 miembros*	0,51 x 0,55 nm y 0,53 x 0,56 nm		[126]
H-Beta	Tipo BEA	25	H <sup>+</sup>	2 anillos de 12 miembros**	0.55 x 0.55 nm y 0.76 x 0.64 nm		[126]
13X	Tipo Faujasita (FAU)	1	Na <sup>+</sup>	1 anillo de 12 miembros	0,74 x 0,74 nm		[126]
5A	Tipo Linde A (LTA)	1	Ca <sup>2+</sup>	1 anillo de 8 miembros	0,4 x 0,4 nm		[126]

\*(ambos con un tamaño de poro medio)

\*\* (uno de los anillos tiene un tamaño de poro medio y otro un tamaño de poro grande)

**Tabla 1.1:** Descripción de las zeolitas comerciales utilizadas.

#### 1.4.2.2. Carburos y Fosfuros

Los carburos formados por elementos metálicos de transición del grupo VI de la Tabla Periódica, como el Mo o le W, presentan características similares a metales nobles (Pd o Pt), por lo que pueden sustituirles como catalizadores, siendo esto una ventaja debido a la escasez y alto coste económico de estos últimos [127]. De hecho ya ha sido probada su capacidad catalítica en reacciones relacionadas con la transferencia de hidrógeno, como la deshidrogenación e isomerización de alcanos, la descomposición de amoníaco, el reformado de metanol gaseoso, el reformado de metano, la síntesis

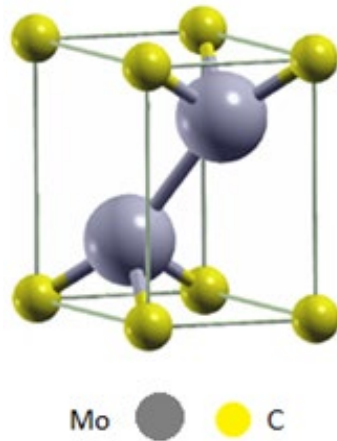
Fischer-Tropsch [128] o en electrocatálisis para la producción de  $H_2$  [129]. Sin embargo, una de las desventajas de usar carburos metálicos es su baja área superficial y su baja porosidad. Con objeto de aumentar la actividad de estos materiales, normalmente se suelen dispersar en soportes como la alúmina o sobre carbones que presentan un área superficial elevada [130–132].

Para preparar este tipo de catalizadores, en primer lugar, es necesario llevar a cabo la impregnación del soporte con una disolución del precursor del óxido metálico. Posteriormente, el material impregnado es sometido a un tratamiento de carburización, por ejemplo a una temperatura de 600-700 °C bajo una corriente de mezcla de gases  $CH_4/H_2$  [133]. Sin embargo, si el soporte usado es un carbón, la carburización puede llevarse a cabo mediante el método carbotérmico, en el que se usa parte del mismo soporte como fuente de carbono, y únicamente es necesario hacer pasar una corriente de  $H_2$  [134]. Este procedimiento evita la formación de depósitos de carbono sobre la superficie del material al final del proceso de carburización, que bloquearían los sitios activos como consecuencia de la descomposición del hidrocarburo reactivo generador del carbono [135]. Otra ventaja del uso de los carbones como soporte es que son considerados un material inerte que no va a interferir en las propiedades catalíticas de los carburos metálicos.

Por otro lado, la dispersión de las partículas sobre el soporte depende directamente del tratamiento térmico aplicado [136], así como de la estructura, los defectos [129], la carga de metal y el grado de funcionalización de la superficie del soporte que puede alcanzarse [137]. En este último caso, mediante un tratamiento con un compuesto oxidante [132] se facilita una interacción metal-soporte evitando la aglomeración de la fase activa [138].

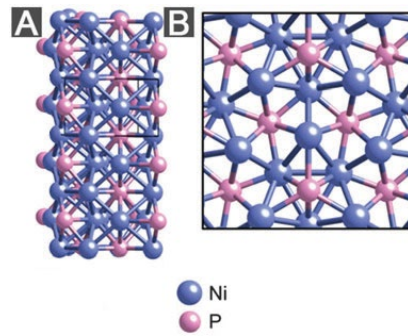
El carburo metálico estudiado en esta Tesis Doctoral ha sido el carburo de molibdeno ( $Mo_xC$ ) soportado en un grafito de alta superficie. Para obtenerlo fue tratado en una corriente de  $H_2$  a 700 °C con una rampa de subida de temperatura de 5 °C /min. Cuando este tratamiento es llevado a cabo, el  $MoO_3$  aportado por el precursor sufre una carburización parcial, entorno a los 300 °C, que genera un oxicarburo ( $MoO_xC_y$ ) [139], y con el progresivo aumento de la temperatura da lugar a la formación del  $\beta$ - $Mo_2C$

[136,140]. En la Figura 1.8 se puede ver la celda unidad del  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C y su configuración atómica.

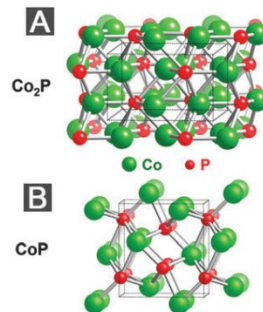


**Figura 1.8:** Celda unidad de la estructura hexagonal compacta (hcp) [141].

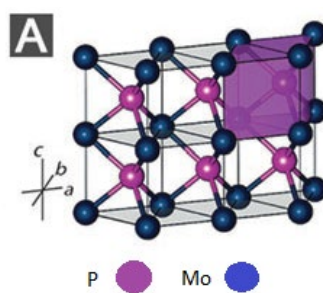
Para llevar a cabo esta Tesis doctoral, también se usaron como catalizadores fosfuros de metales de transición soportados sobre materiales de carbón. Estos fueron obtenidos, tras incorporar especies de fósforo y molibdeno sobre el soporte, al realizarles el mismo tratamiento térmico que el llevado a cabo para formar el carburo de molibdeno. Así se prepararon fosfuros de Mo, Co y Ni. Sus estructuras cristalinas pueden verse en las siguientes Figura 1.9, 1.10 y 1.11:



**Figura 1.9:** Estructura cristalina de  $\text{Ni}_2\text{P}$ : (A) cuatro celdas unidad apiladas una encima de la otra. (B) vista de arriba hacia abajo de la superficie de  $\text{Ni}_2\text{P}$  (001) [142].



**Figura 1.10:** (A) ( $\text{Co}_2\text{P}$ ) Estructura cristalina de varias celdas unidad apiladas. (B) ( $\text{CoP}$ ) Celda unidad [142].



**Figura 1.11:** (A) (B – D) Estructura cristalina de  $\text{MoP}$ . El prisma rómbico púrpura muestra la celda unidad [142].

### 1.4.2.3. Soportes de carbono

Los soportes de carbón están basados en átomos de carbono que presentan una configuración electrónica:  $1s^2 2s^2 2p^2$ . La proximidad energética entre los electrones de valencia da lugar a tres tipos de hibridación distintos:  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp$ , dando lugar a la formación de enlaces carbono-carbono, simples, dobles y triples [35]. Por otro lado, su moderada electronegatividad le permite formar enlaces covalentes con un gran número de elementos, entre los que destacan el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno [143]. El carbono sólido puede presentarse en la naturaleza como carbono amorfo o cristalino. El diamante es una de las formas alotrópicas del carbono cuya estructura cristalina resulta de la unión de átomos de carbono con hibridación  $sp^3$ , dando lugar a la unión de cada átomo con cuatro vecinos mediante enlaces  $\sigma$ , formando tetraedros como unidad básica estructural. Las demás formas alotrópicas están basadas en la hibridación  $sp^2$ , en las que los átomos de carbono se unen mediante tres enlaces  $\sigma$  formando hexágonos. De la extensión de estas unidades hexagonales en un mismo plano surge la lámina de grafeno, que es el constituyente estructural básico del resto de materiales de carbón.

En nuestro trabajo hemos utilizado dos tipos de materiales de carbón como soporte de nuestros catalizadores: carbón activo y grafito de alta superficie.

#### ➤ Carbón activo (AC)

El carbón activo es un material amorfo que está formado por láminas de grafeno en posición irregular unas respecto de otras, de forma que quedan entrecruzadas, lo que supone un alto grado de desorden en su estructura (Figura 1.12). Estas laminas desordenadas se agrupan formando capas, cuyo desorden permite la existencia de poros, los cuales suelen ser mayoritariamente del tipo o tamaño de los microporosos [144]. El área superficial y las dimensiones de los poros dependen del precursor usado en la preparación, así como de las condiciones de los procesos de carbonización y activación utilizados [145]. Tras la activación este material puede alcanzar valores de área superficial de entre 700 y 1200  $m^2/g$  [146]. Esta característica hace que este material sea usado comúnmente como soporte de un catalizador, ya que su elevada área superficial permite una adecuada dispersión de la fase activa.

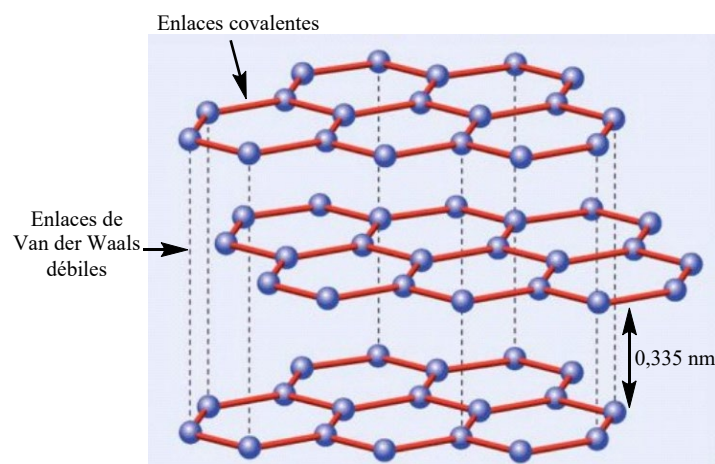


**Figura 1.12:** Representación de la estructura del carbono amorfo [145].

➤ Grafito de alta superficie (HSAG)

El grafito natural es un semi-metal con una estructura cristalina laminar. Estas láminas (de grafeno) están compuestas por una red de hexágonos formados por átomos de carbono que presentan una hibridación  $sp^2$ , y se encuentran unidos por enlaces covalentes. Las láminas se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals débiles y se disponen apiladas, de modo que tres de los seis átomos de carbono del hexágono tienen un vecino directo en la capa que se encuentra por debajo a una distancia de 0.335 nm [145,146] (Figura 1.13).

El grafito de alta superficie consiste en una combinación de planos basales (láminas de grafeno) y sitios insaturados en los bordes de los planos gráfiticos [147]. Estos materiales pueden presentar áreas superficiales de entre (100-600  $m^2/g$ ) [148].



**Figura 1.13:** Representación de la estructura del grafito.

## 1.5 Bibliografía

- [1] L.T. Mika, E. Cséfalvay, Á. Németh, *Chem. Rev.* 118 (2018) 505–613.
- [2] Organization of the Petroleum Exporting Countries, (2016).
- [3] IEA, (2020). <https://www.iea.org/>
- [4] IEA, *Global Energy Review 2020*. <https://www.iea.org/>
- [5] IEA, (2020). <https://www.iea.org/>
- [6] GCP, *Glob. Carbon Proj.* (2019) 1.
- [7] Consejo Europeo, *Cons. La Unión Eur.* (2020).
- [8] S. Di Pietro, *Coop. Desarro.* 25 (2017).
- [9] J. Sun, K. Zhu, F. Gao, C. Wang, J. Liu, C.H.F. Peden, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11096–11099.
- [10] S. García García, *Directiva (UE) 2018/2001 Del Parlamento Europeo y Del Consejo de 11 de Diciembre de 2018 Relativa Al Fomento Del Uso de Energía Procedente de Fuentes Renovables*, 2019.
- [11] A. Corma Canos, S. Iborra, A. Veltý, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411–2502.
- [12] L. Filiciotto, R. Luque, *Curr. Green Chem.* 5 (2018) 47–59.
- [13] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, *Angew. Chemie Int. Ed.* 45 (2006) 5161–5163.
- [14] J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, U. De Oviedo, D. De Ingeniería, M. Ambiente, *Av. En Ciencias e Ing.* 5 (2014) 31–49.
- [15] M. Bender, *ChemBioEng Rev.* 1 (2014) 136–147.
- [16] J.C. Serrano-Ruiz, D.J. Braden, R.M. West, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B Environ.* 100 (2010) 184–189.
- [17] V. García, J. Pääkilä, H. Ojamo, E. Muurinen, R.L. Keiski, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 964–980.



- [18] W. Monama, E. Mohiuddin, B. Thangaraj, M.M. Mdleleni, D. Key, *Catal. Today* 342 (2020) 167–177.
- [19] N.M. Eagan, B.M. Moore, D.J. McClland, A.M. Wittrig, E. Canales, M.P. Lanci, G.W. Huber, *Green Chem.* 21 (2019) 3300–3318.
- [20] D. Lee, H. Kim, Y.K. Park, J.K. Jeon, *Catalysts* 8 (2018).
- [21] A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2412–2426.
- [22] P.A. Sermon, G.C. Bond, P.B. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* 75 (1979) 385–394.
- [23] IEA, (n.d.).
- [24] P. Dürre, *Biotechnol. J.* 2 (2007) 1525–1534.
- [25] D. Gunst, M. Sabbe, M.F. Reyniers, A. Verberckmoes, *Appl. Catal. A Gen.* 582 (2019) 28–31.
- [26] A. Malaika, P. Rechnia-Gorący, M. Kot, M. Kozłowski, *Catal. Today* 301 (2018) 266–273.
- [27] C.R. Ho, S. Shylesh, A.T. Bell, *ACS Catal.* 6 (2016) 939–948.
- [28] T. Nishiguchi, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, W.-J. Shen, S. Imamura, *Appl. Catal. A Gen.* 279 (2005) 273–277.
- [29] C. Liu, J. Sun, C. Smith, Y. Wang, *Appl. Catal. A Gen.* 467 (2013) 91–97.
- [30] G.J. Hutchings, P. Johnston, D.F. Lee, C.D. Williams, *Catal. Letters* 21 (1993) 49–53.
- [31] J. Sun, K. Zhu, F. Gao, C. Wang, J. Liu, C.H.F. Peden, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11096–11099.
- [32] B. Zhao, Y. Men, A. Zhang, J. Wang, R. He, W. An, S. Li, *Appl. Catal. A Gen.* 558 (2018) 150–160.
- [33] D. Gabriëls, W.Y. Hernández, B. Sels, P. Van Der Voort, A. Verberckmoes, *Catal.*

- Sci. Technol. 5 (2015) 3876–3902.
- [34] H. Aitchison, R.L. Wingad, D.F. Wass, ACS Catal. 6 (2016) 7125–7132.
- [35] M.V. Morales-Vargas, DESARROLLO DE NANOMATERIALES PARA SU APLICACIÓN COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE VALORIZACIÓN DE BIOETANOL, 2017.
- [36] C. López-Olmos, PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS QUÍMICOS A PARTIR DE MATERIALES RENOVABLES, 2019.
- [37] J.T. Kozlowski, R.J. Davis, ACS Catal. 3 (2013) 1588–1600.
- [38] I.-C. Marcu, D. Tichit, F. Fajula, N. Tanchoux, Catal. Today 147 (2009) 231–238.
- [39] C. Lopez-Olmos, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Catal. Today 357 (2020) 132–142.
- [40] T. Riittonen, E. Toukoniitty, D.K. Madnani, A.-R. Leino, K. Kordas, M. Szabo, A. Sapi, K. Arve, J. Wärnå, J.-P. Mikkola, Catal. 2 (2012).
- [41] I.-C. Marcu, N. Tanchoux, F. Fajula, D. Tichit, Catal. Letters 143 (2013) 23–30.
- [42] C. López-Olmos, M.V. Morales, A. Guerrero-Ruiz, C. Ramirez-Barria, E. Asedegbega-Nieto, I. Rodríguez-Ramos, ChemSusChem 11 (2018) 3502–3511.
- [43] M. Golombok, J. de Bruijn, Appl. Catal. A Gen. 208 (2001) 47–53.
- [44] G. Bellussi, F. Mizia, V. Calemma, P. Pollesel, R. Millini, Microporous Mesoporous Mater. 164 (2012) 127–134.
- [45] K. Weissermel, H.J. Arpe, C.R. Lindley, S. Hawkins, Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH, 2003.
- [46] P. Liu, E. Redekop, X. Gao, W.-C. Liu, U. Olsbye, G.A. Somorjai, J. Am. Chem. Soc. 141 (2019) 11557–11564.
- [47] L. Wade, Química Orgánica, Pearson Educación, 2004.
- [48] J.S. Buchanan, J.G. Santiesteban, W.O. Haag, J. Catal. 158 (1996) 279–287.

- [49] A. Ehrmaier, Y. Liu, S. Peitz, A. Jentys, Y.H.C. Chin, M. Sanchez-Sanchez, R. Bermejo-Deval, J. Lercher, *ACS Catal.* 9 (2019) 315–324.
- [50] A. Corma, S. Iborra, *Catal. Fine Chem. Synth.* (2006) 125–140.
- [51] M. Henry, M. Bulut, W. Vermandel, B. Sels, P. Jacobs, D. Minoux, N. Nesterenko, J.P. Dath, *Appl. Catal. A Gen.* 437–438 (2012) 96–103.
- [52] M. Guisnet, P. Andy, N.S. Gnep, E. Benazzi, C. Travers, *J. Catal.* 158 (1996) 551–560.
- [53] N. Calderon, H.Y. Chen, K.W. Scott, *Tetrahedron Lett.* 8 (1967) 3327–3329.
- [54] S. Lwin, I.E. Wachs, *ACS Catal.* 4 (2014) 2505–2520.
- [55] D. Aldhayan, A. Aouissi, *Bull. Chem. React. Eng. & Catal.* 12 (2017) 119–126.
- [56] Z. Xu, D. Zhao, J.P. Chada, D.C. Rosenfeld, J.L. Rogers, I. Hermans, G.W. Huber, *J. Catal.* 354 (2017) 213–222.
- [57] G. Chen, J. Li, X. Yang, Y. Wu, *Appl. Catal. A Gen.* 310 (2006) 16–23.
- [58] D. Zhao, Z. Xu, J.P. Chada, C.A. Carrero, D.C. Rosenfeld, J.L. Rogers, I. Hermans, G.W. Huber, *ACS Catal.* 7 (2017) 7479–7489.
- [59] J. Zhang, M. Kanno, J. Zhang, R. Ohnishi, K. Toriyabe, H. Matsushashi, Y. Kamiya, *J. Mol. Catal. A Chem.* 326 (2010) 107–112.
- [60] W.Q. Xu, Y.G. Yin, S.L. Suib, C.L. Oyoung, *J. Catal.* 150 (1994) 34–45.
- [61] M. Di Girolamo, M. Marchionna, *J. Mol. Catal. A Chem.* 177 (2001) 33–40.
- [62] K. Hauge, E. Bergene, D. Chen, G.R. Fredriksen, A. Holmen, *Catal. Today* 100 (2005) 463–466.
- [63] Z. Al-Auda, H. Al-Atabi, X. Li, Q. Zheng, K.L. Hohn, *Appl. Catal. A Gen.* 570 (2019) 173–182.
- [64] B.M. Antunes, A.E. Rodrigues, Z. Lin, I. Portugal, C.M. Silva, *Fuel Process.*

- Technol. 138 (2015) 86–99.
- [65] Y. V. Kissin, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 43 (2001) 85–146.
- [66] M.J. Phillips, *Can. J. Chem. Eng.* 69 (1991) 1232.
- [67] J.S. Buchanan, *Appl. Catal.* 74 (1991) 83–94.
- [68] J. Abbot, B.W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.* 63 (1985) 462–469.
- [69] M. Henry, M. Bulut, W. Vermandel, B. Sels, P. Jacobs, D. Minoux, N. Nesterenko, S. Van Donk, J.P. Dath, *Appl. Catal. A Gen.* 413–414 (2012) 62–77.
- [70] S. Moon, H.J. Chae, M.B. Park, *Appl. Catal. A Gen.* 553 (2018) 15–23.
- [71] Y.T. Kim, J.P. Chada, Z. Xu, Y.J. Pagan-Torres, D.C. Rosenfeld, W.L. Winniford, E. Schmidt, G.W. Huber, *J. Catal.* 323 (2015) 33–44.
- [72] C. Fehér, S. Tomasek, J. Hancsók, R. Skoda-Földes, *Appl. Catal. B Environ.* 239 (2018) 52–60.
- [73] S.H. Jhung, J.-S. Chang, *Catal. Surv. from Asia* 13 (2009) 229–236.
- [74] A. Mantilla, G. Ferrat, A. López-Ortega, E. Romero, F. Tzompantzi, M. Torres, E. Ortíz-Islas, R. Gómez, *J. Mol. Catal. A Chem.* 228 (2005) 333–338.
- [75] H. Balcar, W.J. Roth, *Hybrid Catalysts for Olefin Metathesis and Related Polymerizations*, Elsevier B.V., 2013.
- [76] A. V. Lavrenov, T.R. Karpova, E.A. Bulucheveskii, E.N. Bogdanets, *Catal. Ind.* 8 (2016) 316–327.
- [77] A. Corma, H. García, F.X. Llabrés I Xamena, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4606–4655.
- [78] M. Boronat, A. Corma, M. Renz, P.M. Viruela, *Chem. – A Eur. J.* 12 (2006) 7067–7077.
- [79] A. Corma, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (1997) 63–75.
- [80] F. Lefebvre, *Curr. Catal.* 6 (2017) 77–89.

- [81] A. Ehrmaier, S. Peitz, M. Sanchez-Sanchez, R. Bermejo-Deval, J. Lercher, *Microporous Mesoporous Mater.* 284 (2019) 241–246.
- [82] C.A. Trickett, T.M. Osborn Popp, J. Su, C. Yan, J. Weisberg, A. Huq, P. Urban, J. Jiang, M.J. Kalmutzki, Q. Liu, J. Baek, M.P. Head-Gordon, G.A. Somorjai, J.A. Reimer, O.M. Yaghi, *Nat. Chem.* 11 (2019) 170–176.
- [83] A. Sarkar, D. Seth, F.T.T. Ng, G.L. Rempel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 18982–18992.
- [84] E.L. Muetterties, J.C. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3410–3415.
- [85] B. Gersten, *Chemfiles* 5 (2005).
- [86] P. Ren, M.-L. Liu, J. Zhang, W. Shi, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Dalt. Trans.* (2008) 4711–4713.
- [87] Y.-B. Huang, J. Liang, X.-S. Wang, R. Cao, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 126–157.
- [88] Y. Cui, B. Li, H. He, W. Zhou, B. Chen, G. Qian, *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 483–493.
- [89] J.A. Mason, M. Veenstra, J.R. Long, *Chem. Sci.* 5 (2014) 32–51.
- [90] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13850–13851.
- [91] G.C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K.P. Lillerud, *Chem. Mater.* 28 (2016) 3749–3761.
- [92] H. Wu, Y.S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10525–10532.
- [93] F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. Van de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, C. Kirschhock, D.E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 11465–11468.
- [94] E. Iglesia, S.L. Soled, G.M. Kramer, *J. Catal.* 144 (1993) 238–253.

- [95] B.C. Gates, Wiley 38 (1992) 458.
- [96] M.L. Honkela, A. Root, M. Lindblad, A.O.I. Krause, Appl. Catal. A Gen. 295 (2005) 216–223.
- [97] B.C. Gates, Handb. Heterog. Catal. (2008) 278–285.
- [98] J. Liu, Y. Ge, Y. Song, M. Du, X. Zhou, J. Wang, Catal. Commun. 119 (2019) 57–61.
- [99] R.P. V Faria, C.S.M. Pereira, V.M.T.M. Silva, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 1538–1547.
- [100] I. Agirre, M.B. Güemez, A. Ugarte, J. Requies, V.L. Barrio, J.F. Cambra, P.L. Arias, Fuel Process. Technol. 116 (2013) 182–188.
- [101] K. Tanabe, W.F. Hölderich, Appl. Catal. A Gen. 181 (1999) 399–434.
- [102] X. Zhang, X. Wu, J. Shi, J. Mater. Res. Technol. 9 (2020) 9029–9048.
- [103] B. Umansky, J. Engelhardt, W.K. Hall, J. Catal. 127 (1991) 128–140.
- [104] G.D. Yadav, J.J. Nair, Microporous Mesoporous Mater. 33 (1999) 1–48.
- [105] K.B. Fogash, G. Yaluris, M.R. González, P. Ouraipryvan, D.A. Ward, E.I. Ko, J.A. Dumesic, Catal. Letters 32 (1995) 241–251.
- [106] T.K. Cheung, J.L. D'Itri, B.C. [Univ. of C. Gates Davis, CA (United States)], (1995).
- [107] A. Ionescu, A. Allouche, J.-P. Aycard, M. Rajzmann, F. Hutschka, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9359–9366.
- [108] B. Latella, B. O'Connor, J. Am. Ceram. Soc. 80 (2005) 2941–2944.
- [109] T.C. Chou, D. Adamson, J. Mardinly, T.G. Nieh, Thin Solid Films 205 (1991) 131–139.
- [110] M. Trueba, S.P. Trasatti, Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 3393–3403.
- [111] A. Sarkar, D. Seth, M. Jiang, F.T.T. Ng, G.L. Rempel, Top. Catal. 57 (2014) 730–740.

- [112] J. Zhang, Y. Huang, G. Li, Y. Wei, *Coord. Chem. Rev.* 378 (2019) 395–414.
- [113] N. García Bosch, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *ChemCatChem* (2018).
- [114] J. Zhang, *Trends in Polyoxometalates Research*, 2015.
- [115] F. Lefebvre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 756–757.
- [116] Y. Izumi, K. Urabe, *Chem. Lett.* 10 (1981) 663–666.
- [117] P. Dupont, J.C. Védrine, E. Paumard, G. Hecquet, F. Lefebvre, *Appl. Catal. A Gen.* 129 (1995) 217–227.
- [118] G. Shevtsova de Vargas, *V* (1991) 149–161.
- [119] G. Busca, *Zeolites and Other Structurally Microporous Solids as Acid–Base Materials*, 2014.
- [120] M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma, C. Mirodatos, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 553–566.
- [121] S.M. Csicsery, *J. Catal.* 23 (1971) 124–130.
- [122] A. Coelho, G. Caeiro, M.A.N.D.A.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, F.R. Ribeiro, *Fuel* 111 (2013) 449–460.
- [123] A.F. Silva, A. Fernandes, M.M. Antunes, M.F. Ribeiro, C.M. Silva, A.A. Valente, *Renew. Energy* 138 (2019) 820–832.
- [124] G. Busca, *Microporous Mesoporous Mater.* 254 (2017) 3–16.
- [125] A.N. Mlinar, G.B. Baur, G.G. Bong, A. Getsoian, A.T. Bell, *J. Catal.* 296 (2012) 156–164.
- [126] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175–188.
- [127] R.B. Levy, M. Boudart, *Science* (80-. ). 181 (1973) 547 LP – 549.
- [128] J.M. Thomas, *Angew. Chemie Int. Ed.* 48 (2009) 3390–3391.

- [129] B. Frank, Z.L. Xie, K. Friedel Ortega, M. Scherzer, R. Schlögl, A. Trunschke, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 3468–3475.
- [130] A.J. Brungs, A.P.E. York, J.B. Claridge, C. Márquez-Alvarez, M.L.H. Green, *Catal. Letters* 70 (2000) 117–122.
- [131] R. Barthos, A. Széchenyi, F. Solymosi, *Catal. Letters* 120 (2008) 161–165.
- [132] X. Li, D. Ma, L. Chen, X. Bao, *Catal. Letters* 116 (2007) 63–69.
- [133] L. Volpe, M. Boudart, *J. Solid State Chem.* 59 (1985) 348–356.
- [134] D. Mordenti, D. Brodzki, G. Djéga-Mariadassou, *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 114–120.
- [135] S.T. Oyama, *Catal. Today* 15 (1992) 179–200.
- [136] A. Hanif, T. Xiao, A.P.E. York, J. Sloan, M.L.H. Green, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1009–1015.
- [137] B. Frank, K. Friedel, F. Girgsdies, X. Huang, R. Schlögl, A. Trunschke, *ChemCatChem* 5 (2013) 2296–2305.
- [138] B. Frank, K. Friedel, F. Girgsdies, X. Huang, R. Schlögl, A. Trunschke, *ChemCatChem* 5 (2013) 2296–2305.
- [139] S.T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Springer Netherlands, 1996.
- [140] D.H. Carrales-Alvarado, A.B. Dongil, J.M. Fernández-Morales, M. Fernández-García, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 6790–6799.
- [141] L. Souza Macedo, R.R. Oliveira, T. van Haasterecht, V. Teixeira da Silva, H. Bitter, *Appl. Catal. B Environ.* 241 (2019) 81–88.
- [142] Y. Shi, B. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 1529–1541.
- [143] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH,



1997.

- [144] C.J. van Oss, *J. Dispers. Sci. Technol.* 11 (1990) 323.
- [145] M. Almohalla-Hernández, *DESARROLLO DE NUEVOS TIPOS DE CATALIZADORES PARA LA TRANSFORMACIÓN DEL BIOETANOL EN COMPUESTOS QUÍMICOS DE INTERÉS APLICADO*, 2016.
- [146] N. García Bosch, *CATALIZADORES ÁCIDOS BASADOS EN POLIOXOMETALATOS APLICADOS EN TRANSFORMACIONES DE DERIVADOS DE LA BIOMASA*, 2019.
- [147] E. Castillejos-López, D.M. Nevskaja, V. Muñoz, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Langmuir* 20 (2004) 1013–1015.
- [148] C. Marquez-Alvarez, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Carbon N. Y.* 34 (1996) 339–346.



## **Capítulo 2**

### **Objetivos**



**Contenido del capítulo**

2.1. Objetivos ..... 59



## 2.1. Objetivos

Una vez realizada la descripción del estado del arte y establecidas las necesidades para el desarrollo de los catalizadores, definiremos los objetivos de esta Tesis Doctoral.

**El objetivo general** ha sido llevar a cabo la dimerización de isobuteno y 1-buteno para obtener hidrocarburos olefínicos de ocho carbonos ( $C_8^=$ ) sobre distintos sistemas catalíticos ácidos heterogéneos.

Los **objetivos específicos** han sido los siguientes:

1. Síntesis de catalizadores sólidos ácidos.
  - Preparación de materiales basados en heteropoliácidos, concretamente con ácido silicotungstico (STA), soportados sobre un grafito de alta superficie para conseguir maximizar la superficie expuesta del mismo.
  - Preparación de un óxido de níquel soportado sobre alúmina ( $NiO/Al_2O_3$ ).
  - Incorporación de grupos sulfato a un compuesto metalorgánico (MOF) que contiene zirconio (UiO-66).
  - Intercambio iónico con níquel o con cobalto de las zeolitas ácidas comerciales ZSM-5 y Beta y con níquel de las zeolitas 13X y 5A.
  - Síntesis de fosfuros de distintos elementos metálicos de transición (molibdeno, níquel y cobalto) soportados sobre grafito de alta superficie y de un carburo de molibdeno soportado sobre grafito de alta superficie o sobre carbón activo.
  
2. Ensayo en reacción de los catalizadores.
  - Comparación de los resultados catalíticos obtenidos en la reacción de dimerización del isobuteno llevada a cabo por los siguientes catalizadores: un heteropoliácido soportado en grafito de alta superficie, un óxido de níquel soportado en alúmina, amberlita 15 y zirconia sulfatada.
  - Estudio de la capacidad catalítica en la reacción de dimerización del isobuteno del MOF de zirconio funcionalizado con grupos sulfato.

- Comparación de la reactividad de zeolitas comerciales con zeolitas intercambiadas en la reacción de dimerización del 1-buteno.
  - Estudio y comparación de fosfuros de Mo, Ni y Co y el carburo de Mo en la reacción de dimerización del 1-buteno.
3. Correlación de las propiedades físicoquímicas de los materiales catalíticos utilizados con los resultados de reacción obtenidos con ellos.
- Caracterización de los catalizadores basados en un heteropoliácido soportado en grafito de alta superficie, del óxido de níquel soportado en alúmina, de la amberlita 15 y de la zirconia sulfatada, por análisis termogravimétrico y por desorción térmica de  $\text{NH}_3$ .
  - Caracterización del MOF de Zr funcionalizado por análisis termogravimétrico acoplado a espectroscopía de masas, desorción térmica de  $\text{NH}_3$ , difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, determinación de las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$ , espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible, espectroscopia infrarroja y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.
  - Caracterización de los materiales basados en zeolitas mediante análisis químico, estudio de las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K y difracción de rayos X.
  - Caracterización preliminar de los materiales basados en fosfuros y carburos usando la técnica de análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas.







## **Capítulo 3**

# **Materiales y Métodos Experimentales**



## **Contenido del capítulo**

3.1.	Preparación de catalizadores .....	67
3.1.1.	Amberlita 15 comercial .....	67
3.1.2.	Preparación de un heteropoliácido soportado en un grafito de alta superficie. 67	
3.1.3.	Zirconia sulfatada (comercial) .....	68
3.1.4.	Preparación de un catalizador de óxido de níquel (II) soportado sobre $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 68	
3.1.5.	Metal Organic Framework (MOF) .....	69
3.1.6.	Zeolitas .....	70
3.1.7.	Carburos y fosfuros metálicos soportados en carbones .....	72
3.2.	Técnicas de caracterización.....	74
3.2.1.	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	74
3.2.2.	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno .....	76
3.2.3.	Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	78
3.2.4.	Espectroscopía de emisión por plasma-inductivo (ICP-OES) .....	79
3.2.5.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	80
3.2.6.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	82
3.2.7.	Difracción de rayos X (XRD).....	84
3.2.8.	Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) .....	85
3.2.9.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS).....	87
3.3.	Ensayos catalíticos.....	90
3.3.1.	Descripción del sistema experimental .....	90
3.3.2.	Expresión de resultados .....	95
3.4.	Bibliografía.....	97



### **3.1. Preparación de catalizadores**

Como ya se ha comentado, para que se produzca la dimerización (del isobuteno o del 1-buteno), es decir, la formación de un enlace C-C entre dos alquenos, es necesario que la reacción se lleve a cabo en un entorno ácido. Por ello, se ha diseñado el uso de una serie de materiales con propiedades ácidas. Los materiales seleccionados pueden presentar sitios ácidos de Brønsted, en forma de protones, o sitios ácidos de Lewis, en forma de cationes metálicos. Como se comentará a continuación, estos sitios ácidos podrían estar ya presentes en la estructura del material, o ser necesario realizar una serie de tratamientos previos con objeto de incorporarlos. Estos tratamientos tendrán en cuenta; desde la preparación inicial del catalizador, que persigue la incorporación de la fase activa, hasta los tratamientos previos antes del comienzo de la reacción, que busca la activación del catalizador.

#### **3.1.1. Amberlita 15 comercial**

La amberlita 15 (A15) es una resina de intercambio iónico comercial que se puede adquirir de la casa comercial Alfa-Aesar. Este material se presenta en forma de partículas esféricas de 0,5-1 mm de diámetro recubiertas por una película de gel. Posee un área BET de 42 m<sup>2</sup>/g y un diámetro de poro de 343 Å.

Antes de su uso, la A15 fue secada en estufa a 100 °C durante 48 h y se dejó enfriar en un desecador. Antes de llevar a cabo los test catalíticos, 50 mg de A15 se cargaron en el reactor, que luego se calentó a 180 °C durante 2 h bajo un flujo de helio de 20 mL/min.

#### **3.1.2. Preparación de un heteropoliácido soportado en un grafito de alta superficie**

El heteropoliácido seleccionado fue el ácido silicotungstico (STA) cuya fórmula química es H<sub>4</sub>[W<sub>12</sub>SiO<sub>40</sub>], y que fue adquirido de la casa comercial Sigma-Aldrich. Como ya se ha comentado, su área superficial es muy baja, por lo que para lograr una buena dispersión de la fase activa se soportó sobre un grafito comercial de alta superficie con

un área superficial de 100 m<sup>2</sup>/g, que fue adquirido en la casa comercial TIMCAL. El STA incorporado supone el 15 % en peso del catalizador. Este catalizador se preparó a través del método de impregnación por humedad incipiente del soporte, empleando como disolvente una mezcla de etanol/agua (1:1). Este método consiste en la impregnación del soporte con una disolución del precursor. Para ello, el soporte se extiende sobre un recipiente, de forma que una fina capa de este recubra toda la superficie. Después, la disolución que contiene el precursor se vierte gota a gota sobre el soporte impregnándolo. Una vez impregnado el soporte se expone al aire durante toda la noche, con el fin de que se evapore el exceso de disolvente y, posteriormente, es llevado a la estufa durante 24 horas a 100 °C para secarlo. Antes de cada experimento, se montó un lecho de 50 mg del catalizador STA/HSAG100 en el reactor y se calentó a 180 °C durante 2 h, bajo un flujo de helio de 20 mL/min.

### **3.1.3. Zirconia sulfatada (comercial)**

La zirconia sulfatada (ZS) es un catalizador con propiedades ácidas interesantes gracias a la presencia de grupos SO<sub>x</sub> en su superficie, los cuales aumentan la acidez de Lewis del material [1]. Este catalizador fue adquirido de la casa comercial MEL (Grado XZ0682/01) y presenta un área superficial 116 m<sup>2</sup>/g. Fue activado mediante una calcinación a 600 °C durante 5 h. Antes de cada experimento, se incorporó un lecho de 50 mg de catalizador ZS en el reactor, y se calentó a 180 °C durante 2 h bajo un flujo de helio de 20 mL/min.

### **3.1.4. Preparación de un catalizador de óxido de níquel (II) soportado sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Este catalizador está formado por un soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sobre el cual se han depositado especies de óxido de níquel como fase activa del catalizador. El soporte fue adquirido de la casa comercial Sigma-Aldrich y presenta un área superficial de 180 m<sup>2</sup>/g. Por otro lado, el precursor de la fase activa fue un sulfato de níquel hexahidratado (NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O) que también fue adquirido de la casa comercial Sigma-Aldrich. El procedimiento para la preparación de este catalizador es el siguiente: el soporte fue impregnado a



humedad incipiente (al igual que se ha hecho al preparar el catalizador STA/HSAG100), de forma que la cantidad teórica de metal (Ni) incorporada fue del 5% en peso. La muestra impregnada se dejó secar al aire durante toda la noche y luego a 100 °C en la estufa durante 24 h. Para la formación del óxido de níquel, el catalizador se calcinó a 500 °C durante 5 h. Antes de reacción, 50 mg de muestra de catalizador NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se trataron bajo un flujo de helio de 20 ml/min a 180 °C durante 2 h.

### **3.1.5. Metal Organic Framework (MOF)**

#### ➤ Síntesis de UiO-66

Para llevar a cabo la síntesis del MOF UiO-66 se usó ácido bencenodicarboxílico (BDC, Sigma-Aldrich), Tetracloruro de zirconio (ZrCl<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich) y acetona (Cicarelli, 99.0% de pureza). El procedimiento consiste básicamente en mezclar los dos reactivos sólidos junto con el disolvente de tal forma que la relación molar BDC: ZrCl<sub>4</sub>: acetona sea de 1:1:1622. Una vez se obtiene una mezcla homogénea, esta es sometida a tratamientos solvotermales a 80 °C durante 24 h. En este tratamiento, los precursores y el disolvente son calentados en un sistema cerrado a una temperatura por encima del punto de ebullición del disolvente, lo cual hace que aumente la presión y se facilite una interacción entre el disolvente y los sólidos. Una vez concluye el tratamiento, el sólido es recuperado por centrifugación (10000 rpm, 10 min). Una vez recuperado el sólido en forma de cristallitos, estos se lavan dos veces con etanol y, por último, se secan a 80 °C durante toda la noche [2].

#### ➤ Obtención de S-UiO-66 por sulfatación post-sintética

El MOF UiO-66 fue sometido a una funcionalización post-síntesis para otorgarle propiedades ácidas. Este tratamiento se llevó a cabo mediante una sulfatación que consiste en introducir grupos SO<sub>x</sub> en la estructura del catalizador, los cuales estarán coordinados a los átomos de zirconio presentes en la estructura del MOF. Para llevar a cabo la sulfatación, en primer lugar, se determinó el volumen de agua que pueden adsorber los cristales de UiO-66 por humedad incipiente. Después, 200 mg de UiO-66

fueron impregnados, por humedad incipiente, usando una disolución acuosa de 64 mg de sulfato amónico (Sigma-Aldrich, reactivo ACS, pureza  $\geq 99\%$ ). La muestra impregnada se secó a temperatura ambiente en el interior de una campana de extracción durante toda la noche, y después a 90 °C en un horno durante toda la noche. El sólido secado se homogeneizó en un mortero de Ágata para disgregar la muestra, obteniendo un fino polvo homogéneo. 50 mg de este catalizador fueron tratados antes de reacción bajo un flujo de He de 20 mL/min a 350 °C durante 60 min. También se hicieron tratamientos antes de reacción idénticos al anterior, excepto que en este caso se calentaron hasta los 230 °C. Estos mismos tratamientos térmicos también fueron realizados tanto a las muestras funcionalizadas como a la muestra original durante los estudios de caracterización.

### 3.1.6. Zeolitas

En esta Tesis doctoral se han estudiado las propiedades catalíticas de las zeolitas comerciales citadas en la siguiente Tabla 3.1:

Zeolita	Casa comercial	Relación SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
NH <sub>4</sub> -ZSM-5	Zeolyst International	23	425
NH <sub>4</sub> -Beta	Zeolyst International	25	680
13X	Sigma-Aldrich	1	581
5A	Sigma-Aldrich	1	400

**Tabla 3.1:** Algunas características de las zeolitas comerciales adquiridas.

Las zeolitas NH<sub>4</sub>-ZSM5 y NH<sub>4</sub>-Beta fueron calcinadas a 550 °C durante 5 horas, para sustituir los cationes amonio por protones, y transformarlas en las denominadas como H-ZSM5 y H-Beta. Las zeolitas Na-13X y Ca-5A también fueron calcinadas con el fin de aplicar tratamientos similares a todas las zeolitas. A partir de estas cuatro zeolitas

calcinadas se prepararon otra serie de catalizadores tal y como se describe a continuación.

Varios de estos catalizadores fueron preparados por intercambio iónico, método que consiste en la sustitución de los protones o los cationes metálicos compensadores de carga, que hay presentes en la estructura de la zeolita, por los cationes presentes en el precursor. El procedimiento para llevarlo a cabo, ha sido ampliamente reportado en literatura [3–8], y consiste en suspender las zeolitas de partida en una disolución acuosa del precursor. Esta disolución es agitada durante 16 horas a 80 °C y a reflujo. Después es filtrada para separar el sólido del líquido.

Los precursores utilizados en estas preparaciones fueron el  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa-Aesar, 98 %) y el  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 98 %). Muestras de las zeolitas comerciales  $\text{NH}_4$ -ZSM-5, 13X y 5A fueron intercambiadas sin calcinar. Los detalles de estas preparaciones se detallan en la Tabla 3.2.

Muestras	Zeolita comercial de partida	Concentración del precursor
Ni-H-ZSM-5	H-ZSM-5	0,3M
Ni-NH <sub>4</sub> -ZSM-5	NH <sub>4</sub> -ZSM-5 (no calcinada)	0,3M
Co-H-ZSM-5	H-ZSM-5	0,3M
Ni-H-Beta	H-Beta	0,3M
Co-H-Beta	H-Beta	0,3M
(1) Ni-13X	13X	0,3M
(2) Ni-13X	13X (no calcinada)	0,3M
(1) Ni-5A	5A	0,3M
(2) Ni-5A	5A (no calcinada)	0,3M

**Tabla 3.2:** Lista de las zeolitas preparadas y los tratamientos que se le realizaron.

Una vez realizados los procedimientos experimentales descritos, se lleva a cabo un nuevo proceso de calcinación de las muestras Ni-H-ZSM-5, Co-H-ZSM-5, Ni-H-Beta, Co-H-Beta, Ni-13X (1), Ni-5A (1), con objeto de formar el óxido metálico a 550 °C. Las muestras Ni-NH<sub>4</sub>-ZSM-5, Ni-13X (2), Ni-5A (2), no fueron sometidas al nuevo proceso de calcinación. Además, 200 mg de todas las zeolitas probadas en reacción fueron tratados previamente antes de que la reacción comenzase, mediante un calentamiento a 5 °C/min, con un flujo de He de 20 mL/min, hasta llegar a los 350 °C, temperatura que se mantuvo durante 2 h.

### **3.1.7. Carburos y fosfuros metálicos soportados en carbones**

Se han preparado tres tipos de fosfuros metálicos y un tipo de carburo metálico, soportados sobre materiales de carbón, para ser probados en la reacción de dimerización del 1-buteno. Como precursores metálicos se usó molibdato amónico tetrahidratado ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O), 82 %, Sigma-Aldrich), nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 98 %, AlfaAesar) y nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 98 %, Sigma-Aldrich). Por otro lado, como precursor de los fosfuros se usó trifenilfosfina (C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>P, 99 %, Merck Millipore). Como precursor del carburo se usa el propio soporte, como se ha comentado en el capítulo introductorio (apartado 1.4). Y, por último, se usaron diferentes soportes para la preparación de los distintos carburos y fosfuros metálicos, que fueron dos grafitos de alta superficie, HSAG100 (100 m<sup>2</sup>/g, TIMCAL TIMREX) y HSAG400 (400 m<sup>2</sup>/g, TIMCAL TIMREX), y un carbón activo (CA) (1225 m<sup>2</sup>/g, NORIT®). Los catalizadores fueron preparados con distintos porcentajes en peso de precursor que son citados en la siguiente Tabla 3.3:

Catalizador	% en peso de metal	% en peso de P	Relación atómica metal/P
<b>(1) MoP/HSAG400</b>	10	6,45	1:2
<b>(2) MoP/HSAG400</b>	10	9,70	1:3
<b>(3) MoP/HSAG400</b>	10	0,89	2:1
<b>NiP/HSAG400</b>	10	6,45	1:2
<b>CoP/HSAG400</b>	10	6,45	1:2
<b>Mo<sub>x</sub>C/HSAG100</b>	10	-	-
<b>Mo<sub>x</sub>C/HSAG100</b>	10	-	-
<b>Mo<sub>x</sub>C/AC</b>	10	-	-

**Tabla 3.3:** Nombre de los catalizadores preparados, cargas de Mo y P incorporadas y relaciones atómicas resultantes.

El procedimiento para la preparación de los fosfuros fue el siguiente: se suspendió HSAG400 en una solución etanólica de trifenilfosfina, a la que se le añadió una disolución acuosa de molibdato amónico tetrahidratado. Esta suspensión se mantuvo en agitación a 35 °C hasta que se evaporó el disolvente. Después se dejó secar al aire durante toda la noche y, posteriormente a 100 °C en la estufa, durante 12 horas. Por otro lado, para la preparación del carburo se llevó a cabo el siguiente procedimiento: se suspendió el soporte en una solución acuosa de molibdato amónico tetrahidratado. Esta suspensión se mantuvo en agitación a 35 °C hasta que se evaporó el disolvente. Una vez acabada la síntesis, el catalizador se dejó secar al aire durante toda la noche y, después se dejó en la estufa, a 100 °C, durante 12 horas.

Antes de reacción, 400 mg de catalizador fueron pretratados en un flujo de 20 mL/min de H<sub>2</sub>. Para ello, se subió la temperatura con una rampa de 5 °C/minuto, hasta 700 °C y se mantuvo en esta temperatura durante 1 hora. Posteriormente, se bajó hasta la temperatura de reacción manteniendo el flujo de H<sub>2</sub>.

## **3.2. Técnicas de caracterización**

### **3.2.1. *Análisis termogravimétrico (TGA)***

El análisis termogravimétrico (TGA) es un método analítico que permite determinar la estabilidad térmica de un material, así como la presencia de elementos volátiles en él [9]. Esta técnica se basa en la medida de la variación de peso que se produce en un compuesto sólido cuando es sometido a un tratamiento térmico en una atmósfera controlada. Este proceso puede tener lugar en diferentes atmósferas, como por ejemplo en presencia de He, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> o aire, en función de que se quieran estudiar fenómenos en atmósferas inertes, oxidantes, reductoras o corrosivas [10]. Por ejemplo, mediante un calentamiento en atmósfera inerte, es posible relacionar la pérdida de masa a una determinada temperatura, con la desorción de grupos funcionales concretos que están fisisorbidos o quimisorbidos a la superficie de un material. Por otro lado, aplicando un calentamiento en presencia de oxígeno es posible quemar muestras carbonosas en las que están presentes grupos metálicos, lo cual hace que se forme el correspondiente óxido metálico, permitiendo determinar el contenido metálico de la muestra.

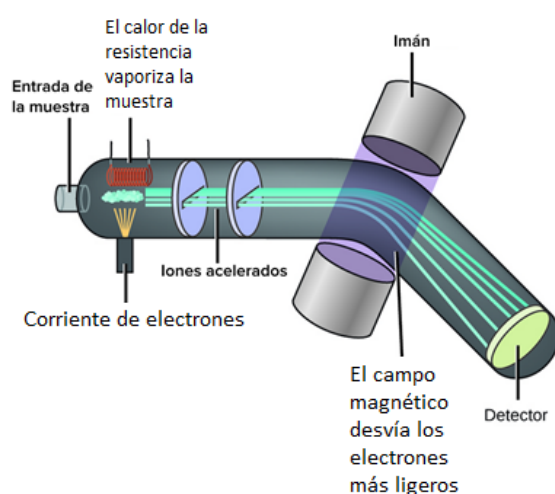
Los resultados del análisis termogravimétrico son recopilados gráficamente, representando la variación de la masa (en %) en el eje Y y la variación de la temperatura en el eje X. La representación gráfica suele ser una curva que refleja las variaciones producidas a lo largo del análisis, llamada curva termogravimétrica (TGA). Por otro lado, también puede ser representada la primera deriva de la curva TGA, llamada curva DTG, que permite determinar la temperatura a la que se producen las máximas variaciones de peso.

Para llevar a cabo los análisis termogravimétricos (TGA) se usó el equipo 5200 TA Instruments, modelo SDT Q600 TA System. Este equipo consta de una balanza de precisión con dos brazos, en cuyos extremos se coloca una cestilla con la muestra y una cestilla vacía de referencia (ambas son de alúmina). Estas balanzas están ubicadas en el interior de un horno, cuya temperatura puede ser programada. También está presente un distribuidor de gases con el que se selecciona el tipo de atmósfera en el que se lleva

a cabo el análisis, así como del caudalímetro con el que se fija el flujo que pasa por el horno.

En los análisis termogravimétricos realizados, una determinada cantidad de muestra de aproximadamente 50 mg fue sometida a una rampa de calentamiento 5 °C/min hasta temperaturas de entre 600-1000 °C, en atmósfera de He, H<sub>2</sub> o aire, en función de las necesidades del estudio que se pretendiese realizar.

El equipo de termogravimetría puede estar acoplado a un espectrómetro de masas (EM), mediante el cual se analizan los gases desprendidos durante el estudio termogravimétrico de los materiales. En el EM la muestra en estado gaseoso que llega del equipo termogravimétrico es ionizada por una corriente de electrones. Posteriormente son conducidos hacia dos rendijas en las que existe una diferencia de potencial muy alta que imprime a las partículas una aceleración que hace que alcancen una energía cinética suficiente para que se produzca su separación en relación con su relación masa/carga ( $m/z$ ), gracias a la presencia de un campo magnético que desvía a los iones más ligeros. Por tanto, son detectados los iones en función de una determinada relación  $m/z$  lo cual produce una señal eléctrica, que es procesada y convertida en un espectro de masas (Figura 3.1). Por lo tanto, este espectro nos informa de la naturaleza y cantidad de gases generados en la muestra, que ha sido sometida a un análisis termogravimétrico.



**Figura 3.1:** Fundamento del funcionamiento del espectrómetro de masas.

El espectrómetro de masas empleado fue un equipo ThermoStar GSD 301 T3, donde la temperatura alcanzada por el filamento fue de 150 °C y el potencial eléctrico de los detectores SEM (Secondary electron multiplier) y de emisión fue de 950 mV. Esta técnica fue utilizada para la caracterización del MOF, donde se siguieron relaciones carga/masa características de iones o especies como las del  $\text{SO}_3^-$  (80),  $\text{H}_2\text{O}$  (18), Benceno (78),  $\text{CO}_2$  (44),  $\text{H}_2\text{O}$  (18) o  $\text{NH}_3$  (17); para la caracterización de las zeolitas donde se siguieron las masas  $\text{H}_2\text{O}$  (18),  $\text{NH}_3$  (17); y para la caracterización de los carburos y fosfuros donde se siguieron las del  $\text{H}_2\text{O}$  (18),  $\text{NH}_3$  (17),  $\text{CH}_4$  (16),  $\text{CO}$  (28),  $\text{CO}_2$  (44) y el P (31).

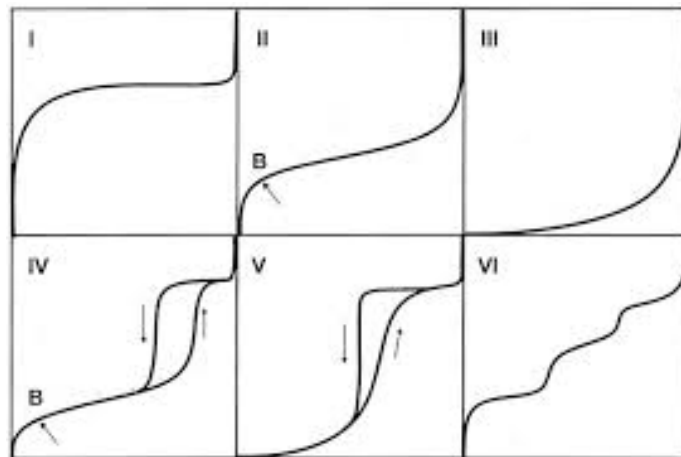
### **3.2.2. *Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno***

Esta técnica de caracterización se basa en la adsorción y la desorción de nitrógeno sobre la superficie de un material sólido. Es uno de los métodos más utilizados para caracterizar materiales sólidos porosos [11]. Permite determinar la superficie específica o área superficial de un material, que se define como el área expuesta por un sólido por unidad de masa ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), y conocer detalles de su textura porosa (volumen de poro, tamaño medio de poro, etc) a partir de las isotermas de adsorción.

Esta técnica consiste en: una muestra (adsorbente) que previamente ha sido sometida a vacío, con o sin calentamiento, con lo que se eliminan las impurezas adsorbidas que pueda haber en su superficie, se enfría hasta temperatura criogénica (77 K) y, una vez estabilizada dicha temperatura, se aplican una serie de pulsos con presiones crecientes (en volúmenes conocidos) del gas nitrógeno (adsorbato). Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción-desorción se cuantifica la cantidad adsorbida a la presión de equilibrio alcanzada. Seguidamente se introduce otro pulso y se opera de la misma manera. Al aumentar la presión van aumentando las moléculas de  $\text{N}_2$  adsorbidas en la superficie del sólido, lo cual hace que se vaya cubriendo la superficie incluso que se llenen los poros existentes en el material. En general en estas condiciones primero se forma una monocapa de moléculas de gas adsorbido, y posteriormente sucesivas capas hasta llegarse a la condensación del nitrógeno líquido a presiones cercana a 1 atmósfera. En cuanto a la desorción de las moléculas de gas desde la superficie, esta se produce al



disminuir la presión, haciendo vacíos parciales de volúmenes definidos del gas. A partir de esta técnica experimental se obtienen las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, las cuales representan la adsorción y posterior desorción de moléculas de nitrógeno sobre la superficie de un material, a distintas presiones relativas del gas ( $P/P_0$ ) y en condiciones de temperatura constantes. La IUPAC reconoce 6 tipos diferentes de isothermas de adsorción-desorción como puede verse en la Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Los 6 tipos de isothermas de adsorción de  $N_2$  según la IUPAC [11].

La isoterma de tipo I es característica de adsorciones físicas producidas a presiones relativamente bajas y está asociada a sólidos microporosos. La isoterma de tipo II se asocia a sólidos macroporosos o no porosos. En este tipo de isoterma de adsorción la monocapa se define por el punto B, destacado en la Figura 3.2. La isoterma de tipo III, que presenta forma convexa, es característica de una adsorción débil del adsorbato, es decir muy poca superficie expuesta y muy baja interacción con la superficie. La isoterma tipo IV presenta un ciclo de histéresis, al cerrar la rama de desorción, lo cual indica una condensación en los poros del material. Esto significa que los poros del material se han llenado con líquido condensado, y por tanto cuando se produce el posterior vaciado deben existir restricciones (bocas de acceso o de salida) en dichos poros. Esta isoterma es característica de los sólidos mesoporosos. La isoterma tipo V, al igual que la III es característica de adsorciones débiles, con la diferencia que presenta un ciclo de histéresis, que al igual que la isoterma tipo IV está referida a la

condensación de las moléculas de  $N_2$  y al llenado y vaciado de poros. La isoterma tipo VI es poco frecuente y está asociada a la adsorción capa a capa del adsorbato. Se da en sólidos con superficies no porosas y muy homogéneas [11,12].

La determinación del área superficial se lleva a cabo mediante la representación de la curva de adsorción de  $N_2$  a 77 K y la aplicación del método matemático de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [13], en el que se considera que el área de una molécula de  $N_2$  es de  $0,162 \text{ nm}^2$  [14]. Para calcular el tamaño y el volumen de poro se utiliza el método BJH a partir de la curva de desorción de  $N_2$  [15].

El equipo experimental que hemos usado para estas determinaciones fue un Micromeritics ASAP 2020. Se seleccionaron 100 – 150 mg de cada muestra que previamente se desgasificaron a 150 – 200 °C.

### **3.2.3. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>)**

El amoníaco es una molécula de carácter básico que puede ser quimisorbida por los centros ácidos de un catalizador, lo cual hace que sea ideal para la determinación de la acidez total de un catalizador. En esta técnica, la temperatura a la que el amoníaco es desorbido aporta información sobre la fortaleza del centro ácido.

Las medidas de acidez se realizaron utilizando un equipo Micromeritics Autochem II 2920 dotado de un detector de conductividad térmica (TCD). Durante la realización del experimento la muestra es expuesta a un flujo de amoníaco a una temperatura constante, 50-60 °C, durante un tiempo suficiente para que se sature con el adsorbato. Después, el amoníaco remanente (no adsorbido) es purgado con una corriente de gas inerte (como el He) a la misma temperatura. Una vez eliminado, se aumenta la temperatura para desorber el amoníaco que se ha fijado o quimisorbido en los centros ácidos del catalizador. El gas desprendido es analizado por un detector de conductividad. Esta técnica fue usada para medir la acidez de la A15, STA/HSAG100, ZS, NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del MOF sulfatado.

### 3.2.4. Espectroscopía de emisión por plasma-inductivo (ICP-OES)

La espectroscopía de emisión óptica por plasma-inductivo es una técnica que permite determinar y cuantificar la mayoría de los elementos químicos presentes en todo tipo de muestras [16]. Fundamentalmente, la técnica se basa en la combustión de las muestras a elevadas temperaturas (4000 K – 8000 K) y en atmósfera de oxígeno para convertir elementos químicos como el C, N, H, S u O, en gases simples ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ).

El procedimiento para llevar a cabo la detección se basa en hacer pasar una muestra en forma de aerosol (diluida en una corriente de argón) a través de una antorcha de plasma acoplado inductivamente por radiofrecuencia. En el plasma, debido a las elevadas temperaturas que se generan (4000 K – 8000 K), los analitos son atomizados e ionizados, obteniendo sus estados energéticos más elevados. Cuando cesa la energía, las partículas excitadas se relejan a estados energéticos inferiores, cediendo el exceso de energía en forma de fotones y, por tanto, emiten una radiación con una longitud de onda característica del elemento en cuestión (Figura 3.3). A su vez la intensidad de los fotones emitidos se utiliza para determinar la concentración de los elementos presentes en la muestra. Tanto la intensidad como la longitud de onda de la radiación son detectadas por el espectrómetro de masas.

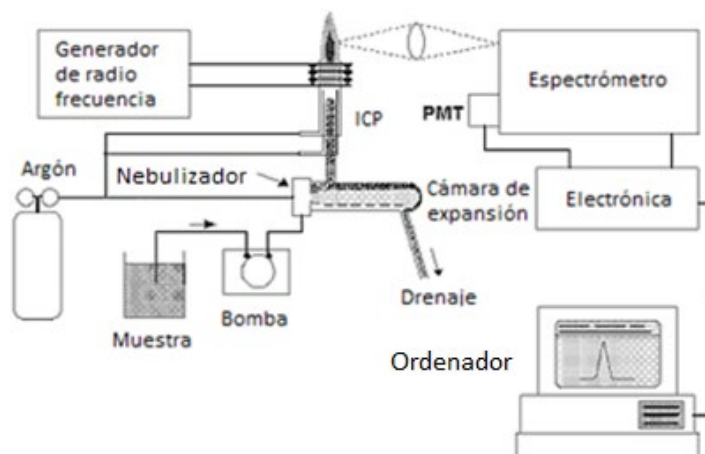


Figura 3.3: Esquema del equipo de ICP.

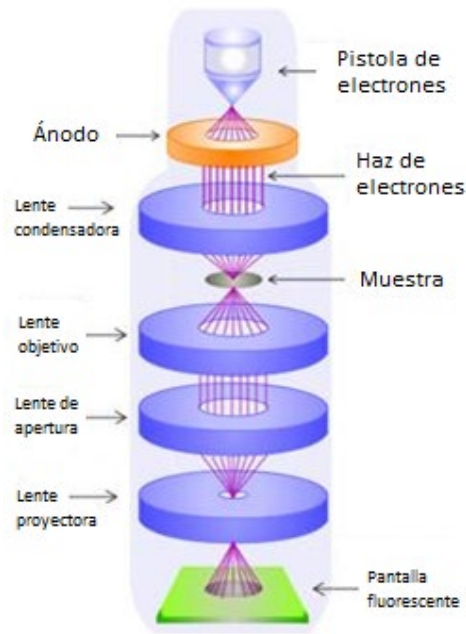
Esta técnica trabaja con muestras en estado líquido, por lo que cuando la muestra es sólida es necesaria una digestión para disolverla, que se realiza mediante la utilización de medios ácidos y altas temperaturas y presiones. En este caso para llevar a cabo la digestión, en primer lugar, unos 25 mg de muestra se disolvieron en 2ml HNO<sub>3</sub>, 1ml HCl, 2ml HF y 2ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Tras este paso, se tratan en un horno microondas a una potencia de 1200w, 240 °C y 40-50 bar (dependiendo de la muestra).

Para llevar a cabo los análisis se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer ICP-OES Optima 3300DV, con el objetivo de comprobar la concentración de elementos químicos en las zeolitas usadas en esta Tesis Doctoral.

### **3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica usada para el estudio estructural y químico de un material, ya que aporta información sobre la estructura, distribución de tamaños de partícula, e incluso la composición química del sólido [17]. A diferencia del microscopio óptico, donde utiliza la luz visible para generar una imagen, en el microscopio electrónico se usa un haz de electrones como fuente de radiación, cuya longitud de onda es mucho menor y puede mostrar imágenes del material ampliadas hasta 1 millón de veces, en el orden que va de los micrómetros a los nanómetros.

Esta técnica se basa en la emisión de un haz de electrones, por un filamento de wolframio o LaB<sub>6</sub>, que son acelerados por un ánodo al pasar a través de una gran diferencia de potencial. Gracias a la presencia de un conjunto de lentes electromagnéticas, el haz puede ser enfocado sobre la muestra, para que se produzca una interacción de los electrones con el material y así formar una imagen de la sección atravesada sobre una pantalla fluorescente (Figura 3.4). Para que los electrones no choquen o sean desviados por las moléculas presentes en el aire, la técnica debe de llevarse a cabo a alto vacío.



**Figura 3.4:** Ilustración del microscopio electrónico de transmisión.

Si el haz se proyecta paralelo sobre la muestra, hablaremos de microscopía electrónica de transmisión (TEM), en cambio, si el haz converge en un punto del orden de 1 nm y posteriormente se produce el barrido de la muestra, hablaremos de microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM). En el caso de la TEM los electrones usados para generar una imagen del material son los electrones transmitidos, que no han sufrido interacción con la materia. En el caso de la STEM los electrones dispersados, como consecuencia del choque con los átomos de la muestra, son los usados para generar la imagen del material.

Además, el microscopio electrónico puede llevar integrado un espectrómetro de energías dispersivas de rayos X (*Electron-Dispersive X-Ray*, EDX). Esta técnica es capaz de detectar y analizar los rayos X específicos de un elemento químico cuando, como consecuencia de la interacción del haz de electrones emitido por el microscopio con la materia, algunos de los electrones del sólido son excitados, lo cual hace que pase a un estado energético superior. La posterior relajación del electrón producirá esta emisión de energía, que es la que detecta el EDX. Así podemos obtener información de la composición química elemental de la muestra e incluso hacer mapas de composición cuando se acopla la técnica STEM con EDX.

Esta técnica se usó para recoger micrografías TEM de los cristales UiO-66 sintetizados que fueron conseguidas gracias a un microscopio electrónico JEOL 2100 F operando a 200 kV. Para llevar a cabo el análisis las muestras deben de ser morturadas hasta dejar la muestra en un fino polvo que después será suspendido en etanol aplicando ultrasonidos. Una gota de la suspensión fue emplazada en una rejilla de cobre recubierta de carbono (Lacey carbon, 200 mesh, Aname) para ser cargada en el microscopio para que sea desgasificada y analizada.

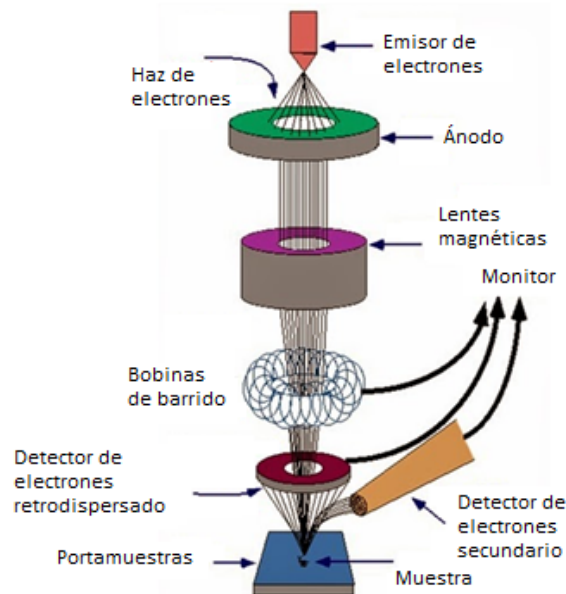
Para calcular la distribución y el tamaño medio de las nanopartículas presentes en la estructura del catalizador MOF se realiza un conteo de partículas y se aplica la ecuación:  $d_{TEM} = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$ , donde  $n_i$  es el número de partículas de tamaño  $d_i$ .

### **3.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es muy útil para estudiar la morfología de las nanopartículas presentes en una muestra. Esta técnica consiste en, a través de un microscopio electrónico, hacer incidir un haz delgado de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de KeV, sobre una muestra gruesa, opaca al haz de electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido completo de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. La interacción del haz de electrones con la muestra genera dos emisiones de energía fundamentales, las producidas por los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los electrones secundarios presentan una baja energía (decenas de eV) y su emisión se origina como consecuencia de la colisión del haz de electrones con los átomos presentes en la superficie de la muestra. Sin embargo, los electrones retrodispersados, son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados [18]. La intensidad de estas emisiones cambia al barrer la superficie de la muestra debido a la variación del ángulo de incidencia, lo cual proporciona información sobre la conformación topográfica de la muestra.

En esta técnica, al igual que en TEM, el haz de electrones es producido por un cañón de electrones y los electrones son acelerados por el ánodo. Posteriormente el haz

pasa por unas lentes magnéticas que disminuyen el diámetro del haz hasta los 2-10 nm y llega a una lente magnética que enfoca el haz sobre la muestra (Figura 3.5). La irradiación de la muestra produce una emisión de electrones que es recogida por el detector y transformada en una imagen de la muestra a analizar. Gracias a la profundidad de campo alcanzada se pueden obtener imágenes tridimensionales.



**Figura 3.5:** Descripción del procedimiento de la técnica SEM.

De nuevo hay que apuntar que como ocurre con la técnica TEM, el microscopio electrónico de barrido puede ser acoplado a un EDX con el fin de realizar análisis químicos de los elementos existentes en el sólido. Este recurso es útil para detectar compuestos superficiales difíciles de estudiar por otras técnicas, como la difracción de rayos X.

Es importante señalar que las muestras analizadas por SEM deben de ser conductoras de los electrones, para evitar que se carguen, lo cual hace que sea una técnica eficaz para el estudio de materiales de carbón. En caso de no ser conductor, el material se recubre con una película metálica (generalmente Au) o de carbono, para evitar que se cargue al ser bombardeada.

El equipo usado fue un microscopio electrónico de barrido Hitachi modelo TM-1000 con un detector de electrones retrodispersados integrado, operando a 15 kV, que examinó la estructura del MOF. El microanálisis elemental fue llevado a cabo por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X acoplada al SEM.

### **3.2.7. Difracción de rayos X (XRD)**

La difracción por rayos X es una de las técnicas más antiguas empleadas en química para la caracterización estructural de compuestos cristalinos. Esta técnica está basada en el uso de una radiación monocromática de onda corta, producida por el frenado de electrones de elevada energía o por las transiciones electrónicas de los electrones que se encuentran en los orbitales internos de un átomo. Las aplicaciones más importantes son la identificación de fases cristalinas (empleando la ley de Bragg) y la estimación del tamaño medio de los cristalitas (mediante la fórmula de Scherrer) [19].

Cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra sólida da lugar, como consecuencia del ordenamiento de los planos cristalinos espaciados regularmente en dicha muestra, a un patrón de líneas de difracción específico [19]. Cada línea corresponde a un espaciado entre planos concretos y específicos del material. Mediante la ecuación de Bragg ( $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ ), y conociendo el ángulo de incidencia de la radiación y la longitud de onda de la misma, así como  $n$  (que siempre es un número entero y se refiere al orden de difracción), podemos determinar el espaciado entre planos  $d_{hkl}$ . Si representamos la intensidad de la radiación frente al ángulo de incidencia ( $2\theta$ ) obtenemos un difractograma, el cual es característico de cada material cristalino. Las fases cristalinas pueden ser contrastadas con bases de datos de difracción de rayos-X, como la del JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1971).

Por otra parte, mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.1) se puede estimar el tamaño medio de las partículas de un material cristalino:



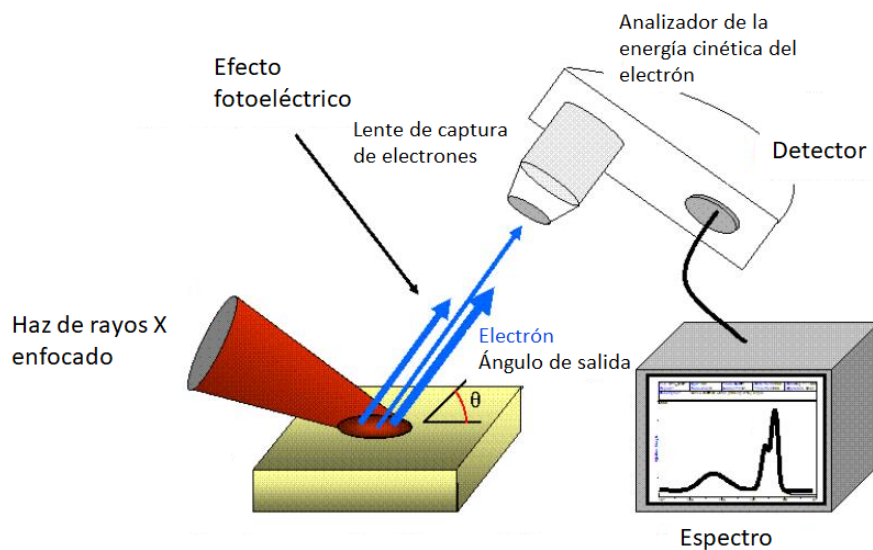
$$d_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde  $d_{RX}$  se refiere al diámetro medio de la partícula,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $\theta$  es el ángulo del pico de difracción,  $K$  es una constante de proporcionalidad que depende de la forma de la partícula y  $\beta$  es la anchura del pico de difracción corregida como consecuencia de los efectos de ensanchamiento producidos por el equipo instrumental, por la ecuación  $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ , donde  $B$  es la anchura a altura mitad del pico de difracción de la muestra y  $b$  el ensanchamiento instrumental [20].

El equipo empleado en este estudio fue un difractómetro de rayos X Polycrystal X'Pert Pro PANalytical, equipado con un monocromador de grafito, utilizando una radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Para llevar a cabo el experimento, se situó una pequeña cantidad de muestra, previamente molturada, en el portamuestras del equipo. El voltaje del tubo y la corriente se ajustaron a 45 kV y 40 mA, respectivamente. Se trabajó en un intervalo de  $2\theta$  entre  $4^\circ$  y  $90^\circ$  y con una velocidad de barrido de  $0.04^\circ$  por segundo. Esta técnica fue usada para caracterizar las muestras de MOF y de zeolitas estudiadas.

### **3.2.8. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)**

El fundamento de esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico de Einstein, que explica que cuando se irradia sobre una muestra un haz de rayos X monocromáticos, con un energía mayor que la que hace que un electrón permanezca en su nivel energético, se produce una emisión de electrones (Figura 3.6) con una energía cinética dada por la ecuación:  $E_c = hv - BE - \phi_s$ , donde  $hv$  es la energía del electrón incidente (normalmente Mg K $\alpha$  = 1253,6 eV o Al K $\alpha$  = 1486,6 eV),  $BE$  la energía de enlace del electrón desprendido y  $\phi_s$  la función de trabajo del espectrómetro. La técnica de XPS fundamentalmente aporta información sobre las capas atómicas más superficiales de un material, proporcionando un análisis elemental de la superficie. Con ella se detectan todos los elementos químicos presentes, excepto H y He.



**Figura 3.6:** Descripción de la técnica XPS.

En un espectro de XPS se representa el número de electrones detectados en función de su energía. Cada elemento tiene unos picos característicos que están relacionados con su energía de ligadura, BE, lo que permite identificar los átomos presentes en la superficie del material. El número de electrones detectados en cada pico es proporcional a la cantidad de elemento existente en el área irradiada. El hecho de que el análisis realizado por esta técnica sea superficial se debe a que la radiación que produce el instrumento penetra en el material sólido entre 1-10  $\mu\text{m}$ , y el recorrido libre de los fotoelectrones antes de sufrir una colisión inelástica con los átomos del sólido está comprendido entre 0,4-4 nm, lo que conduce a una pérdida de energía suficiente para que los fotoelectrones no puedan abandonar la muestra [21]. Con esta técnica también es posible obtener información del entorno químico-molecular (grado de oxidación, los orbitales moleculares analizados, la presencia de átomos enlazantes, etc.).

Esta técnica se realizó en un equipo Multitechnique Specs module para caracterizar las muestras de MOF estudiadas. Para llevar a cabo el experimento la muestra debe pastillarse, para que quede lo más homogénea posible, la superficie debe ser plana y se deben prevenir pérdidas de muestra como consecuencia del alto vacío aplicado por el equipo. La pastilla se coloca en el portamuestras y se introduce en la

cámara de pretratamiento para ser deshidratada en vacío a 100 °C durante 15 minutos. Para realizar los análisis se empleó una radiación Mg K $\alpha$ , con una energía de paso de 30 eV, operando el ánodo a 200 W. El cambio de las energías de ligadura (BE) debido a las cargas superficiales se minimizó gracias a que el instrumento trabajó con una pistola de flujo de electrones para compensar las cargas.

Esta técnica permite analizar los átomos presentes en la superficie de forma semicuantitativa, a partir de las áreas de los picos e identificar el estado de oxidación de los elementos a partir de las posiciones exactas, separaciones y perfiles de los picos. Para ello, las áreas de los picos fotoeléctricos fueron integradas, después de suavizar el espectro (buena relación señal/ruido), y de restar la línea base (de tipo Shirley) y de ajustar los picos mediante funciones Gaussiana:Lorentzianas (70:30). El pico del C 1s a 284,6 eV fue tomado como referencia interna. En el caso de los catalizadores MOF, la señal de Zr 3d fue determinada considerando 2,4 eV la separación entre los niveles Zr 3d<sub>3/2</sub> y Zr 3d<sub>5/2</sub> con una relación de intensidad de 2:3, respectivamente. El procesamiento de los datos y la deconvolución de los picos fue realizada usando el programa Casa XPS.

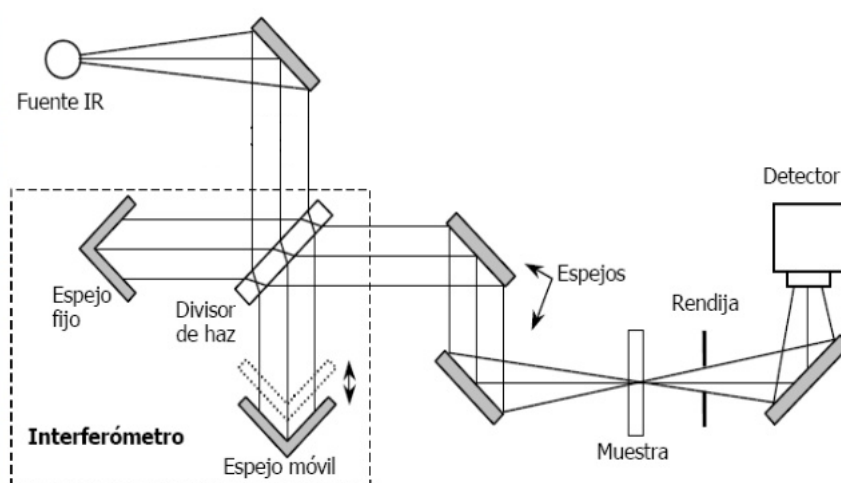
### ***3.2.9. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)***

En esta Tesis doctoral se han elegido las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) para identificar los grupos funcionales presentes en la estructura del MOF que se ha usado como catalizador.

Por un lado, la espectroscopía infrarroja (IR) estudia la radiación electromagnética absorbida cuando esta interacciona con la materia en las regiones del espectro electromagnético comprendidas entre las longitudes de onda 14000 y 10 cm<sup>-1</sup>. El espectro infrarrojo puede dividirse en tres regiones, el infrarrojo cercano, medio y lejano. En este caso, se ha estudiado la región del infrarrojo medio, con longitudes de onda comprendidas entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>, ya que en esta región del espectro se detectan las transiciones energéticas originadas por las vibraciones producidas en los

enlaces presentes en la molécula. El espectro originado a partir de estas vibraciones es una característica exclusiva de cada especie química. Este espectro se obtiene de la representación de la intensidad de radiación en función de la frecuencia.

El espectrómetro infrarrojo está compuesto por una fuente de radiación, un sistema de selección de longitudes de onda y un detector. En un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) la radiación choca contra un divisor que escinde el haz de luz en dos partes. Estos dos haces son reflejados por dos espejos, uno que es móvil (espejo 1) y está situado frente a la trayectoria del haz de radiación original y el otro que está fijo (espejo 2) y se encuentra en posición perpendicular respecto al espejo 1. Al reflejarse vuelven de nuevo al divisor interfiriendo ambos entre sí. En esta última trayectoria se dispone la muestra y, a continuación, el detector de infrarrojo (Figura 3.7). El método matemático de la transformada de Fourier transforma los datos sin procesar en el espectro de infrarrojo de la muestra.



**Figura 3.7:** Descripción del fundamento del equipo FTIR.

Esta técnica fue realizada en una unidad Thermo Nicolet Nexus 670 equipada con un detector DTGS (sulfato de triglicina deuterado). Se trabajó en el IR medio ( $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional-vibratoria asociada. Cada análisis registró 60 scans y los espectros fueron gravados con una frecuencia de  $0.2\text{ min}^{-1}$ . Para la preparación de la muestra en este estudio, se mezcló

homogéneamente en mortero de ágata unos 30 mg del MOF (previamente secados en estufa a 100 °C toda la noche) con 100 mg de KBr (compuesto que no es detectado en el infrarrojo) y a partir de esta mezcla se prepararon pastillas que fueron compactadas con una prensa hidráulica. Para formar la pastilla en la prensa se aplicaron unas 2 TON durante 30 s. Las muestras compactadas se colocaron en el objetivo del haz infrarrojo para su análisis por transmisión en el equipo FTIR. El análisis se hizo en atmosfera ambiental y a temperatura ambiente.

Por otro lado, la espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) estudia la radiación electromagnética absorbida cuando esta interacciona con la materia en rangos de longitud de onda del espectro electromagnético comprendidos entre 200-800 nm [22]. En este caso la radiación absorbida provoca transiciones electrónicas en las que el electrón es promovido desde su estado fundamental a un estado electrónico excitado.

La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra, como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión. Este fenómeno tiene lugar cuando la superficie de un material absorbe débilmente la radiación incidente en el rango de longitudes de onda del espectro UV-Vis. Para medirlo se usa un instrumento llamado esfera integradora, que consiste en una esfera hueca recubierta en su interior de un material altamente reflectante, que envía la luz reflejada por la muestra al detector [23]. La intensidad de las bandas depende la capacidad de absorción de la muestra a una longitud de onda concreta. El espectro electromagnético obtenido muestra una serie de bandas que no tienen relación numérica directa con la absorbancia debido a las distorsiones espectrales debidas a que la longitud de onda efectiva de paso varía constantemente. Para corregir estos valores se aplica la función matemática de Kubelka-Munk, que permite la extrapolación de los valores de reflectancia difusa a valores de absorbancia. El espectro se obtiene de la representación de la reflectancia (en porcentaje) frente a la longitud de onda, tomando como referencia una muestra que refleje el total de la radiación en el rango de longitudes de onda de esta técnica (generalmente es usado el BaSO<sub>4</sub>).

Las medidas en el espectro ultravioleta-visible (UV-Vis) fueron realizadas en un espectrómetro Varian Cary 5000 UV/VIS con un accesorio esférico de reflectancia difusa de 110 mm de diámetro. Es un equipo de doble haz compuesto por un detector tipo fotomultiplicador (PMT), un doble obturador sincronizado electrónicamente y un doble sistema dispersivo con rejillas de difracción holográfica. Los análisis fueron llevados a cabo entre 200-900 nm con una velocidad de barrido de 200 nm/min.

### **3.3. Ensayos catalíticos**

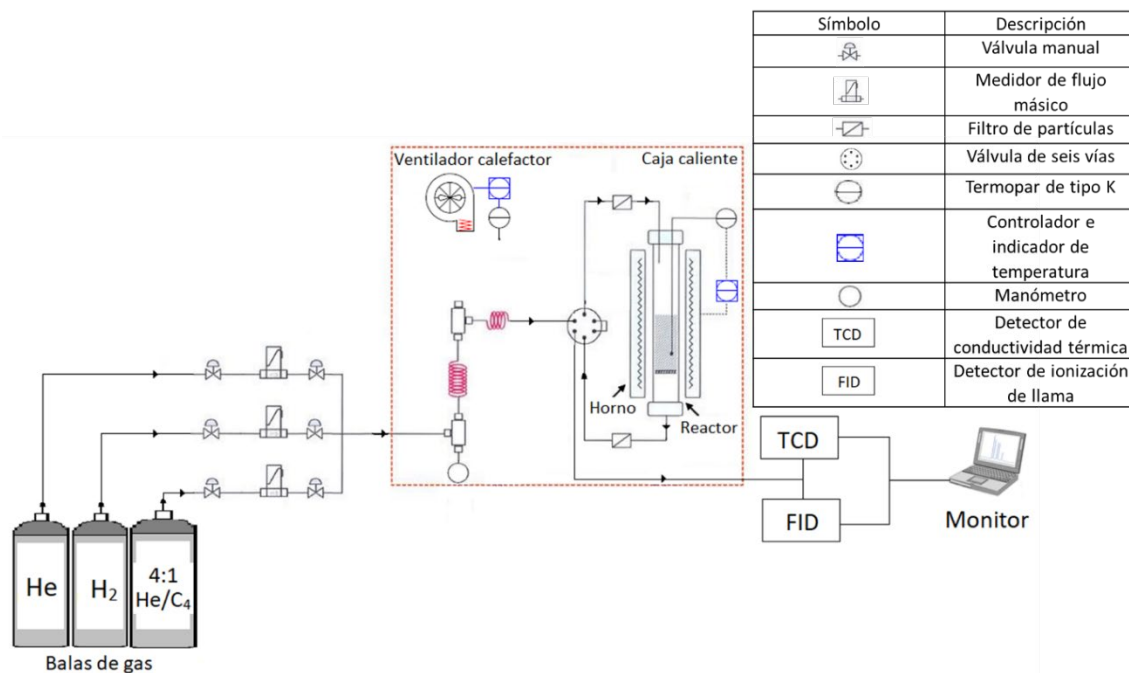
En la presente Tesis Doctoral, las reacciones de dimerización del isobuteno y el 1-buteno fueron llevadas a cabo en un reactor de lecho fijo con un flujo continuo de gas. La alimentación de cada uno de estos reactivos se llevó a cabo con una mezcla de buteno diluido en el gas portador, en este caso helio (He), con una relación 1:4 de buteno/He (98%, Air Liquid).

#### **3.3.1. Descripción del sistema experimental**

Se usó un equipo de reacción automatizado Microactivity de PID Eng&Tech, que permite la regulación de diferentes parámetros de reacción como el caudal, la temperatura, la presión y el tiempo. En la Figura 3.8 se muestra un esquema de este sistema experimental. Consta de un reactor de lecho fijo que consiste en un tubo de vidrio pyrex de 50 cm de longitud y 9 mm de diámetro, en cuyo interior tiene una placa porosa de alúmina sobre la que se empaqueta el lecho de catalizador, que impide el paso del catalizador y permite el flujo de reactivos. Los catalizadores empleados en ambas reacciones fueron pastillados y tamizados con un tamaño de grano de 0,25-0,5 mm. Las partículas de catalizador se posicionaron entre dos frentes de carburo de silicio (SiC) hasta que el lecho catalítico alcanzara una longitud de 45 mm. Para que el lecho quedara compactado y sostenido en el centro, así como para evitar la dispersión del lecho al entrar en contacto con el flujo de gas, se colocaron dos tapones de lana de vidrio en ambos extremos. Este reactor está situado en el interior de un horno eléctrico cilíndrico vertical de 40 mm de diámetro interno. En su interior se introduce un termopar

de tipo K, de forma que quede ubicado en el centro del lecho catalítico. Todo este conjunto se sitúa en el interior de una caja caliente que permite mantener la temperatura del sistema, con el objetivo de evitar una posible condensación de reactivos y productos. Por este mismo motivo, las líneas por las que fluyen los productos de reacción se encuentran calefactadas a 140 °C. La alimentación del reactor tiene lugar por la parte superior del mismo en flujo descendente, atravesando el lecho catalítico y saliendo por la parte inferior del tubo reactor. En la entrada del reactor hay una válvula de seis vías que regula el paso del gas, de forma que el flujo de reactivos pase por el interior del reactor, produciéndose la reacción, o no pase por el interior del reactor (bypass). Los caudales de gases son regulados por un controlador de flujo másico (MFC Bronkhorst High-tech B.V.). La presión del sistema es medida gracias a un manómetro (Bronkhorst High-tech B.V.). En esta Tesis Doctoral, los experimentos fueron llevados a cabo a presión atmosférica y bajo un flujo de 8 mL/min (buteno/He (1:4)). En función de la reacción y del catalizador empleado, se seleccionaron diferentes temperaturas de reacción, de lo cual se hablará en el apartado de resultados y discusión.

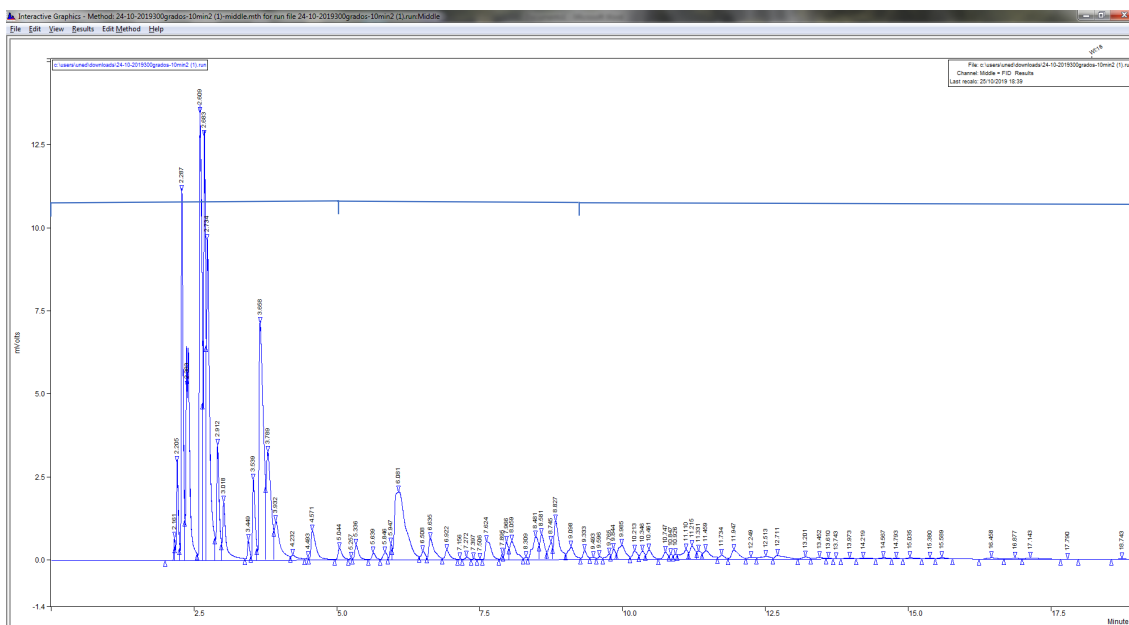
El flujo de gas de salida del reactor se dirige a través de una tubería de acero inoxidable, que se encuentra calefactada, a un cromatógrafo de gases que analizara este gas periódicamente. Para ello se utilizó un cromatógrafo de gases del modelo Varian CP-3800 con una columna capilar Supelco alumina sulfate PLOT (30 m x 0,53 mm/10 µm), usando He como gas portador. Este cromatógrafo presenta dos tipos de detectores: un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización de llama (FID). No obstante, se trabajó únicamente con el detector FID para la detección de los productos de reacción, debido a su mayor sensibilidad.



**Figura 3.8:** Esquema del sistema experimental.

El análisis de los productos se realizó con el siguiente programa de temperatura: se comenzó a 120 °C y esta temperatura se mantuvo durante 5 minutos. Durante este transcurso de tiempo pueden detectarse los productos  $C_3^-$  y  $C_4^-$ . Pasados los 5 minutos, se aplicó un programa de temperatura de 15 °C/min, tiempo durante el cual se detectan los compuestos  $C_5^-$ ,  $C_6^-$  y  $C_7^-$  hasta llegar a 180 °C, momento en el que empiezan a detectarse los compuestos  $C_8^-$ . Esta temperatura se mantuvo durante 10 minutos, para que todos los productos  $C_8^-$  fueran detectados. Tras la detección de los  $C_8^-$  se observan algunas señales más antes de terminar el análisis, que las hemos clasificado como  $C_{9+}^-$  (referidos estos últimos a los productos de PRM, de los que hemos hablado en el capítulo 1, apartado 1.3). En la siguiente Figura 3.9 puede verse como ejemplo uno de los cromatogramas obtenidos. La presencia de estos compuestos fue verificada por espectroscopía de masas.





**Figura 3.9:** Cromatograma de productos.

Los tiempos de retención de los reactivos (isobuteno o 1-buteno) y de algunos productos  $C_8^=$  (2,4,4-trimetilpent-1-eno y 2,4,4-trimetilpent-2-eno) se determinaron usando mezclas patrón. Gracias a esto pudimos clasificar por franjas la multitud de productos  $C_4^=$  y  $C_8^=$  obtenidos, y se determinó que estos salen entre los tiempos de retención, que pueden verse en la Tabla 3.4. Para determinar los tiempos de retención a los que se detectan el resto de los productos de reacción, se hicieron estimaciones, y se determinó que estos salen en las franjas de tiempo que también están expuestas en la Tabla 3.4.

Productos	Tiempo de retención (min)
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	2,2
Isobuteno y 1-buteno	2,5-2,7
C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	2,3-4,3
C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	4,3-5,9
C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	5,9-7,7
C <sub>7</sub> <sup>=</sup>	7,7-9,6
C <sub>8</sub> <sup>=</sup>	9,6-12
C <sub>9+</sub> <sup>=</sup>	12-19

**Tabla 3.4:** Tiempos de retención de cada franja de compuestos.

Los factores de respuesta (FR) de los reactivos se determinaron realizando una mezcla patrón de concentración conocida. El FR del resto de productos se calculó a partir del factor de respuesta relativo (FRR) al reactivo [24].

Mediante la normalización de las áreas de los compuestos a partir de sus factores de respuesta, se obtiene la composición en peso, la cual se transforma en composición molar dividiendo por el peso molecular de cada compuesto, como puede verse en la Ecuación 3.2.

$$\text{Área} \cdot FR = \% \text{ en peso}$$

$$\frac{\% \text{ en peso}}{\text{peso molecular}} = \text{moles de compuesto}$$

**Ecuación 3.2:** Cálculo de los moles de compuesto correspondientes a cada señal.

### 3.3.2. Expresión de resultados

Conocida la composición molar de productos y reactivos, los resultados de los experimentos se expresaron utilizando las siguientes definiciones:

En primer lugar, se calculó la conversión de buteno ( $X_{BUT}$ ), en %. En este caso la forma de calcular esta expresión es igual tanto para isobuteno como para 1-buteno. La ecuación es la siguiente:

$$X_{BUT} = \left( \frac{(mol_{BUT})^0 - (mol_{BUT})}{(mol_{BUT})^0} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde:

$(mol_{BUT})^0$  y  $(mol_{BUT})$  son el número de moles de buteno a la entrada y a la salida del reactor, respectivamente.

En el caso del isobuteno se detectaron tres productos principales: 2,4,4-trimetilpent-1-eno (TP1), 2,4,4-trimetilpent-2-eno (TP2) y otros productos  $C_8^-$ , que posiblemente sean isómeros de estos como por ejemplo 2,3,4-trimetilpent-1-eno, 2,3,4-trimetilpent-2-eno y 3,4,4-trimetilpent-2-eno [25]. En el caso del 1-buteno se detectaron 7 grupos de productos principales:  $C_3^-$ ,  $C_4^-$ ,  $C_5^-$ ,  $C_6^-$ ,  $C_7^-$ ,  $C_8^-$  y  $C_{9+}^-$ . Para el cálculo de la selectividad ( $S_i$ ), en %, de la reacción en cuanto a la producción de estos productos, se utilizó la siguiente ecuación:

$$S_i = \left( \frac{(m_i \cdot n_i)}{\sum (m_i \cdot n_i)} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Donde:

$i$  representa el producto del cual se quiere conocer su selectividad.

$m_i$  representa el número de moles estequiométricos mediante el cual se ajusta la reacción (3/4 en el caso de los  $C_3^-$ , 1 en el caso de  $C_4^-$ , 5/4 en el caso de  $C_5^-$ , 3/2 en el caso de  $C_6^-$ , 7/4 en el caso de los  $C_7^-$  y 2 en el caso de  $C_8^-$  y 9/4 en el caso de los  $C_{9+}^-$ ).

$n_i$  representa el número de moles obtenido de un producto.

La actividad del catalizador para la conversión de buteno ( $ACT_{BUT}$ ) referida a los moles de buteno convertidos por gramo de catalizador en un minuto, fue calculada mediante la siguiente expresión:

$$Act_{BUT} \left( \frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{min}} \right) = \frac{\left( \frac{X_{BUT} (\%)}{100} \cdot Q_{BUT} \left( \frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) \right)}{m_{CAT} (g)} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde:

$Q_{BUT}$  representa el caudal molar de buteno que alimenta al reactor por minuto y  $m_{CAT}$  la masa de catalizador puesta en reacción.

También se calculó el tiempo de contacto, en función de los gramos de reactivo por hora, puesto en contacto con cada gramo de catalizador. Esta medida se realizó a través de la expresión WHSV (Weight Hourly Space Velocity).

$$WHSV = \frac{\text{g de reactivo/h}}{\text{g de catalizador}} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

### 3.4. Bibliografía

- [1] E. Iglesia, S.L. Soled, G.M. Kramer, *J. Catal.* 144 (1993) 238–253.
- [2] L.A. Lozano, C.M. Iglesias, B.M.C. Faroldi, M.A. Ulla, J.M. Zamaro, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 1862–1873.
- [3] C. Paolucci, A.A. Parekh, I. Khurana, J.R. Di Iorio, H. Li, J.D. Albarracin Caballero, A.J. Shih, T. Anggara, W.N. Delgass, J.T. Miller, F.H. Ribeiro, R. Gounder, W.F. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 6028–6048.
- [4] M. Mhamdi, E. Marceau, S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, M. Che, Y. Ben Taarit, F. Villain, *Catal. Letters* 98 (2004) 135–140.
- [5] K. Hadjiivanov, H. Knözinger, M. Mihaylov, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2618–2624.
- [6] M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, *Langmuir* 18 (2002) 4376–4383.
- [7] A. Barbosa Santos, A. Barbosa Santos, M.G. Rodrigues Freire, J.M. Grau, *Mater. Sci. Forum* 727–728 (2012) 32–37.
- [8] Y. Ganjkanlou, E. Groppo, S. Bordiga, M.A. Volkova, G. Berlier, *Microporous Mesoporous Mater.* 229 (2016) 76–82.
- [9] P.J. Haines, *Thermal Methods of Analysis*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1995.
- [10] M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
- [11] N. García Bosch, *CATALIZADORES ÁCIDOS BASADOS EN POLIOXOMETALATOS APLICADOS EN TRANSFORMACIONES DE DERIVADOS DE LA BIOMASA*, 2019.
- [12] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2004.
- [13] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.

- [14] J.M. Martin Martinez, *Evaluación de Superficies de Carbones*, 1990.
- [15] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
- [16] J.A. Brown, F.W. Kunz, R.K. Belitz, *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (1991) 393–395.
- [17] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer US, Boston, MA, 2009.
- [18] F. Spanish, M. Faraldos, (2014).
- [19] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 1996.
- [20] A.L. Patterson, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982.
- [21] J.F. Moulder, in: *Physical Electronics (Ed.)*, *Handb. Adhes.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 1992, pp. 1–260.
- [22] H. Förster, *Mol. Sieves* 4 (2004) 337–426.
- [23] J. Coates, J. Duckworth, K. Snail, L. Hanssen, S. Mccall, E. Ciurczak, M. Stewart, S. White, A. Sprinysteen, *Applied Spectroscopy*, Elsevier, 1998.
- [24] W.A. Dietz, *J. Chromatogr. Sci.* 5 (1967) 68–71.
- [25] Y. Song, J.A. Wang, X. Zhou, M. Du, Y. Ge, J. Liu, Y. Ge, Y. Song, M. Du, X. Zhou, J.A. Wang, *Catal. Commun.* 119 (2019) 57–61.







## **Capítulo 4**

### **Resultados y Discusión**



## Contenido del capítulo

4.1. Estudio comparativo del rendimiento catalítico de materiales sólidos ácidos en la reacción de dimerización del isobuteno .....	105
4.1.1. Resultados de caracterización.....	105
4.1.2. Resultados catalíticos y discusión .....	110
4.1.3. Apéndice.....	119
4.2. Sulfatación directa de un MOF basado en zirconio para obtener catalizadores con una elevada acidez .....	121
4.2.1. Resultados de caracterización y discusión .....	121
4.2.2. Resultados catalíticos y discusión .....	132
4.2.3. Apéndice.....	135
4.3. Estudio sobre la reactividad del 1-buteno usando materiales basados en zeolitas ....	147
4.3.1. Resultados de caracterización.....	148
4.3.2. Resultados catalíticos y discusión .....	157
4.3.2.1. Rendimiento catalítico de las zeolitas comerciales H-ZSM-5, H-Beta, 13X y 5A	157
4.3.2.2. Rendimiento catalítico de las zeolitas intercambiadas con elementos metálicos de transición .....	161
4.4. Estudio sobre la reactividad del 1-buteno usando catalizadores basados fosfuros y carburos de elementos metálicos de transición .....	173
4.4.1. Resultados de caracterización.....	173
4.4.2. Conversión y selectividad inicial.....	178
4.4.3. Estabilidad de los catalizadores .....	182
4.4.4. Apéndice.....	187
4.5. Bibliografía .....	190



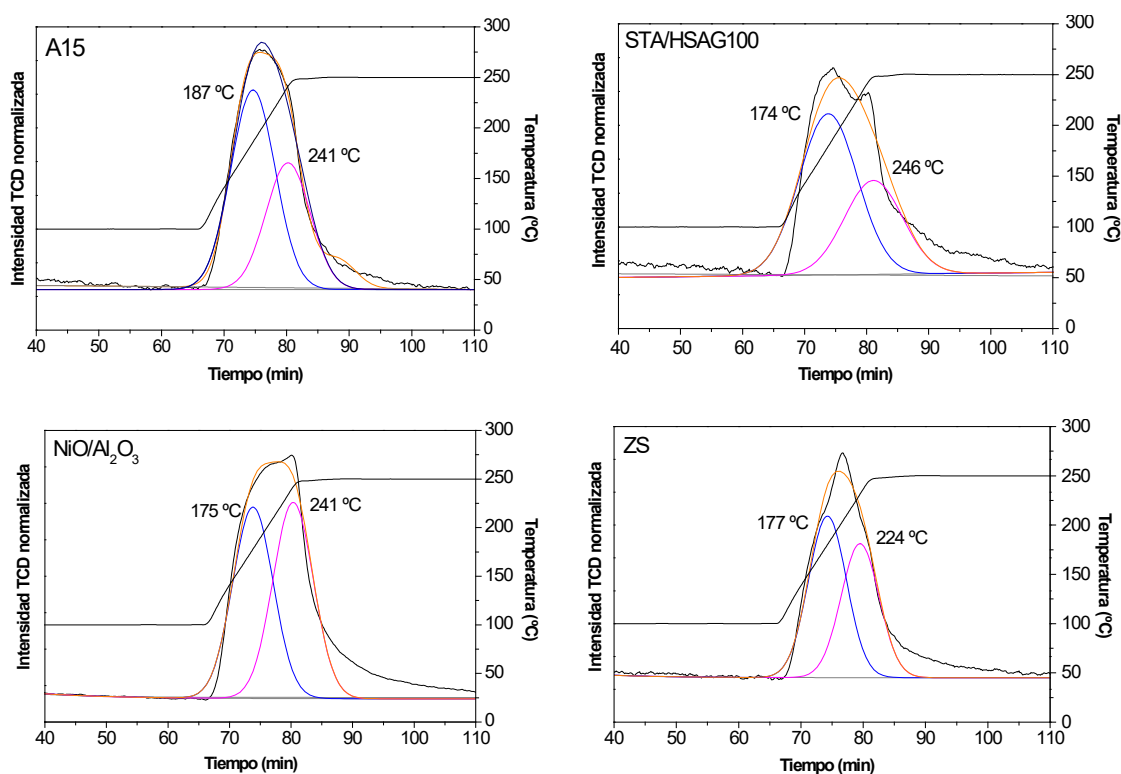
#### **4.1. Estudio comparativo del rendimiento catalítico de materiales sólidos ácidos en la reacción de dimerización del isobuteno**

En este apartado se va a estudiar la reacción catalítica de dimerización de isobuteno para producir isómeros de isoocteno con diferentes catalizadores sólidos ácidos: una resina de intercambio iónico (A15), un heteropoliácido soportado sobre un grafito de alta superficie (STA/HSAG100), zirconia sulfatada (ZS) y un óxido de níquel soportado sobre  $\gamma$ -alúmina ( $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

##### **4.1.1. Resultados de caracterización**

En primer lugar, se procedió a estudiar la fuerza ácida de la fase activa de la A15, el STA/HSAG100, la ZS y el  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , lo cual puede relacionarse con su rendimiento catalítico en la reacción de dimerización del isobuteno. Para ello se empleó la técnica que estudia la desorción del amoníaco a temperatura programada (TPD- $\text{NH}_3$ ), ya que el  $\text{NH}_3$  es una base fuerte que puede adsorberse tanto en los sitios ácidos de Brønsted como en los de Lewis, y la temperatura a la que el  $\text{NH}_3$  se desorbe puede estar relacionada con la fuerza de los sitios ácidos [1]. Dado que, la adsorción de  $\text{NH}_3$  se realizó a 50 °C y la desorción se extendió hasta 250 °C podemos ignorar el aporte de  $\text{NH}_3$  gaseoso o adsorbido, así como el de las especies presentes en la superficie del propio material y considerar exclusivamente las contribuciones atribuidas a sitios ácidos. Además, a estas temperaturas es poco probable que se produzca una reducción de la superficie del catalizador por acción del amoníaco y, por tanto, un cambio en las propiedades ácidas del material.

Los perfiles de desorción de amoníaco se muestran en la Figura 4.1.

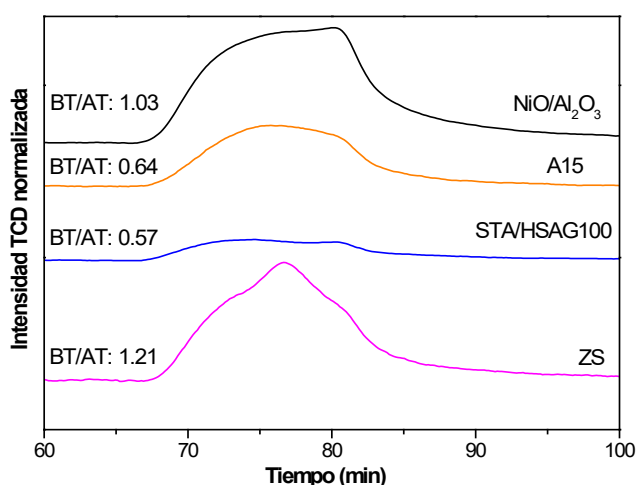


**Figura 4.1:** Perfiles de desorción a temperatura programada del amoniaco adsorbido y deconvolución después de la desorción del  $\text{NH}_3$  a  $250^\circ\text{C}$  en los catalizadores: (a) A15; (b) STA/HSAG100; (c)  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (d) ZS. Curva baja temperatura de color azul. Curva alta temperatura de color rosa.

En general, se puede observar en la Figura 4.1 que la desorción del amoniaco ocurre en un rango de temperaturas similar en todas las muestras, y que a altas temperaturas el máximo de temperatura se desplaza según el siguiente orden:  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZS} > \text{A15} > \text{STA}/\text{HSAG100}$ . Además, la intensidad del perfil de TPD del STA/HSAG100 es significativamente menor comparada con la de otras muestras. Este comportamiento era el esperado para el HSAG100, ya que se trata de un soporte gráfitico que no presenta sitios ácidos. Por tanto, la acidez de este catalizador la aporta el STA, que se encuentra en una proporción del 15%. Este dato confirma que el heteropoliácido conserva su acidez una vez se ha soportado en el grafito HSAG100. Además y, como ya se observó cuando este fue soportado en sílice [2], es posible que exista una interacción entre el STA y el grafito.

Para analizar los resultados, los perfiles de desorción del amoniaco adsorbido se ajustaron y representaron como dos picos simétricos, denominados como BT (baja temperatura), que mostró máximos de temperatura comprendidos entre 174–187 °C y AT (alta temperatura), que mostró máximos de temperatura comprendidos entre 224–246 °C. Estos picos representan la fuerza de los sitios ácidos del catalizador. La primera contribución se observa a una temperatura máxima bastante similar para todas las muestras (174-177 °C) excepto para la A15 que presenta el máximo a una temperatura más alta (187 °C). La segunda contribución se observa a la misma temperatura para NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y A15 (241 °C), mientras que se desplaza ligeramente a una temperatura más alta para STA/HSAG100 (246 °C) y una temperatura significativamente más baja para la muestra ZS (224 °C).

También se ha estimado para cada catalizador la relación que existe entre la curva de baja temperatura y la curva de alta temperatura (relación (BT/AT)), y se ha representado en la Figura 4.2. En los resultados puede verse que, aunque ZS presentó sitios ácidos más débiles en el rango AT (lo cual es evidente por tener la menor temperatura de desorción en este rango), su relación BT/AT es la más alta (1.21). Sin embargo, a pesar de que tanto A15 como STA/HSAG100 presentan sitios ácidos más fuertes que ZS, como evidencia su máximo de temperatura de desorción de NH<sub>3</sub>, mantienen relaciones BT/AT significativamente más bajas, es decir, 0.64 y 0.57, respectivamente.



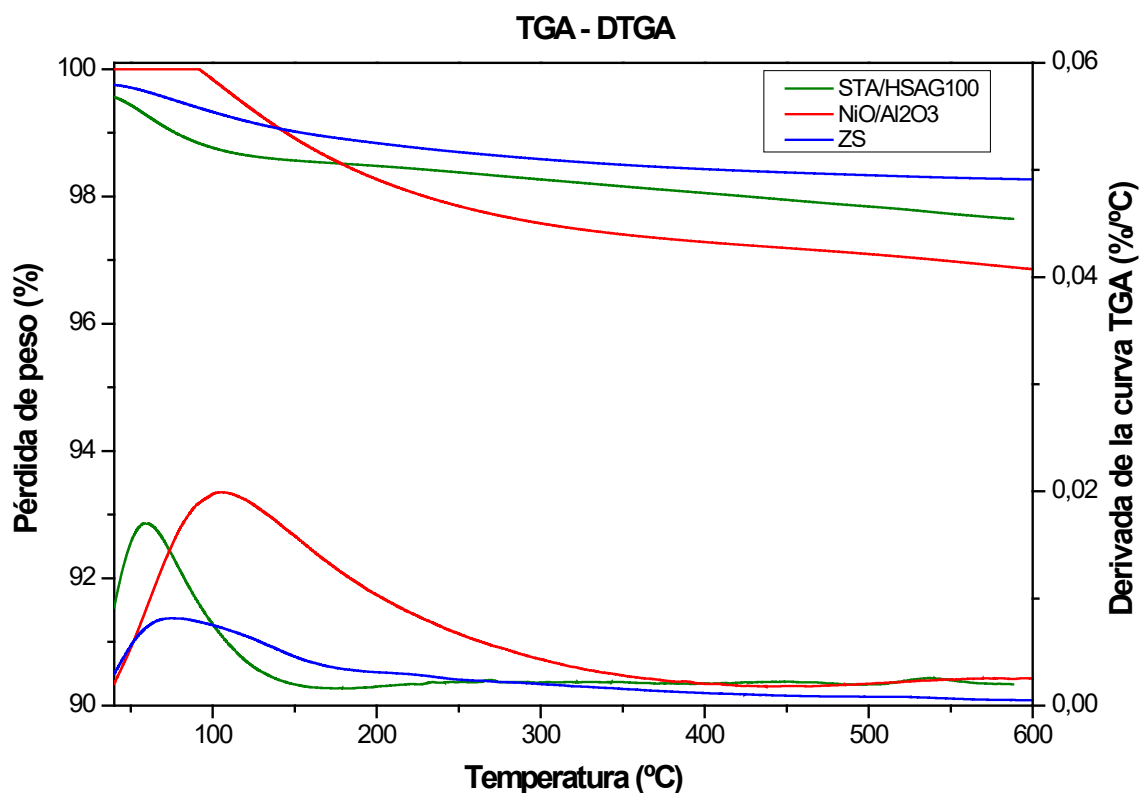
**Figura 4.2:** Relación BT/AT después de la adsorción de NH<sub>3</sub> a 250 °C sobre los catalizadores.

Los catalizadores estudiados presentan tanto sitios ácidos de Brønsted (principalmente grupos sulfónicos (-SO<sub>3</sub>H) y grupos hidroxilo (-OH) que presentan un protón ácido), como sitios ácidos de Lewis, en forma de cationes metálicos (Al<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ni<sup>δ+</sup>). Como ya hemos dicho, los picos BT y AT están relacionados con la desorción del amoniaco de estos sitios ácidos, y la diferencia de temperatura entre estos picos BT y AT está relacionada con la fuerza ácida que muestran estos sitios activos en estos materiales. La ZS y el STA/HSAG100 presentan grupos hidroxilo superficiales que presentan protones ácidos y que podrían ser los responsables de la acidez remarcada por el primer pico de desorción. La mayor temperatura alcanzada por el pico BT se observó en la A15 y puede deberse a la contribución del protón presente en el grupo sulfónico. La segunda contribución también puede deberse a la desorción de los grupos -OH junto con la desorción de los sitios ácidos de Lewis, por ejemplo, Al<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup> y Ni<sup>δ+</sup>, como ya fue observado previamente [3,4]. También ha sido reportado que la contribución derivada del sitio ácido de Brønsted presente en los grupos sulfónicos de la A15 o en el grupo hidroxilo de la ZS, ocurre a altas temperaturas [5].

Por último, es necesario puntualizar que los resultados obtenidos son semicuantitativos y puede que no exista linealidad entre estos y los resultados catalíticos obtenidos, los cuales serán descritos más adelante.

Por otro lado, mediante análisis termogravimétrico (TGA) se estudió la resistencia de los materiales a la descomposición química cuando se les aplica un tratamiento térmico que alcanza los 600 °C en una atmosfera inerte de helio. En la Figura 4.3 se representan las curvas TGA y DTG y se resume la pérdida de peso que sufren los catalizadores estudiados, que está asociada a la pérdida de agua adsorbida físicamente a la estructura del catalizador. El TGA de A15 ha sido ampliamente reportado [6,7] y se ha descrito que este material sufre una importante descomposición a temperaturas cercanas a los 200 °C, que supone el 41,3% de su peso (Tabla 4.1).





**Figura 4.3:** Representación del % en pérdida de peso de las muestras STA/HSAG100, NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZS y de la derivada de la curva DTGA.

En la Tabla 4.1 está recogida la pérdida de peso que sufre cada catalizador en función de los resultados obtenidos por TGA.

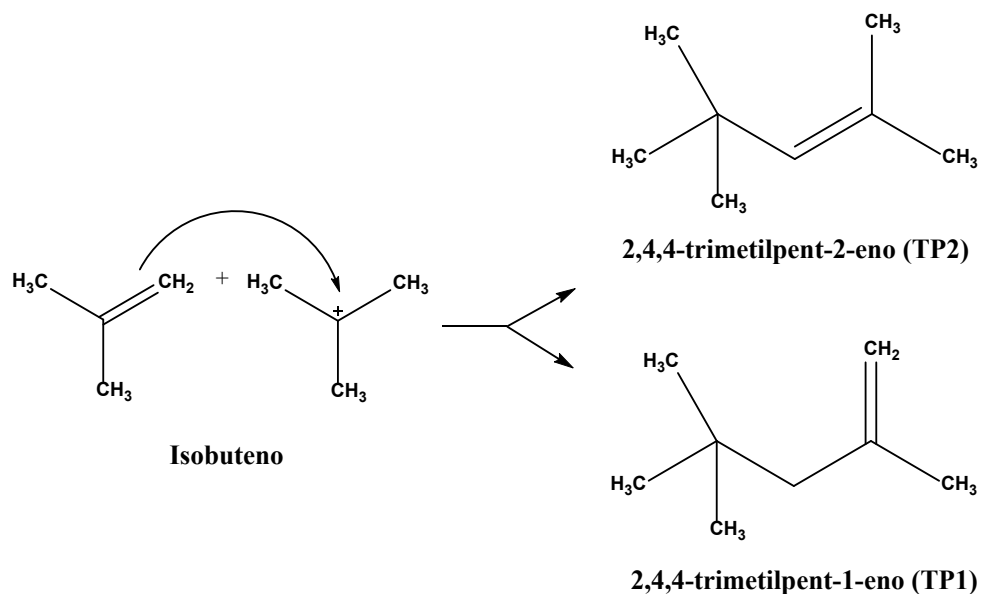
Catalizadores	Pérdida de peso (%)
A15	41,3
STA/HSAG100	2,4
ZS	1,7
NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2

**Tabla 4.1:** Pérdida de peso total determinada gravimétricamente a 600 °C.

A la vista de los resultados recogidos gracias a esta técnica, se puede concluir que todos los catalizadores, excepto la A15, son estables a la descomposición hasta temperaturas de 600 °C. Además, antes del comienzo de la reacción, todos los catalizadores fueron pretratados a 180 °C durante 2 horas. Por lo tanto, se asume que en todos los casos las especies de agua se desorbieron del catalizador.

#### 4.1.2. Resultados catalíticos y discusión

Conviene recordar brevemente que el principal desafío de la reacción de dimerización de isobuteno está relacionado con la obtención de una alta selectividad hacia la producción de olefinas  $C_8^-$  (Esquema 4.1), inhibiendo la polimerización y, por tanto, la formación de productos olefínicos más pesados ( $C_{12}^-$  y  $C_{16}^-$ ), hecho que al mismo tiempo hace que aumente el tiempo de vida útil del catalizador.



**Esquema 4.1:** Dimerización del isobuteno.

En primer lugar, se determinó la temperatura a la que se iba a estudiar la reacción. Para ello se decidió empezar a trabajar por temperaturas de reacción bajas, de entre 50-100 °C, para evitar la acusada desactivación que sufre la A15 por encima de

100 °C, como se puede ver en el Apéndice 4.1.3: Figura A1. Sin embargo, a estas bajas temperaturas el resto de los catalizadores estudiados resultaron ser prácticamente inactivos. Por ello, se subió la temperatura de reacción hasta 180 °C, tomando como referencia el estudio de Malaika et al. [8] en el que se estudió el rendimiento de la A15 en la dimerización del isobuteno a dicha temperatura, a la cual la producción de olefinas  $C_8^-$  en esta reacción fue maximizada. También se realizaron ensayos con los soportes (HSAG100 y  $Al_2O_3$ ) y el heteropoliácido STA puro en un intervalo de temperaturas de entre 50 y 180 °C y superiores, de hasta 300 °C, y se comprobó su inactividad en esta reacción. Tampoco fueron observados fenómenos de transferencia de masa externa ni de difusión, por lo tanto, estos factores no son limitantes de la reacción.

Una vez seleccionada las condiciones de reacción se procedió a realizar los ensayos de las reacciones catalíticas cuyos resultados se detallan a continuación.

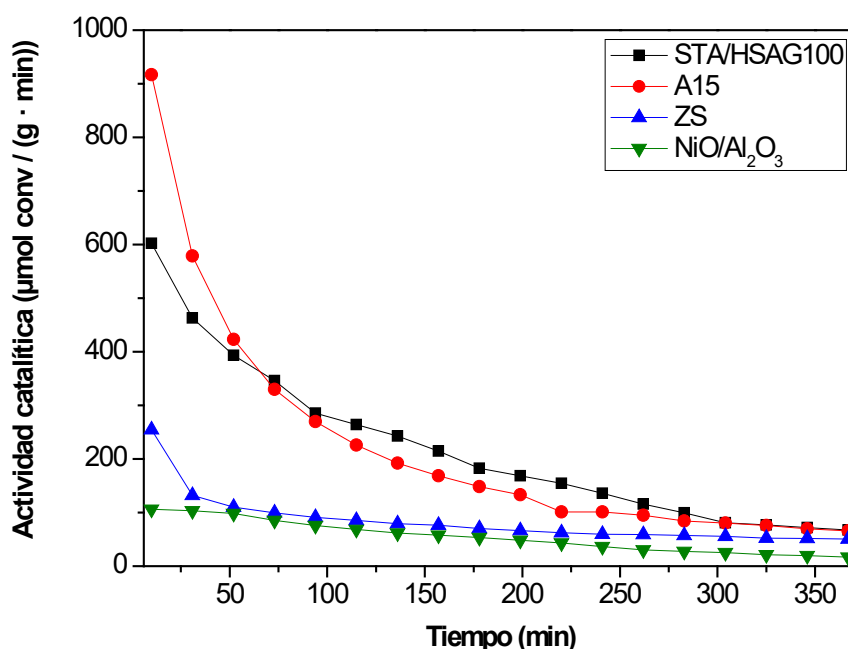
En la Tabla 4.2 se muestran los valores de conversión de cada uno de los catalizadores al inicio de la reacción (0 min), a los 100 minutos y a los 300 minutos.

Catalizador	Conv <sub>0</sub>	Conv <sub>100</sub>	Conv <sub>300</sub>
A15	49	14	5
STA/HSAG100	36	17	5
ZS	17	6	4
NiO/ $Al_2O_3$	7	5	2

**Tabla 4.2:** Valores de conversión de isobuteno al inicio de la reacción, a los 100 min y a los 300 min para todas las muestras.  $T^a = 180$  °C.  $P = 1$  atm.  $WHSV = 5$  h<sup>-1</sup>.

En la Figura 4.4 se representa la actividad catalítica de los materiales empleados en la reacción de dimerización del isobuteno con respecto al tiempo bajo la corriente de reactivo a la temperatura de 180 °C. En general puede decirse que la actividad catalítica

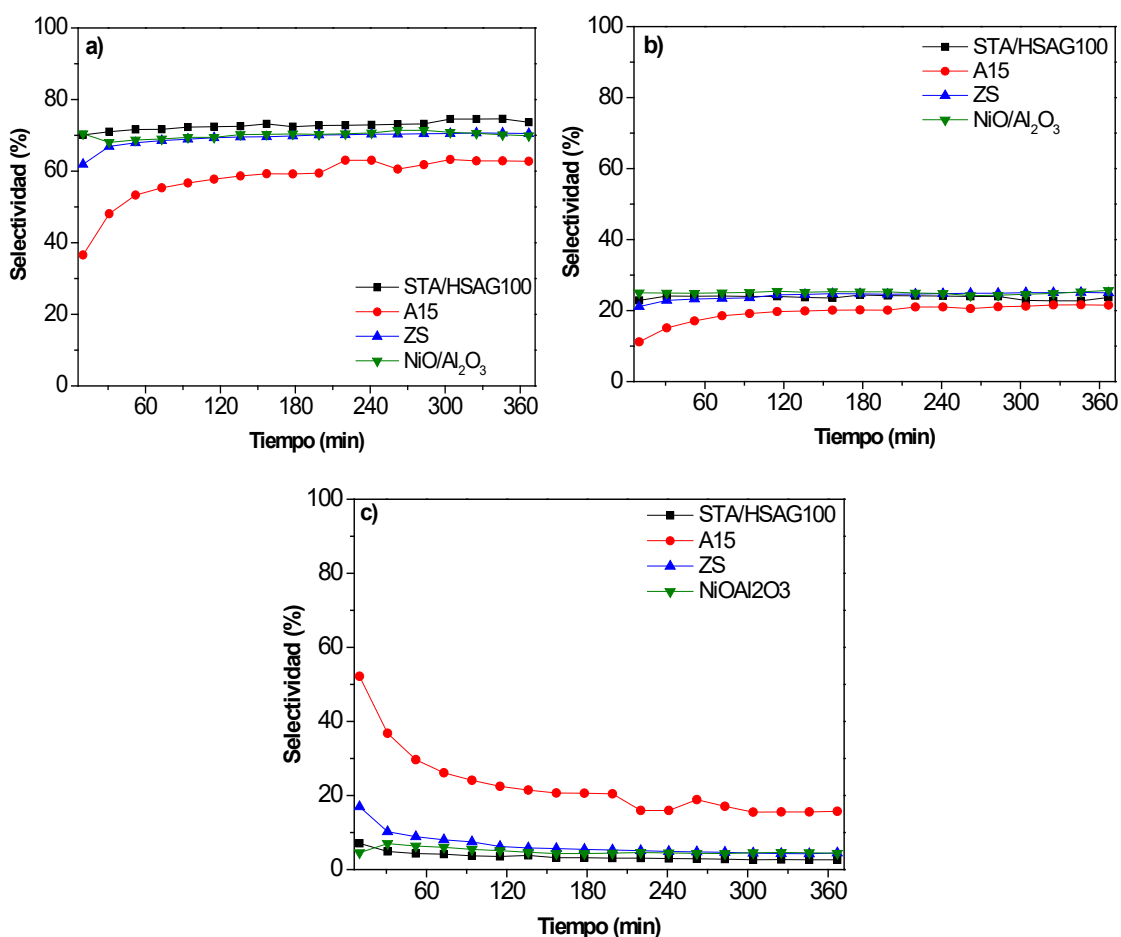
de los cuatro catalizadores disminuye a lo largo del tiempo, especialmente dentro de las tres primeras horas de reacción, y que se mantiene ligeramente constante durante las tres siguientes horas. Los catalizadores A15 y STA/HSAG100 fueron los que inicialmente mostraron el valor de actividad más alto, aunque también fueron los que acusaron más la desactivación en las primeras etapas de reacción (alrededor del 60-75%). También se puede ver que la ZS se desactiva durante los primeros 30 minutos, y su actividad junto con la del NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue significativamente menor durante las primeras horas de reacción.



**Figura 4.4:** Actividad catalítica a 180 °C de todas las muestras. P = 1 atm. WHSV = 5 h<sup>-1</sup>.

Por otro lado, el análisis de los productos de reacción por cromatografía de gases puso de manifiesto que las olefinas C<sub>8</sub>, principalmente los isómeros 2,4,4-trimetilpent-2-eno (TP2) y 2,4,4-trimetilpent-1-eno (TP1), fueron los únicos productos obtenidos, ya que no se identificaron oligómeros de mayor peso molecular a la temperatura estudiada. No obstante, como se comentará más adelante, es probable que este tipo de compuestos se formen durante el proceso, pero queden confinados en la superficie de los catalizadores y por eso no se detecten. En la Figura 4.5 se ha representado la

selectividad hacia la producción de olefinas de ocho carbonos ( $C_8^-$ ) que ha mostrado cada uno de los catalizadores estudiados, en función del tiempo de reacción. En la Figura 4.5a puede verse que los catalizadores STA/HSAG100, ZS y NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron los que mostraron una selectividad mayor hacia la obtención de TP2 (alrededor del 70 %) siendo el 25 % restante la selectividad hacia la producción de TP1, como puede verse en la Figura 4.5b. En la figura 4.5c se representa la selectividad total hacia la obtención de otros isómeros de ocho carbonos, entre los cuales pueden encontrarse el 2,3,4-trimetil-1-penteno, el 2,3,4-trimetil-2-penteno o el 3,4,4-trimetil-2-penteno, u otros [9]. La A15 fue la que mostró una menor selectividad hacia la obtención de TP2 y TP1 y mayor selectividad hacia la obtención de los otros isómeros mencionados, la cual llega a alcanzar casi el 50 % en los primeros minutos de reacción.

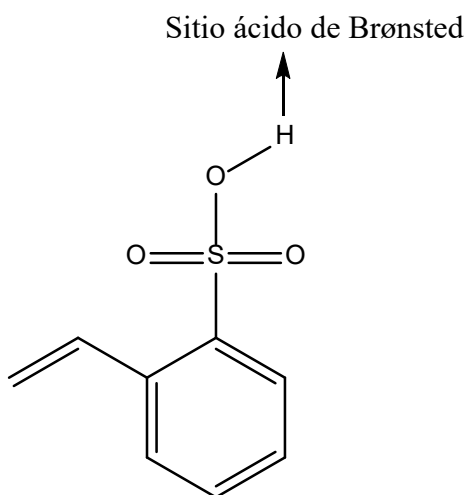


**Figura 4.5:** Selectividad hacia la producción de olefinas  $C_8^-$  a partir de la reacción de dimerización de isobuteno: (a) 2,4,4-trimetilpent-2-eno (TP2), (b) 2,4,4-trimetilpent-1-eno (TP1) y (c) otros isómeros  $C_8^-$ .  $T^a = 180\text{ }^\circ\text{C}$ .  $P = 1\text{ atm}$ .  $WHSV = 5\text{ h}^{-1}$ .

Puede decirse que la causa principal por la que se produce la desactivación del catalizador (hecho que hemos podido comprobar con los resultados de la actividad catalítica mostrados en la Figura 4.4 y de conversión citados en la Tabla 4.2) puede deberse a que la superficie de estos catalizadores sólidos ácidos no es capaz de liberar los productos formados, lo cual a su vez puede favorecer el aumento de reacciones secundarias de polimerización. Las especies secundarias formadas sirven como punto de partida para el crecimiento de especies carbonáceas que, en última instancia, enmascaran a los sitios activos haciéndolos inaccesibles y provocando la desactivación del catalizador [10]. Corma y Ortega [11] también destacaron que las adsorciones de los reactivos y productos en los sitios activos del catalizador podrían desempeñar un papel importante en la desactivación del catalizador. Para evitar estas limitaciones, la mayoría de los procesos industriales orientados a la dimerización de isobuteno funcionan con valores de conversión de entre el 20% y el 60% [12].

Una vez conocidas las características de esta reacción, merece la pena centrar la atención en las características de cada catalizador y como han influido estas en su rendimiento catalítico.

La resina de intercambio iónico (A15) ha sido seleccionada, como ya se ha comentado inicialmente, debido a su complejidad estructural y química. Como ya comentamos en el capítulo 1 introductorio, este material consiste en un soporte basado en un copolímero de estireno-divinilbenceno que en una de sus ramificaciones presenta un grupo ácido sulfónico que le otorga acidez de Brønsted a este material. De hecho, Xiaolong Zhou et al. [9] reportaron que la concentración de sitios ácidos superficiales en la A15 es de 4,60 mmol H<sup>+</sup>/g (Figura 4.6).



**Figura 4.6:** Estructura de la A15.

Si observamos la Tabla 4.2 podemos comprobar que con la A15 se obtuvo la conversión inicial más alta (49%). Sin embargo, tras finalizar la reacción, este valor había disminuido en un 90% con respecto al valor alcanzado al inicio. De hecho, si nos fijamos en la Figura 4.4 podemos observar una fuerte desactivación de este material, especialmente al inicio de la reacción. Esta desactivación inicial puede deberse a una concentración de sitios ácidos elevada o a que la distancia entre estos sitios no es la adecuada. Por lo tanto, puede que una concentración menor de estos sitios y una mayor distancia entre ellos aumente la estabilidad inicial del catalizador. Por otro lado, parece ser que esta desactivación también puede deberse a que los productos  $C_8^-$  queden fuertemente retenidos sobre el sitio ácido, ya que esta situación puede favorecer el aumento de reacciones secundarias que lleven a la formación de oligómeros más pesados que pueden seguir retenidos y bloquear a los sitios activos haciéndolos inaccesibles [10].

Por otro lado, del catalizador STA/HSAG100 puede decirse que la presencia del heteropoliácido le otorga una elevada acidez, debido a la existencia de sitios ácidos de Brønsted [13], lo cual lo convierte en un candidato adecuado para catalizar esta reacción. Sin embargo, este compuesto presenta una baja superficie específica ( $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [14], que limita su actividad catalítica. Por ello, suelen ser dispersados sobre materiales con un área superficial más elevada, como el HSAG100, como se comentó en el capítulo 3 de Materiales y Métodos Experimentales. La superficie de este material gráfico se

puede considerar como una combinación de planos basales y sitios insaturados en las aristas de los planos gráfiticos. También suele presentar una gran cantidad de bordes en su estructura donde pueden albergar otros átomos que se encuentran quimisorbidos como el oxígeno, nitrógeno e hidrógeno [15]. Cuando estas especies se encuentran insaturadas sirven como punto de anclaje de especies activas, como en nuestro caso puede ocurrir con el STA [16]. Una interacción eficaz entre el STA y el HSAG supone que el heteropoliácido quedará bien dispersado, en forma de cristalitos de pequeño tamaño. Además, mediante el análisis por TPD-NH<sub>3</sub> (Figura 4.1) se comprobó que el heteropoliácido conserva su acidez tras ser soportado en el grafito. En definitiva, se puede decir que la combinación de partículas de STA de pequeño tamaño y bien dispersadas, la presencia de sitios ácidos de Brønsted y el entorno atómico de las láminas de HSAG definen la actividad de este catalizador.

Si comparamos los resultados catalíticos del STA/HSAG100 con los de la A15, puede indicarse que ambos catalizadores muestran una actividad catalítica inicial elevada, sobre todo la A15. Sin embargo, el STA/HSAG100, se desactiva menos que la A15 durante la primera hora de reacción (Figura 4.4). Esto sugiere que el STA/HSAG100 también se desactiva por la formación de depósitos de carbono sobre la superficie que bloquean los sitios ácidos superficiales, y que la mayor desactivación de la A15 pueda deberse a una mayor acumulación de depósitos carbonosos en este material. En definitiva, es necesario replantearse el diseño de estos catalizadores para evitar el envenenamiento de los sitios ácidos.

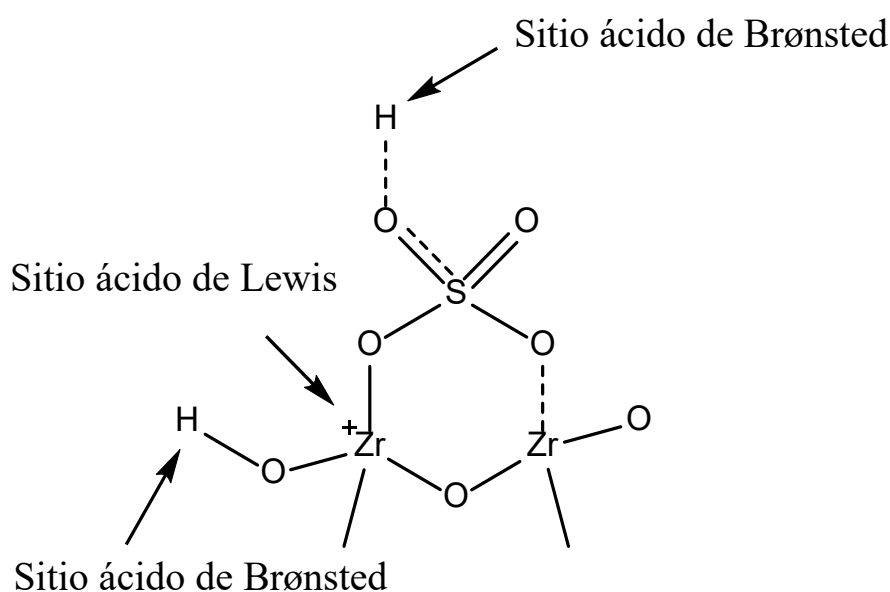
En cuanto a la selectividad, se puede decir que la acidez de estos dos materiales fue suficiente para favorecer la dimerización, obteniéndose como producto principal TP2 (Figura 4.5).

Si nos referimos a la ZS, en la Figura 4.4 puede verse que se produce una disminución de la actividad al comienzo de la reacción que se atribuye a una desactivación parcial del material. Este proceso de desactivación ya ha sido descrito en el caso de la A15 y el STA/HSAG100. No obstante, tras el transcurso de 50 minutos de reacción los valores de actividad catalítica se estabilizan y permanecen constantes



durante el resto de la reacción. Aun así, la actividad inicial de la ZS es menor que la de la A15 o la del STA/HSAG100.

La ZS presenta tanto sitios ácidos de Brønsted (-OH) [17], como sitios ácidos de Lewis ( $Zr^{4+}$ ) [18], cuya fuerza ácida se ve incrementada por la presencia de grupos  $SO_x$  en su estructura [18]. Una representación de la estructura de la ZS puede verse en el Figura 4.7.



**Figura 4.7:** Estructura de la ZS.

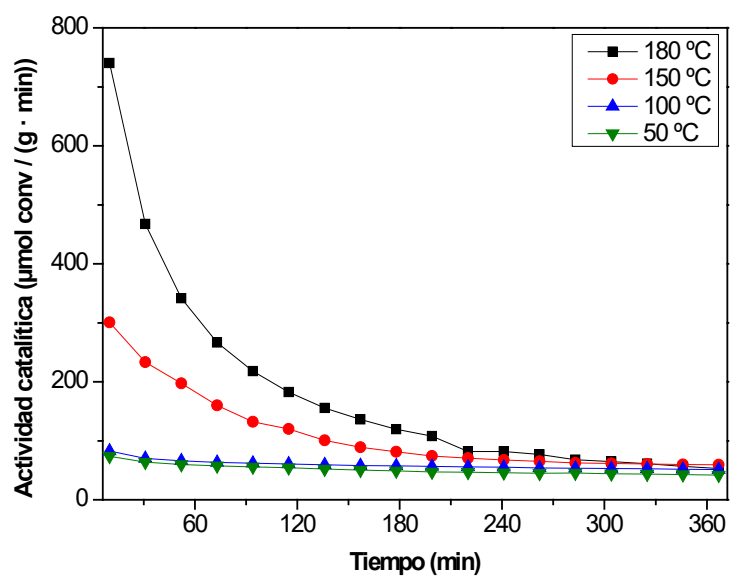
Por último, se observa que la actividad catalítica del catalizador  $NiO/Al_2O_3$  fue notablemente menor que la del resto de catalizadores (Figura 4.4). Por otro lado, podemos recordar que a pesar de que la alúmina ( $Al_2O_3$ ) presenta propiedades ácidas gracias a la presencia de iones de aluminio ( $Al^{3+}$ ) no coordinados en los bordes de la estructura, este material resultó inactivo cuando se estudió en la reacción de dimerización del isobuteno. En relación con el  $NiO/Al_2O_3$ , y como ya se describió, se preparó mediante impregnación de la alúmina con sulfato de Ni (II), y estos grupos sulfato del precursor pueden incorporarse al material en forma de  $SO_4^{2-}$ . En ese caso estarán presentes en forma de un ligando bidentado quelante aumentando la acidez de Lewis de los elementos metálicos ( $Al^{3+}$  y  $Ni^{2+}$ ) [19]. Sin embargo, y dado que la actividad

catalítica no aumento con la incorporación del precursor, se podría especular que durante la calcinación a 500 °C (realizada durante la preparación de este catalizador) se podría producir la descomposición de gran parte de los aniones sulfato. Este tratamiento térmico puede provocar la formación de óxido de níquel o aluminato de níquel.

Este catalizador también se trató bajo flujo de H<sub>2</sub> antes de reacción, con el objetivo de reducir las especies de Ni<sup>δ+</sup> a Ni metálico (Ni<sup>0</sup>). Tras ser estudiado en reacción se comprobó la inactividad del catalizador. Por tanto, es evidente que las especies activas de este catalizador son las especies de Ni<sup>δ+</sup> insaturadas, que serán las que interactúen con el isobuteno durante la reacción [19]. La baja actividad catalítica obtenida con este catalizador responde a que la adición de NiSO<sub>4</sub> como precursor ácido no ha permitido la activación del catalizador en la reacción de dimerización del isobuteno.

En base a los resultados obtenidos, se puede hipotetizar con que una alta concentración de sitios ácidos (Brønsted o Lewis) y una adecuada distancia entre estos sitios deben de ser los factores que permitan la activación de esta reacción llevada a cabo en fase gaseosa. Por otro lado, parece ser que cuanto mayor sea la acidez de Brønsted, mayor es la velocidad a la que se producen las olefinas C<sub>8</sub><sup>+</sup>, lo cual está de acuerdo con el siguiente orden de acidez de Brønsted total de los catalizadores: A15 > STA/HSAG100 > ZS > NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, parece ser que no solo la acidez juega un papel importante, y por ello, también es necesario tener en cuenta las propiedades texturales del material y la estabilidad térmica de los sitios ácidos. Por último, es preciso añadir que para que no se produzca la desactivación del catalizador, probablemente sea necesario que las olefinas C<sub>8</sub><sup>+</sup> formadas se desorban rápidamente del sitio activo evitando la formación especies de olefinas de mayor número de carbonos.

### 4.1.3. Apéndice



**Figura A1:** Actividad catalítica en la reacción de dimerización de isobuteno a 50, 100, 150 y 180 °C con la A15. P = 1 atm. WHSV = 5 h<sup>-1</sup>.



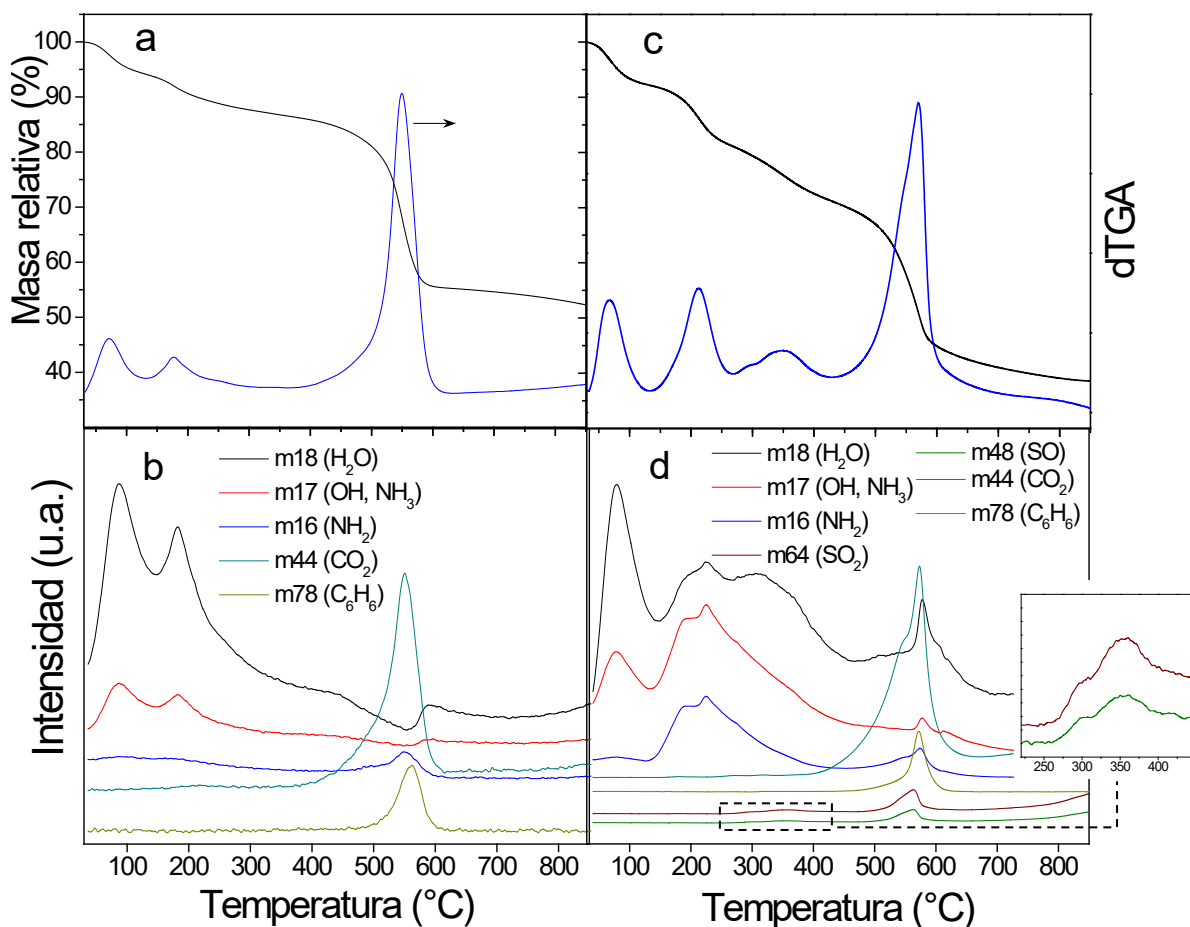
## **4.2. Sulfatación directa de un MOF basado en zirconio para obtener catalizadores con una elevada acidez**

A continuación, se va a estudiar como la incorporación efectiva de grupos sulfato ( $\text{SO}_x$ ) aumenta la acidez de los sitios ácidos superficiales de Lewis presentes en el MOF de Zr UiO-66, sin comprometer la estabilidad del material. Para llevar a cabo esta incorporación, las muestras de MOF impregnadas con el precursor fueron tratadas antes de reacción bajo un flujo de He a 350 °C durante 60 min, como ya se comentó en el capítulo 3 de materiales y métodos experimentales. También se hicieron tratamientos antes de reacción idénticos al anterior pero a la temperatura de 230 °C. El MOF funcionalizado resultante fue activo en la reacción de dimerización del isobuteno, a diferencia del MOF original que resultó inactivo.

### **4.2.1. Resultados de caracterización y discusión**

Para estudiar la estabilidad térmica del MOF UiO-66 y del S-UiO-66 se realizó un análisis termogravimétrico (Figura 4.8a) en atmosfera de He. Se pudo observar una pérdida de masa relacionada con las moléculas de agua débilmente fisisorbidas entre 50-125 °C, lo cual supuso que las porosidades del MOF quedaran desocupadas de estas moléculas [20]. Posteriormente se detectó una pérdida de masa entre 125-300 °C relacionada con la deshidroxilación del clúster de circonio ( $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ ), que no afecto a la estabilidad estructural del MOF y, finalmente, una disminución de la masa por encima de los 400 °C que supone el colapso de la estructura. Este último paso supone la desestabilización de la estructura tridimensional del Zr-MOF e indica hasta que temperatura puede ser estable térmicamente el UiO-66, hecho que concuerda con la estabilidad que presentó este MOF cuando fue sintetizado en otras condiciones [21–23]. Estos datos fueron verificados simultáneamente mediante el estudio de los gases desprendidos durante el tratamiento térmico por espectrometría de gases (Figura 4.8b). También mediante TGA, y de acuerdo con el procedimiento reportado en otros artículos [21,23], se pudo determinar que en el clúster de Zr hay tres posiciones vacantes relacionadas con la ausencia de tres ligandos BCD, que dan lugar a que la formula real del MOF UiO-66 sintetizado sea  $\text{Zr}_6\text{O}_{4.6}(\text{OH})_{8.8}(\text{BDC})_3$  [24]. Por otro lado, en el caso del

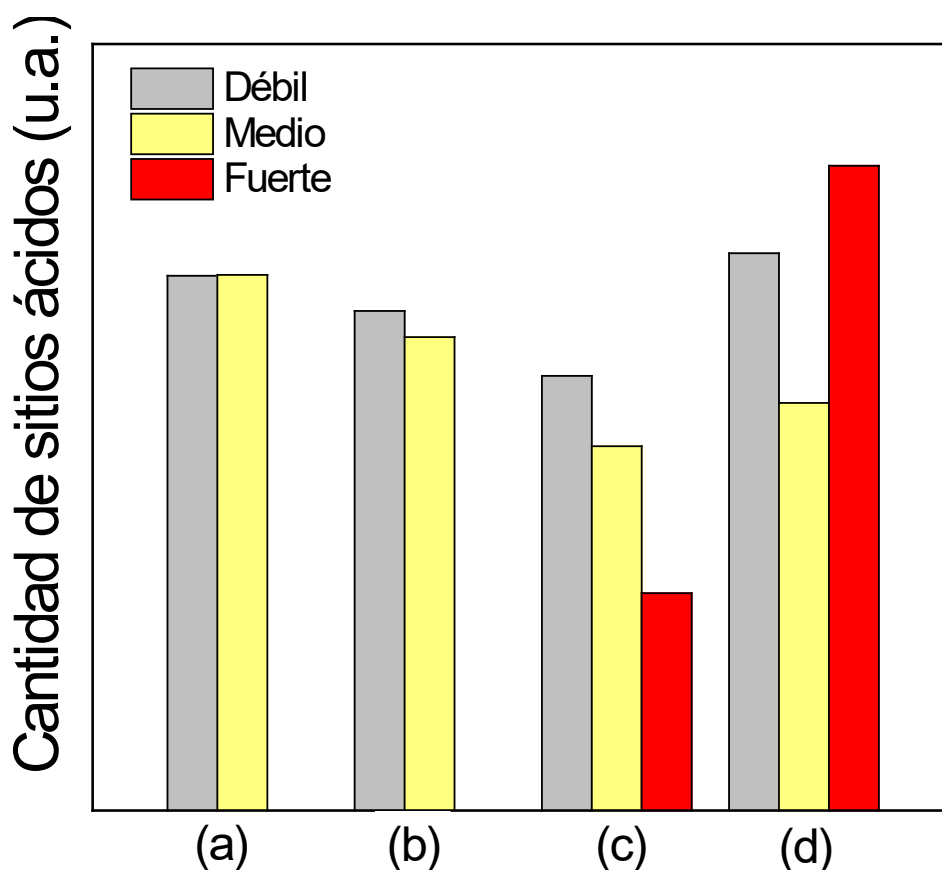
MOF impregnado con grupos sulfato (S-UiO-66) también se pudo comprobar por TGA que además de observarse una evolución de las masas 18 y 17, correspondientes a una pérdida de agua fisisorbida y a la deshidroxilación del clúster de circonio (en la misma franja de temperatura), también se observó la evolución de la masa 16 entre 180 y 350 °C que puede responder a la evolución de un fragmento secundario de amoniaco y que puede estar relacionada con la descomposición del precursor de sulfato amónico (Figura 4.8d, Apéndice 4.2.3: Tabla A1)). Por otro lado, en el rango de temperaturas comprendido entre 225-360 °C se produjo una nueva pérdida de agua, amonio y azufre que también están relacionadas con la descomposición del precursor, y que ocurrieron a temperaturas lejanas al límite de la estabilidad estructural Zr-MOF. Además, gracias al estudio por TGA-Masas de la descomposición de la sal de sulfato de amonio pura, se pudo comprobar que las pérdidas de NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O se dan a temperaturas mayores (283 y 385 °C) que a las que se producen en el S-UiO-66, lo cual indica la correcta interacción entre el precursor y la estructura del MOF (Apéndice 4.2.3: Figura A2). Por último, pudo verificarse la gran cantidad de especies SO<sub>x</sub> incorporadas correctamente en la estructura del MOF al detectarse su liberación en el espectrómetro de masas, al mismo tiempo que se produce el colapso del MOF, a temperaturas de entorno a los 560 °C (Figura 4.8d).



**Figura 4.8:** TGA-DTGA (He) y el respectivo seguimiento de los gases desprendidos por espectrometría de masas para: a, b) UiO-66; c, d) UiO-66 sulfatado (el recuadro de la Figura d muestra una pequeña evolución de  $\text{SO}_x$  a 225-400 °C).

Por otro lado, mediante TPD- $\text{NH}_3$  se corroboró que los cristales de UiO-66 tratados en He a 230 °C (UiO-66-230) mostraron acidez distribuida en sitios de fuerza débil y fuerza media (Figura 4.9). El MOF sulfatado tratado a la misma temperatura (S-UiO-66-230) también mostró sitios ácidos con una acidez equivalente (Figura 4.9). Cuando el UiO-66 fue tratado a 350 °C (UiO-66-350) mantuvo estos sitios con fuerza ácida similar, y además también mostró una pequeña cantidad de sitios con una acidez mayor. La proporción de sitios ácidos de diferente fuerza en la muestra se determinó analizando la cantidad de amoníaco desorbido por gramo de muestra en su respectivo análisis de TPD- $\text{NH}_3$  (Apéndice 4.2.3: Figura A3). Se podría destacar que cuando se aplicó el mismo tratamiento térmico a la muestra de UiO-66 sulfatada (S-UiO-66-350), se

observó una gran cantidad de sitios ácidos fuertes (Figura 4.9) que están relacionados con los grupos  $\text{SO}_x$  anclados e interactuando con el MOF. En resumen, se podría decir que la distribución de la acidez superficial en ciertos materiales sulfatados puede manipularse previamente mediante un tratamiento térmico en atmósfera inerte (He), dando lugar a materiales con centros ácidos fuertes capaces de funcionar como centro activo a temperaturas relativamente altas (hasta 350 °C).

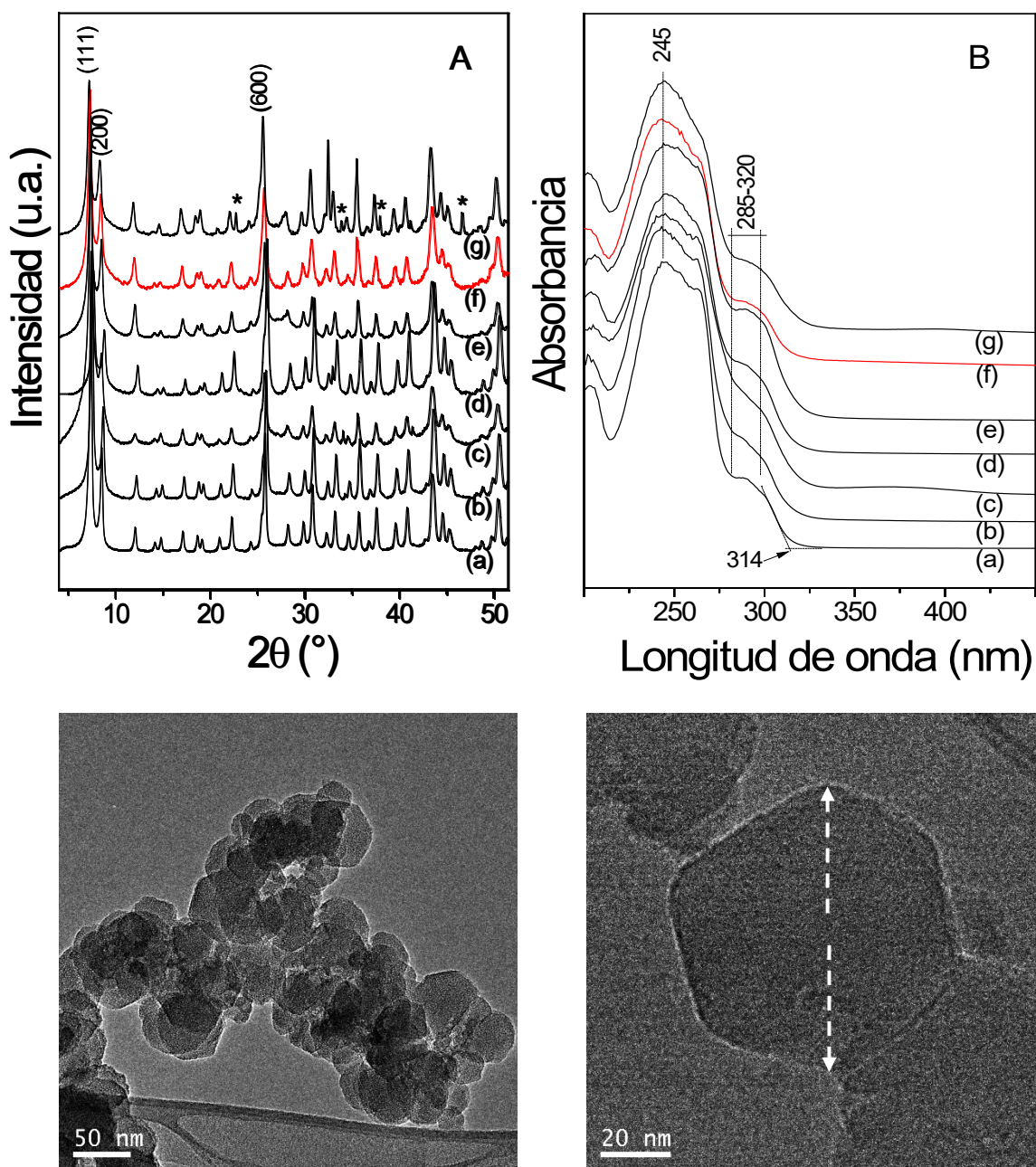


**Figura 4.9:** Proporción y fuerza de los sitios ácidos en: a) UiO-66 tratado en He a 230 °C (UiO-66-230); b) UiO-66 sulfatado tratado en He a 230 °C (S-UiO-66-230); c) UiO-66 tratado en He a 350 °C (UiO-66-350); d) UiO-66 sulfatado tratado en He a 350 °C (S-UiO-66-350). Las unidades arbitrarias (u. a) indican el área total (por gramo de muestra) de las señales de TPD-NH<sub>3</sub> integradas en diferentes rangos de temperatura (50-150 °C sitios ácidos débiles, 150-230 °C sitios ácidos medios, 230-350 °C sitios ácidos fuertes).



El MOF UiO-66 resulto corresponder a una fase pura y altamente cristalina. Sus principales señales de XRD corresponden a los planos (111), (200) y (600) de esta estructura (Figura 4.10A). El difractograma obtenido experimentalmente se corresponde con el simulado a partir de sus datos cristalográficos (CCDC 733458). Los picos obtenidos en el difractograma son análogos a los observados cuando este MOF UiO-66 fue sintetizado en otras condiciones con un tamaño de cristal similar [25]. Las señales observadas a 29,9°, 35,0°, 50,1° y 59,8° en el difractograma de la muestra UiO-66 en el Apéndice 4.2.3: Figura A4, podrían corresponder a las fases de zirconia tetragonal que se desarrollan durante la degradación térmica de este Zr-MOF, cuando se realizó un tratamiento térmico similar al que se llevó a cabo en el análisis TGA-Masas. Finalmente, y como se puede observar en la Figura 4.10A, todas las muestras sulfatadas tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, incluida la S-UiO-66-350 (curva roja), son sólidos que presentan alta cristalinidad y en los que la estructura original del MOF se ha conservado en gran medida. Además, cuando se analizó por XRD la muestra S-UiO-66 después de la reacción de dimerización del isobuteno durante 18 horas, se observaron algunas pequeñas señales adicionales (marcadas con un asterisco), que podrían corresponderse con depósitos carbonosos.

Los difractogramas de las muestras sulfatadas indican que la fuerte acidez desarrollada por el S-UiO-66-350 es intrínseca a la estructura de este MOF modificado, y se debe a la fuerte interacción de los grupos  $\text{SO}_x$  anclados en la estructura del MOF tras el tratamiento térmico a 350 °C.



**Figura 4.10:** Patrones XRD (A) y espectros UV DRS (B) de: a) UiO-66; b) UiO-66-230; c) UiO-66-350; d) UiO-66 impregnado; e) S-UiO-66-230; f) S-UiO-66-350; g) S-UiO-66-350 después de 18 h de reacción catalítica (los difractogramas se normalizaron en cada caso con respecto al pico de máxima intensidad, correspondiente a  $2\theta$  7,2 °). (C) Imágenes TEM de los nanocristales de UiO-66 sintetizados.

Mediante microscopía TEM se pudo comprobar que el UiO-66 sintetizado está constituido en cristales de pequeño tamaño, de entre 30-100 nm (Figura 4.10C), y se encuentran formando agregados en forma de clúster. Esta morfología no se alteró ni en el UiO-66 impregnado con sulfato, ni en las muestras tratadas térmicamente S-UiO-66-230 y S-UiO-66-350 (ver Apéndice 4.2.3: Figura A5 donde se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido). En la muestra S-UiO-66-350, la relación Zr/S fue 1.43, valor ligeramente superior al de las muestras UiO-66 impregnada y S-UiO-66-230 (puede verse en el análisis EDX de las muestras en la Figura A5 del apéndice 4.2.3), lo que indica que se retuvo una gran cantidad de azufre en dicha muestra. Por otro lado, mediante el estudio de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> se comprobó que el MOF UiO-66 mostraba una superficie BET de 855 m<sup>2</sup>/g, mientras que la muestra S-MOF-350 mostró una superficie de 408 m<sup>2</sup>/g. Esta disminución del área superficial podría deberse a la gran cantidad de grupos sulfato anclados en el MOF, lo que reduce considerablemente la proporción de poros libres. También puede haber contribuido a esta disminución del área superficial que la red cristalina del MOF se hubiera distorsionado. Sin embargo, por XRD se observó que el MOF sulfatado mantuvo su estructura cristalina y las isothermas de adsorción continuaron siendo tipo I tanto en el UiO-66 como en el S-UiO-66 (Apéndice 4.2.3: Figura A6).

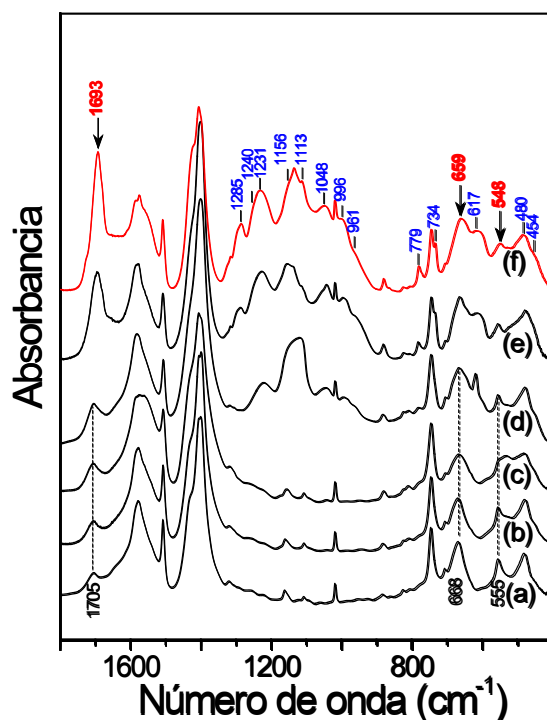
Mediante espectroscopía UV-VIS, se pudo observar una señal intensa a 245 nm con un hombro ancho entre 285-320 nm y un borde de banda a 314 nm (Figura 4.10B) que concuerda con los datos reportados previamente para el MOF UiO-66 [26,27]. Estas bandas fueron atribuidas a las transiciones electrónicas  $\pi$ - $\pi^*$  del anillo aromático cuya energía puede variar si existen grupos funcionales unidos a este anillo. Las señales UV-VIS también son sensibles a los procesos de transferencia de carga metal-ligando (Ligand to Metal Charge Transfer (LMCT)) dentro de la estructura del MOF [28,29]. En los espectros mostrados en la Figura 4.10B se puede constatar que las muestras sulfatadas no presentan cambios significativos en los perfiles espectrales. Si se hubiesen formado cristalitas de ZrO<sub>2</sub> de tamaño pequeño (<1 nm) se observarían señales intensas alrededor de 210-230 nm, que son típicas del zirconio octacoordinado presente en este óxido, y que son debidas a las transiciones electrónicas de transferencia de carga entre

$O_2^-Zr_4^+$  [30,31]. También se observaría un pico amplio entre 280-300 nm debido a los defectos originados por las vacantes de oxígeno.

El análisis por UV-VIS DRS de la zirconia sulfatada (Apéndice 4.2.3: Figura A7a) mostró claramente señales intensas por debajo de los 228 nm, junto con una señal bastante fuerte y amplia que se extiende desde 250 hasta 400 nm. La inexistencia de estas señales nos lleva a confirmar que la estructura del MOF UiO-66 se conserva después de la impregnación con sulfato de amonio y el posterior tratamiento térmico (hecho que está en línea con los resultados de XRD). Por lo tanto, los grupos  $SO_x$  anclados a la estructura no impusieron modificaciones relevantes de las señales UV-VIS relacionadas con los procesos de transferencia de carga metal-ligando, lo cual también descarta la posibilidad de segregación de grupos de  $ZrO_2$ .

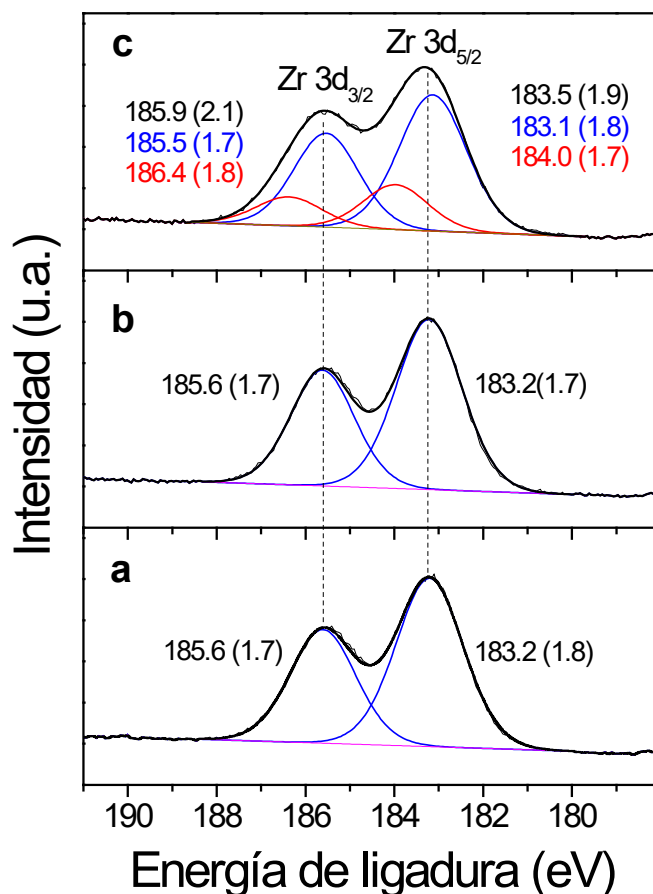
El análisis por espectroscopía infrarroja del UiO-66 mostró las señales características del MOF (Figura 4.11a), observándose a  $1578\text{ cm}^{-1}$  y a  $1400\text{ cm}^{-1}$  un doblete como consecuencia de los modos simétrico y antisimétrico, respectivamente, del grupo funcional COO- del tereftalato [25]. También se observa una señal a  $1705\text{ cm}^{-1}$  originada por el estiramiento C=O en algunos grupos COO- no enlazados en regiones defectuosas del MOF, como ya ha sido observado en anteriores estudios [32,33]. A frecuencias más bajas ( $750\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), se mezclan señales relacionadas con la flexión de los grupos -OH y -CH, con las vibraciones originadas por el enlace Zr-O del MOF. Algunas de ellas fueron identificadas como el estiramiento  $\mu^3\text{-O}$  ( $669\text{ cm}^{-1}$ ) en los puentes Zr-O-Zr, el estiramiento en fase  $\mu^3\text{-OH}$  ( $480\text{ cm}^{-1}$ ) y el estiramiento antifase  $\mu^3\text{-OH}$  ( $454\text{ cm}^{-1}$ ) en los puentes Zr-OH-Zr, y también el estiramiento asimétrico en el Zr-(OC) ( $555\text{ cm}^{-1}$ ) [27,34]. El S-UiO-66-350 mantiene su perfil espectral (Figura 4.11f) sin mostrar el ensanchamiento en la región del carboxilato, que es característico de un entorno enlazante en la estructura tridimensional del MOF [20]. Además, todas las muestras sulfatadas mostraron bandas de absorción superpuestas en la región comprendida entre  $1300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  que provienen de múltiples vibraciones originadas por los enlaces S=O y S-O presentes en las especies de sulfato superficiales [35]. Algunas de estas bandas pueden ser asociadas con especies de sulfato bidentadas que forman un puente entre dos clúster de zirconio, como las detectadas a 1240, 1170-1105, 1048, 996, 961 y  $617\text{ cm}^{-1}$  [35,36]. Las señales vibracionales S=O y S-O del S-UiO-66 son parecidas a las que se

originan en la zirconia sulfatada debido igualmente a las especies de sulfato bidentado que se coordinan con los átomos de zirconio (Apéndice 4.2.3: Figura A7b) [35,37]. Además, una de las contribuciones detectadas a  $1231\text{ cm}^{-1}$  puede deberse a la existencia de especies de hidrosulfato [36] (ver en el Apéndice 4.2.3: Tabla A2). También se ha señalado que, en los sólidos con una alta concentración de especies de azufre, como ocurre en nuestro caso, se detectan bandas amplias de absorción por encima de  $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  que podría deberse a la existencia de especies de piro sulfato y especies de sulfato multicapa [35]. Por otro lado, el S-UiO-66-350 mostró un aumento de la intensidad y del desplazamiento al rojo ( $12\text{ cm}^{-1}$ ) de la banda detectada a  $1693\text{ cm}^{-1}$  del grupo C=O, que evidencia la interacción entre los grupos  $\text{SO}_x$  con el entorno del MOF. Además, también se puede observar en esta muestra un notable desplazamiento hacia el rojo de  $9\text{ cm}^{-1}$  y  $7\text{ cm}^{-1}$  de las bandas  $\mu^3\text{-O}$  y Zr-(OC), respectivamente (Figura 4.11f, Apéndice 4.2.3: Tabla A2), que refleja un debilitamiento de estos enlaces debido a la interacción electrónica con los grupos  $\text{SO}_x$  anclados. Las bandas de las otras zonas reactivas del clúster de zirconio [38,39] no sufrieron modificaciones en las muestras de S-UiO-66 (Apéndice 4.2.3: Tabla A2).



**Figura 4.11:** Espectros FTIR: a) UiO-66 sintetizado; b) UiO-66-230; c) UiO-66-350; d) UiO-66 impregnado; e) S-UiO-66-230; f) S-UiO-66-350.

El UiO-66 impregnado exhibió un espectro XPS característico del Zr 3d (Figura 4.12a) compatible con el mostrado por el  $Zr^{4+}$  en el UiO-66 sin impregnar [40,41], y que se compone de Zr  $3d_{5/2}$  con una energía de ligadura (Binding energy, BE) de 183.2 eV y con una anchura de la banda a media altura (Full Width at Half Maximum, FWHM) de 1.8 y el correspondiente doblete Zr  $3d_{3/2}$  a 185,6 eV (FWHM = 1,7). El UiO-66-230 mostró características similares a las mencionadas (BE y FWHM) como puede verse en la Figura 4.12b. Por el contrario, se observaron diferencias claras en la muestra S-UiO-66-350. En primer lugar, las señales en el espectro XPS se ensanchan aproximadamente 0,2-0,3 eV (Zr  $3d_{5/2}$  a 183,5 eV (1,9) y Zr  $3d_{3/2}$  a 185,9 eV (2,1)), lo cual demuestra la presencia de un entorno químico diferente alrededor de las especies de circonio. Por ello, si ajustamos el espectro Zr 3d podemos ver que los picos Zr  $3d_{5/2}$  y Zr  $3d_{3/2}$  se desplazan a 184.0 eV (1.7) y 186.4 eV (1.8), respectivamente (Figura 4.12c). El aumento de la BE puede atribuirse a una menor densidad de electrones alrededor de los átomos de circonio debido a su fuerte interacción con las especies de sulfato. Esta variación es similar a la generada en la zirconia sulfatada debido a la atracción electrónica que ejercen los grupos sulfato, que hace que aumente la acidez de Lewis de las especies  $Zr^{4+}$  [35,42]. También la región S 2p en las muestras del MOF sulfatado exhibe una única señal simétrica con una BE de alrededor de 169,4 eV (Apéndice 4.2.3: Figura A8a) que concuerda con la energía de las especies superficiales de tipo sulfato [53]. Además, se puede observar una señal O 1s con una BE alrededor de 532.0 eV (Apéndice 4.2.3: Figura A8b) que es mayor que la del oxígeno reticular correspondiente a los enlaces Zr–O en el MOF (~ 530 eV) [41] y que también está en consonancia con la alta BE del oxígeno en los grupos sulfato [42]. Por otro lado, las relaciones de superficie atómica Zr/S para las muestras S-UiO-66-230 y S-UiO-66-350 fueron 1,2 y 1,4, respectivamente, lo cual concuerda bastante bien con sus relaciones de volumen obtenidas del análisis EDX (Apéndice 4.2.3: Figura A5).



**Figura 4.12:** Espectro XPS en la región Zr 3d: a) UiO-66 impregnado; b) S-UiO-66-230; c) S-UiO-66-350.

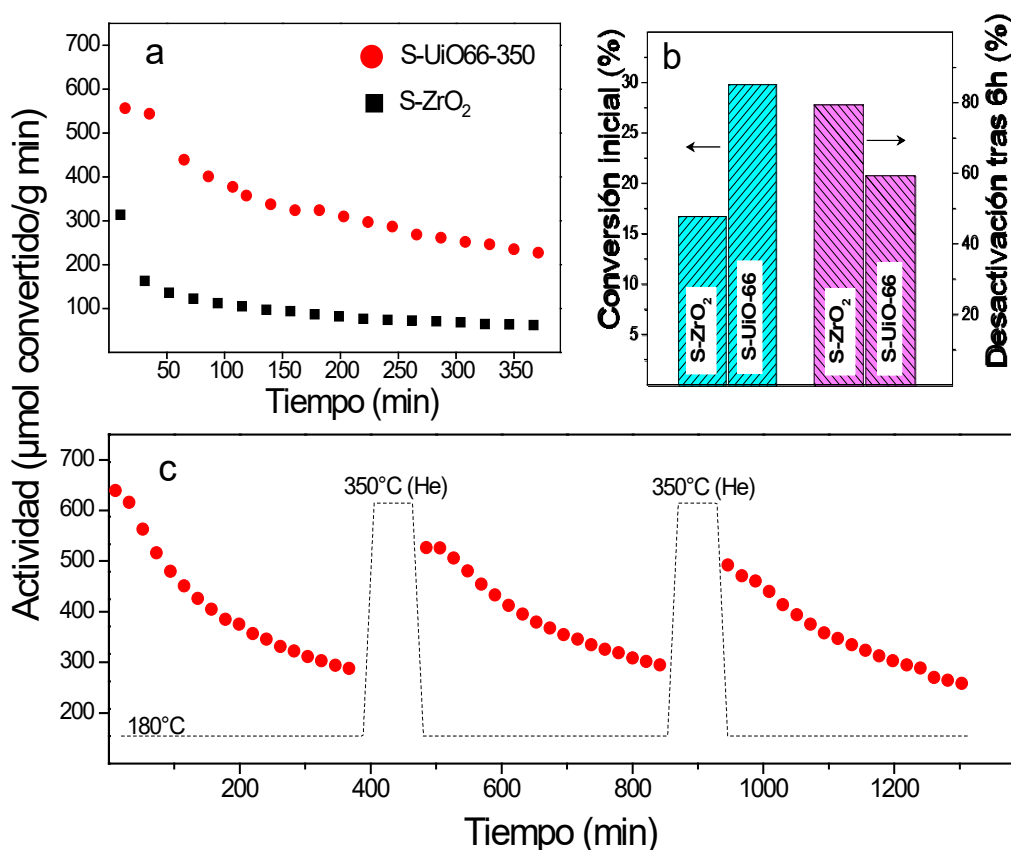
Los resultados observados por FTIR y XPS demuestran que una gran proporción de especies  $\text{SO}_x$  se encuentran coordinadas formando puentes con los átomos de Zr presentes en el clúster del MOF. Gracias a esta observación y a que se estableció, tanto por EDX como por XPS, que la relación Zr/S es cercana a 1.5, podemos proponer un patrón de distribución de las especies de  $\text{SO}_x$  en el MOF. Por consiguiente, puede decirse que en la muestra S-UiO-66-350 en la que el clúster de Zr hexacoordinado está completamente deshidroxilado, una proporción de cuatro grupos sulfato están conectados a través de puentes O-S-O a átomos de circonio adyacentes del mismo nodo inorgánico del MOF, e interactuando fuertemente con este clúster. Esta disposición de especies sulfato se parecería a la que se encuentra en los sólidos de zirconia sulfatada.

#### **4.2.2. Resultados catalíticos y discusión**

Las muestras UiO-66-230, UiO-66-350 y S-UiO-66-230 presentan una acidez moderada (Figura 4.9), lo cual se manifiesta en una baja actividad para la dimerización de la fase gaseosa del isobuteno (la conversión fue inferior al 1%), ya que solo se detectaron trazas de los productos 2,4,4 trimetil-1-penteno (TP1) y 2,4,4 trimetil-2-penteno (TP2), por lo que se podría considerar que estas muestras no fueron activas en esta reacción. Por el contrario, la muestra S-UiO-66-350 presenta una notable actividad catalítica que reflejó la fuerte acidez de este material permitiendo la activación de esta reacción (Figura 4.13a). Al prolongar el ensayo durante 6 horas, se observó una desactivación progresiva de la reacción, probablemente debido a los subproductos poliméricos ligeros adsorbidos en los sitios activos. Aun así, su rendimiento fue mayor que el que mostró la zirconia sulfatada comercial, cuyos centros ácidos podrían ser similares en naturaleza cuando se evalúan bajo las mismas circunstancias. También puede observarse en la Figura 4.13b que la actividad a lo largo del tiempo disminuyó de forma menos acusada en el caso del S-UiO-66-350 que en el de la zirconia sulfatada, hecho que fue comprobado tras el estudio de la reproducibilidad de la reacción. Este comportamiento revela algunas diferencias en las características fisicoquímicas de los sitios activos expuestos en S-UiO66-350 con respecto a los de la zirconia sulfatada. La selectividad (o distribución de productos) que se obtuvo con S-UiO-66-350 también fue diferente de la obtenida con la zirconia sulfatada (Apéndice 4.2.3: Figura A9), lo cual puede deberse a la diferente distribución de los sitios activos en el MOF respecto a la zirconia sulfatada. Por otro lado, y con objeto de comprobar si el catalizador S-UiO-66-350 puede ser reutilizado después de 6 horas de reacción, se trató de nuevo en un flujo de He a 350 °C durante 1 hora, de la misma forma que se hizo durante el pretratamiento de la muestra. Posterior a su reactivación fue de nuevo probado en reacción y se comprobó su reactivación, recuperando la mayor parte de su actividad inicial (Figura 4.13c). Como ya se ha comentado más arriba, la desactivación de estos catalizadores se debe a la adsorción de especies carbonosas sobre los sitios activos del catalizador. El tratamiento térmico en He permite una eliminación de estas especies de los sitios activos, y dado que la recuperación del catalizador fue casi total, se puede pensar que estos depósitos se corresponden con especies de carbono ligeras. En definitiva, puede



decirse que la desactivación del catalizador es prácticamente reversible y demuestra la elevada estabilidad a largo plazo del S-UiO-66 bajo reacción. Además, las muestras sometidas a diferentes ciclos de evaluación-reactivación de la actividad conservaron sus características estructurales, como puede comprobarse en los espectros XRD y UV-Vis DRS en la Figura 4.10.



**Figura 4.13:** Comportamiento catalítico del catalizador basado en UiO-66 en la dimerización de isobuteno en fase gaseosa: a) Actividad catalítica a 180 °C para: S-UiO-66-350 (círculos rojos) y zirconia sulfatada (cuadrado negro), durante 6 horas de reacción catalítica; b) Comparación de los valores de conversión iniciales (barra color cian) y porcentaje de desactivación después de 6 horas de reacción (barra color magenta); c) Ciclos de evaluación consecutivos de S-UiO-66-350 extendidos durante un período total de 18 horas con etapas de regeneración intercaladas a las 6 horas y a las 12 horas con tratamientos térmicos de reactivación en He a 350 °C durante 60 min. P = 1 atm. WHSV = 5 h<sup>-1</sup>.

En definitiva, se puede decir que el S-UiO-66 ha necesitado un tratamiento a temperaturas relativamente altas (350 °C) para generar un sólido activo con una acidez elevada (Figura 4.9), permaneciendo estable a esa temperatura (Figura 4.10). Por lo tanto, este tratamiento realizado in-situ y previo al ensayo catalítico, aseguró por un lado que el S-UiO-66-350 estaba completamente deshidratado (Figura 4.8) y que los grupos sulfato anclados a la estructura del MOF, interaccionaron fuertemente con el clúster de Zr, hecho que provoca que aumente la acidez de Lewis del zirconio como consecuencia de la atracción de la carga electrónica por parte de los grupos sulfato (Figura 4.11 y 4.12). Este tipo de centros ácidos superficiales parecen ser similares a los de los grupos  $\text{SO}_x$  anclados en la zirconia después de ser sometida a un proceso de sulfatación convencional [18], es decir, las especies catalíticas formadas en los nodos  $\text{Zr}_6\text{O}_9$  del MOF imitan a los sitios ácidos de la zirconia sulfatada. Probablemente, estos sitios ácidos también estén influenciados por el entorno poroso tridimensional y por la naturaleza orgánica de los ligandos que los rodean, lo cual puede justificar una menor tasa de desactivación del S-UiO-66-350 respecto a la zirconia sulfatada (Figura 4.13a), y también la diferencia en la selectividad (Apéndice 4.2.3: Figura A9).

Hay que resaltar que no existe ningún precedente en el uso de este catalizador funcionalizado en la reacción de dimerización del isobuteno. Solo existe un trabajo en el que se empleó un catalizador similar en esta misma reacción. Sin embargo, se necesitó la presencia de un medio acuoso para incorporar protones (sitios ácidos de Brønsted) en la estructura del MOF que funcionasen como los centros activos y que la reacción fuese llevada a cabo a temperaturas de 80 °C [43], por lo que se puede decir que este catalizador no es estable a la temperatura de reacción usada en nuestro estudio (180 °C).

### 4.2.3. Apéndice

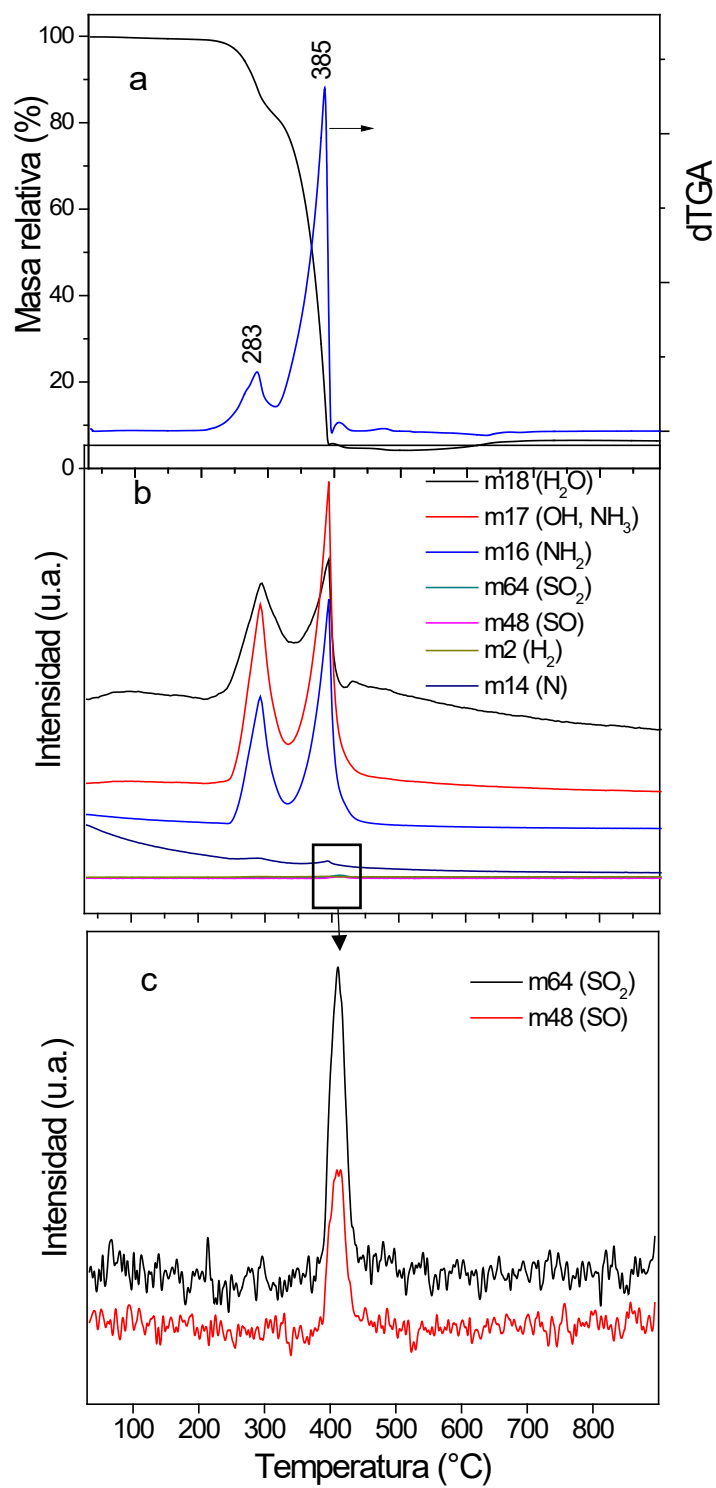
Relación entre las masas	Proporciones naturales <sup>(1)</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		UiO-66				UiO-66 impregnado			
		Temperaturas TGA									
		283 <sup>(2)</sup>	385	71	176	549	66	180	212	300-350	569
m18/m17	(H <sub>2</sub> O) 4.7	0.5	0.4	4.1	4.3	4.4	4.5	1.1	1.1	2.3	4.4
m17/m16	(NH <sub>3</sub> ) 1.2	0.9	1.3	-	-	*	-	1.6	1.6	0.2	*

<sup>(1)</sup> Valores tomados del libro "Eight peak Index of Mass Spectra", The Royal Society of Chemistry, 3th edition, 1983.

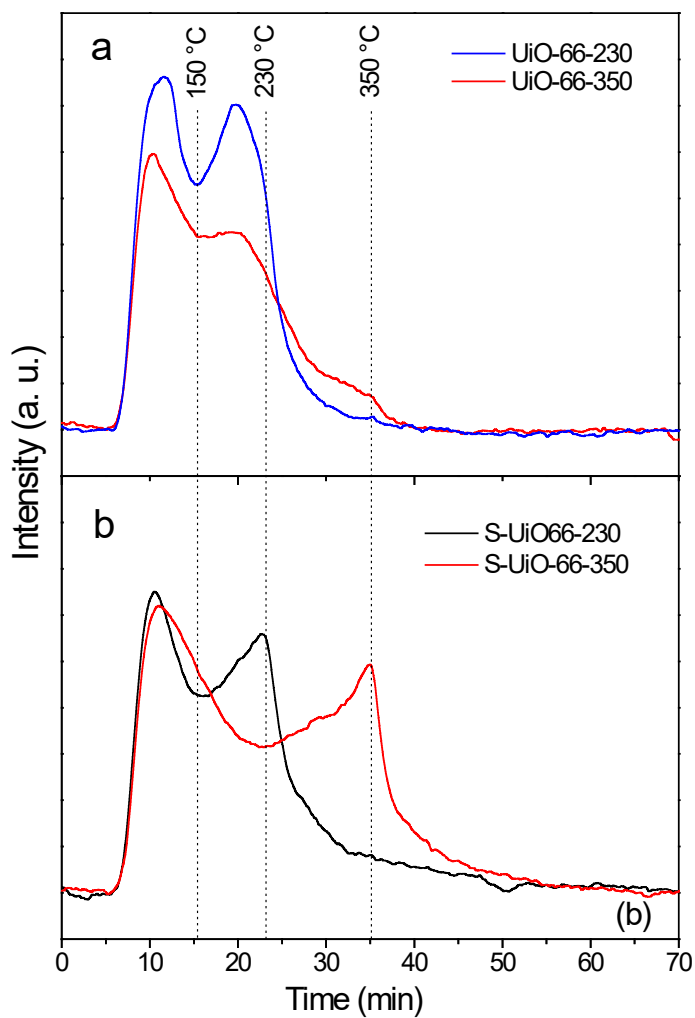
m18 (H<sub>2</sub>O), m17 (OH, NH<sub>3</sub>), m16 (NH<sub>2</sub>).

\*Se observó un fragmento de la masa 16 originado de la descomposición de CH<sub>4</sub>.

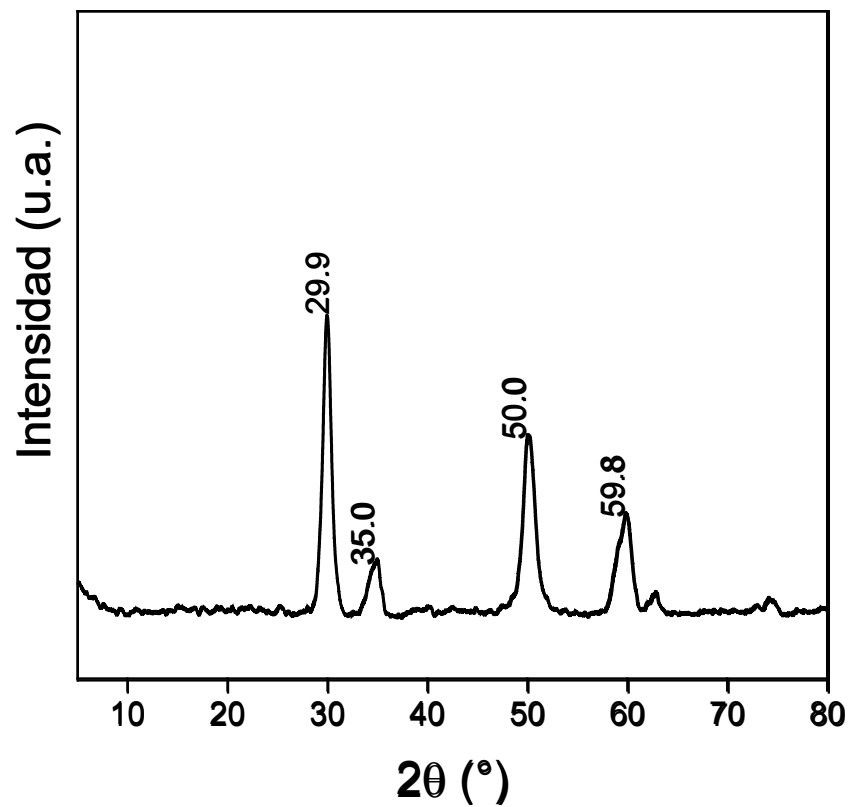
**Tabla A1:** Proporciones (%) de los fragmentos principales y secundarios de agua y amoníaco detectados por espectrometría de masas durante el TGA.



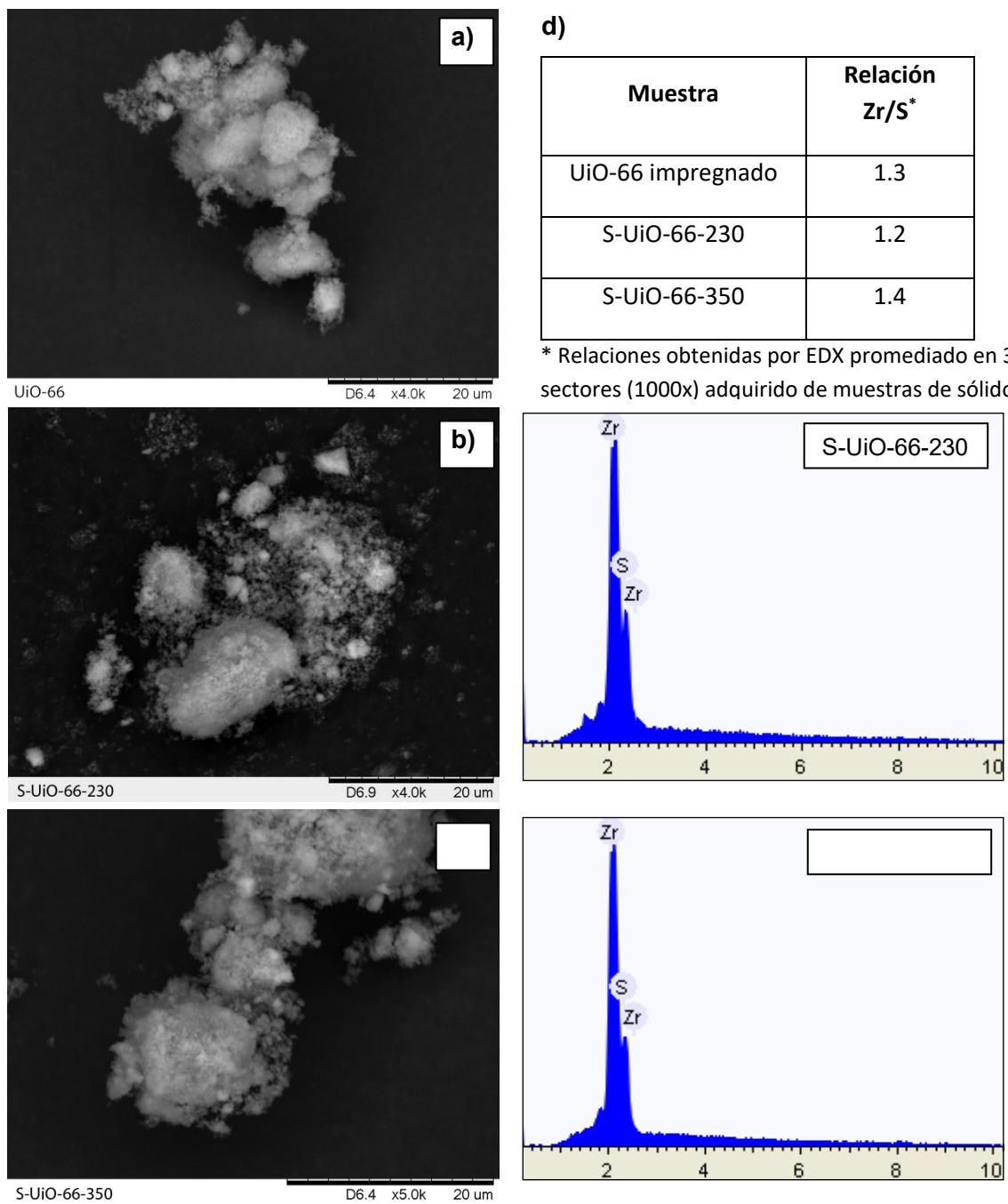
**Figura A2.** Perfiles TGA-dTGA (He) de la sal  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y de los gases desprendidos seguidos por espectrometría de masas.



**Figura A3.** Perfiles TPD-NH<sub>3</sub>: a) UiO-66 pretratado en He durante 60 min a 230 °C y 350 °C, respectivamente; b) UiO-66 sulfatado pretratado en He durante 60 min a 230 °C y a 350 °C, respectivamente. **Sitios ácidos débiles:** obtenidos por integración del área TPD entre 50 °C y 150 °C. **Sitios de acidez media:** obtenidos por integración del área TPD entre 150 °C y 230 °C. **Sitios ácidos fuertes:** obtenidos por integración del área TPD entre 230 °C y 350 °C.



**Figura A4.** XRD de la muestra UiO-66 degradada térmicamente en donde pueden verse la intensidad de las señales de la zirconia tetragonal.



**Figura A5.** Imágenes de SEM y del espectro EDX de: a) UiO-66 sintetizado; b) S-UiO-66 tratado a 230 °C en He durante 60 min; c) S-UiO-66 tratado a 350 °C en He durante 60 min; d) Tabla con las relaciones atómicas Zr/S de las muestras sulfatadas.

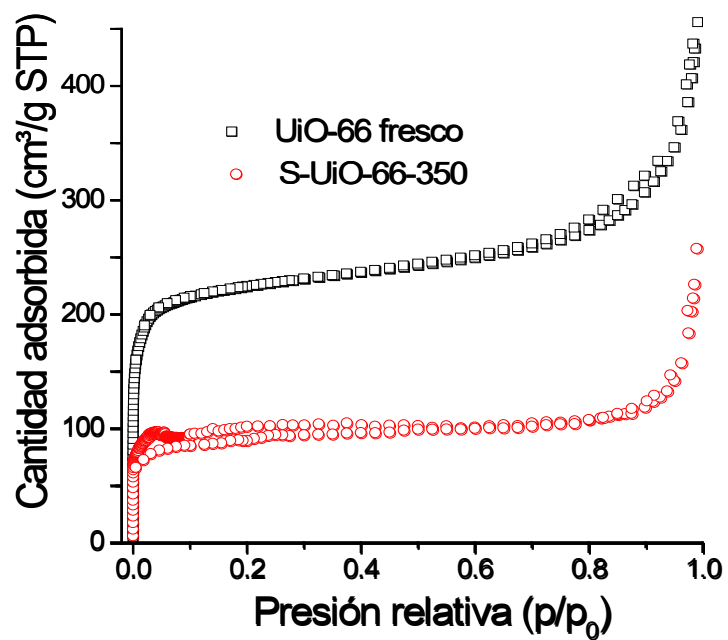


Figura A6. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

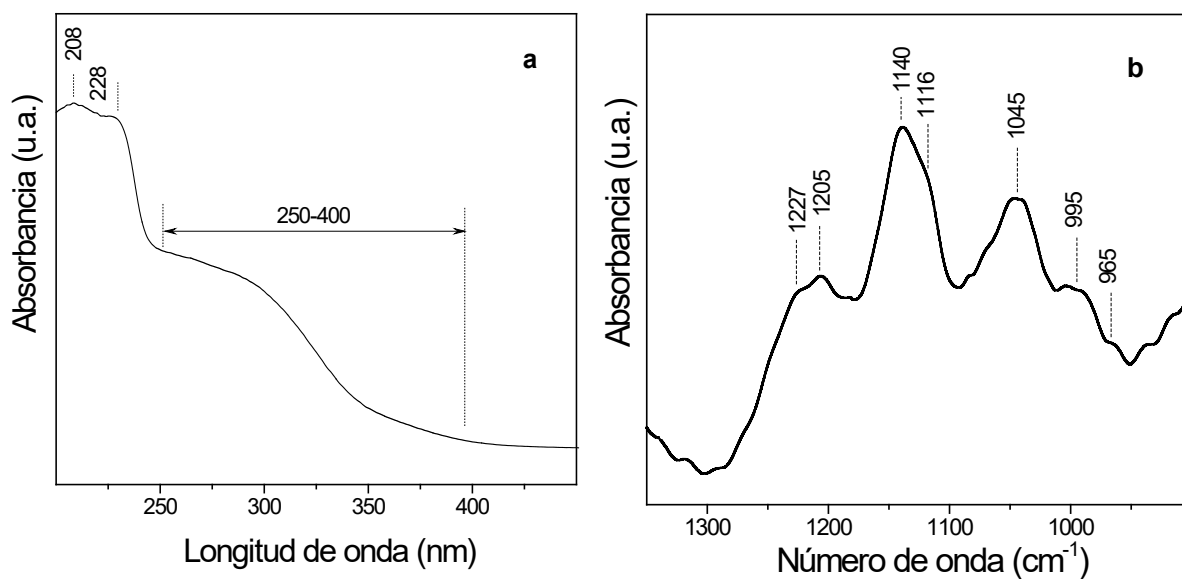


Figura A7. a) Espectro DRS UV-VIS; b) Espectro FTIR. La muestra de zirconia sulfatada fue calcinada durante 2 horas en aire a 500 °C antes de reacción.



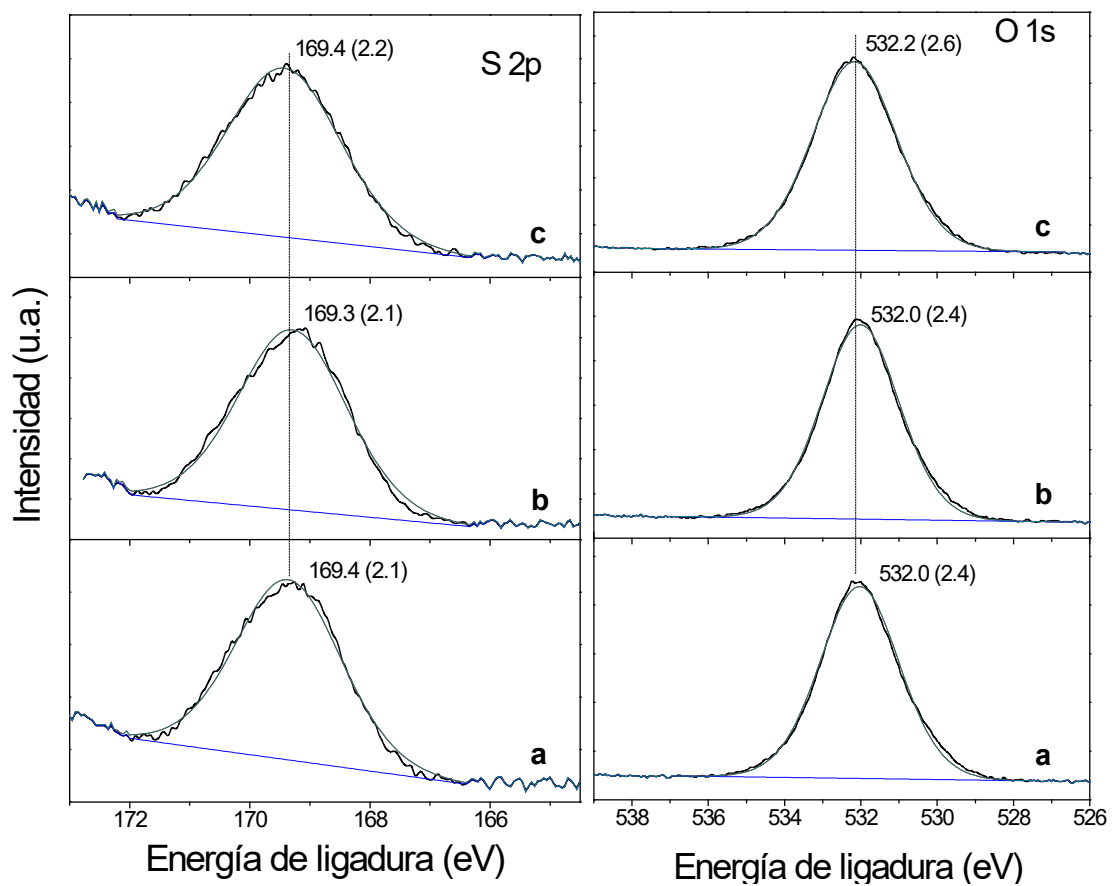
Muestra	MOF <sup>(1)</sup>	SO <sub>x</sub>
UiO-66	1705	
	1578	
UiO-66-230	1508	
	1400	
UiO-66-350	1018	
	746	
	669	
	555	
	480	
	454	
UiO-66 impregnado	1705	1285
	1578	1240
	1508	1231
	1400	1156
	1018	1113
	746	1048
	669	996
	555	961
	480	779
	454	734
	617	

Muestra	MOF <sup>(1)</sup>	SO <sub>x</sub>
S-UiO-66-230	<b>1694</b> <sup>(2)</sup>	1285
	1578	1240
	1508	1231
	1400	1156
	1018	1113
	746	1048
	669	996
	555	961
	480	779
	454	734
S-UiO-66-350		617
	<b>1693</b> <sup>(2)</sup>	1285
	1578	1240
	1508	1231
	1400	1156
	1018	1113
	746	1048
	<b>659</b> <sup>(2)</sup>	996
	<b>548</b> <sup>(2)</sup>	961
	480	779
454	734	
	617	

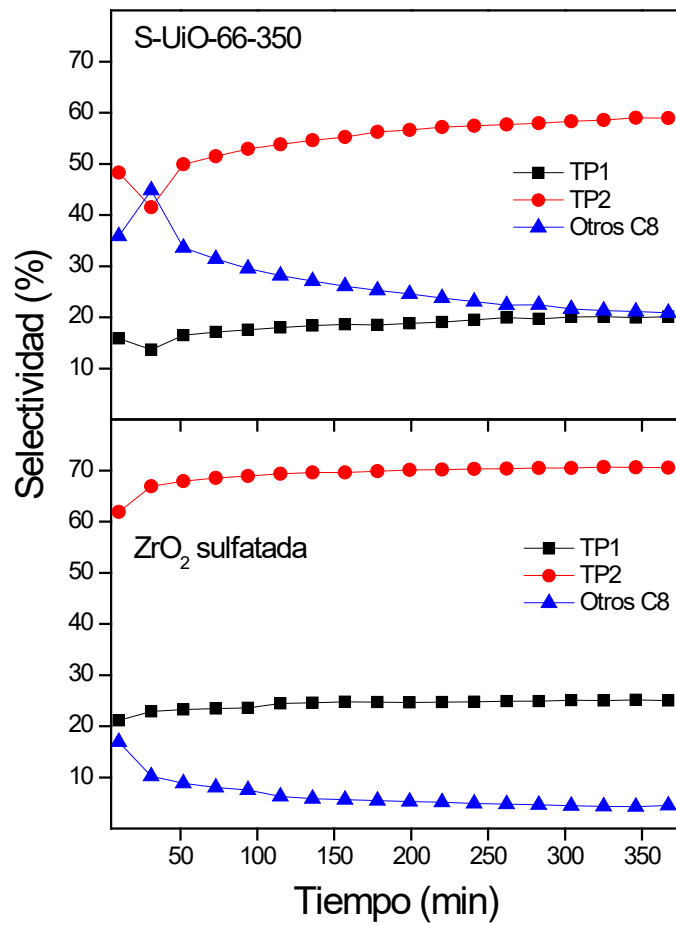
<sup>(1)</sup> La banda más importante en la región del clúster de Zr-MOF UiO-66.

<sup>(2)</sup> Las señales que cambian la frecuencia de vibración se indican en letras rojas.

**Tabla A2.** Posiciones de las bandas en el espectro infrarrojo (cm<sup>-1</sup>).



**Figura A8.** Espectro XPS del MOF sulfatado. A la izquierda la región S 2p; A la derecha la región O 1s: a) UiO-66 impregnado; b) S-UiO-66-230; c) S-UiO-66-350.



**Figura A9.** Selectividad obtenida en la reacción de dimerización de isobuteno a 180 °C para: a) S-UiO-66-350; b) zirconia sulfatada comercial, donde TP1 se refiere a 2,4,4-trimetilpent-1-eno; TP2 se refiere al 2,4,4-trimetilpent-2-eno. Otros productos C<sub>8</sub><sup>=</sup> (2,3,4-trimetilpent-1-eno, 2,3,4-trimetilpent-2-eno, 3,4,4-trimetilpent-2-eno y otros isómeros olefínicos C<sub>8</sub><sup>=</sup>). P = 1 atm. WHSV = 5 h<sup>-1</sup>.





#### **4.3. Estudio sobre la reactividad del 1-buteno usando materiales basados en zeolitas**

Este apartado corresponde al estudio de la reactividad del 1-buteno cuando la reacción se llevó a cabo sobre distintas zeolitas comerciales e intercambiadas con elementos metálicos de transición. También se han recogido los resultados de caracterización que pueden ayudar a interpretar los resultados catalíticos.

Se realizaron ensayos catalíticos de menos de una hora de duración, para determinar las actividades iniciales y las selectividades hacia diferentes productos. Este estudio fue realizado a 150, 200, 250 y 300 °C, y la subida de temperatura se realizó en atmosfera de He.

En esta reacción se han estudiado 4 tipos de zeolitas comerciales: ZSM-5, Beta, 13X y 5A. Como ya se indicó en la parte experimental, las zeolitas ZSM-5 y Beta fueron adquiridas en su forma amónica ( $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  y  $\text{NH}_4\text{-Beta}$ ), es decir, estos aluminosilicatos tienen incorporados cationes amonio en su estructura [44]. Sin embargo, estas zeolitas suelen ser calcinadas para que los cationes amonio se descompongan y se formen protones ( $\text{H-ZSM-5}$  y  $\text{H-Beta}$ ) [45]. Estas zeolitas también han sido intercambiadas con elementos metálicos de transición, como el Ni o el Co, para otorgarles acidez de Lewis [46]. Por otro lado, las zeolitas 13X y 5A, presentan en su estructura elementos alcalinos ( $\text{Na}^+$ ) y alcalinotérreos ( $\text{Ca}^{2+}$ ), respectivamente, que son incorporados durante su síntesis, por lo que estas zeolitas no presentan acidez de tipo Brønsted. Mientras que en un estudio de la acidez de la zeolita 13X se ha demostrado que muestra sitios de acidez de Lewis moderada, debido a la presencia de  $\text{Na}^+$  [47], en el caso de la zeolita 5A se ha descrito que el  $\text{Ca}^{2+}$  presente puede encontrarse formando parte de un carbonato superficial, lo que aportaría una cierta basicidad [44]. Estas zeolitas también han sido sometidas a intercambio iónico con Ni para proporcionales sitios ácidos de Lewis.

Como bien describe la literatura, la reacción con 1-buteno en presencia de este tipo de zeolitas, se suele llevar a cabo bajo condiciones de presión [48–51]. Sin embargo, en esta Tesis Doctoral las reacciones se llevaron a cabo en condiciones más suaves en una búsqueda de procesos más sostenibles.

#### 4.3.1. Resultados de caracterización

En primer lugar, en relación a la caracterización de los materiales basados en zeolitas, se realizó un análisis elemental de todas las zeolitas, con el que se pretende determinar la concentración de iones  $\text{Ni}^{\delta+}$  que fue posible insertar en la estructura de cada zeolita, así como la concentración del resto de elementos químicos. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.3.

Muestra	Elemento químico	% incorporado	DE* (%)	DER** (%)	LC*** (%)
H-ZSM-5	Ca	0,0	0,0	0,2	0,0
	Ni	0,0	0,0	0,3	0,1
	Al	3,9	0,0	0,2	0,3
	Na	0,2	0,0	0,4	0,1
	Si	25,6	0,2	0,9	0,2
Ni-H-ZSM-5	Ca	0,0	0,0	1,0	0,0
	Ni	0,7	0,0	0,4	0,1
	Al	3,4	0,0	0,6	0,2
	Na	0,5	0,0	0,4	0,1
	Si	36,9	0,2	0,4	0,3
Ni-NH <sub>4</sub> -ZSM-5	Ni	4,1	0,1	1,5	0,0



<b>Muestra</b>	<b>Elemento químico</b>	<b>% incorporado</b>	<b>DE* (%)</b>	<b>DER** (%)</b>	<b>LC*** (%)</b>
<b>H-Beta</b>	Ca	0,1	0,0	0,2	0,1
	Ni	0,0	0,0	1,1	0,2
	Al	4,2	0,0	0,4	0,3
	Na	0,1	0,0	25,3	0,2
	Si	33,2	0,1	0,3	0,3
<b>Ni-H-Beta</b>	Ca	0,0	0,0	0,4	0,1
	Ni	1,5	0,0	1,0	0,1
	Al	3,5	0,0	0,8	0,3
	Na	0,1	0,0	5,9	0,1
	Si	37,3	0,2	0,6	0,3
<b>13X</b>	Ca	0,1	0,0	1,7	0,1
	Ni	1,4	0,0	0,2	0,1
	Al	18,2	0,1	0,4	0,3
	Na	11,0	0,1	0,6	0,1
	Si	17,7	0,1	0,7	0,1

Muestra	Elemento químico	% incorporado	DE* (%)	DER** (%)	LC*** (%)
Ni-13X	Ca	0,3	0,0	1,0	0,1
	Ni	11,2	0,2	2,0	0,1
	Al	19,3	0,2	0,9	0,3
	Na	4,5	0,0	0,8	0,1
	Si	19,1	0,1	0,7	0,2
5A	Ca	9,1	0,0	0,1	0,1
	Ni	0,0	0,0	0,9	0,1
	Al	21,5	0,0	0,2	0,3
	Na	2,8	0,0	0,8	0,1
	Si	15,6	0,2	1,0	0,1
Ni-5A	Ca	4,5	0,0	1,0	0,1
	Ni	10,0	0,0	0,5	0,1
	Al	19,6	0,0	0,2	0,3
	Na	1,1	0,0	0,6	0,1
	Si	16,5	0,0	0,1	0,1

\*DE: Desviación estándar

\*\*DER%: Desviación Estándar Relativa (%)

\*\*\*LC: Límite de Confianza con un nivel de confianza del 95,4%.

**Tabla 4.3:** Análisis elemental de las zeolitas.

En la Tabla 4.3 se puede observar que, tal y como apuntan en la literatura, la relación Si/Al es mayor en la zeolita H-ZSM-5 y H-Beta que en las zeolitas 13X y 5A [44]. También se ha podido comprobar la presencia de Na (11,0%) y Ca (9,1%) en las zeolitas 13X y 5A, respectivamente. En cuanto al intercambio de Ni<sup>δ+</sup> llevado a cabo en estas zeolitas puede decirse que este fue mayor en el caso de las zeolitas 13X y 5A, llegando a incorporar hasta un 11,2 y 10,0%, respectivamente. Además, se puede observar que tras el intercambio, el contenido en Na y Ca presente en estas dos zeolitas disminuyó hasta el 41 y 50 %, respectivamente. También destaca la presencia de un 1,4% de Ni en la zeolita 13X sin intercambiar, y que se verificará en estudios posteriores a esta Tesis. En resumen, el intercambio de la H-ZSM-5 y la H-Beta solo supuso la incorporación de un 0,7 y un 1,5% de Ni, respectivamente. Contrariamente a este resultado, en la zeolita Ni-NH<sub>4</sub>-ZSM-5 se llegó a incorporar hasta un 4% de Ni.

En ciertos trabajos [52,53], se ha apuntado a que cuando la concentración de Ni es menor del 3% existe una buena dispersión de este elemento metálico en la estructura de la zeolita. Sin embargo, cuando la concentración de Ni es superior al 3% la dispersión disminuye, debido a la formación de clústeres de NiO, que interaccionan fuertemente con la estructura de la zeolita (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y que, en el caso de la reacción con 1-buteno, podría hacer más difícil la interacción con el doble enlace del reactivo debido a impedimentos estéricos.

También se estudiaron los aspectos texturales de una gran parte de los materiales zeolíticos probados, y para ello se determinaron las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>. En la Tabla 4.4 se recogen los valores de áreas superficiales (S<sub>BET</sub>) y los volúmenes de micro y mesoporos.

Catalizadores	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{mesoporo}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{microporo}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
NH <sub>4</sub> -ZSM-5	310	0.046	0.111
H-ZSM-5	274	0.055	0.093
Ni-H-ZSM-5	432	0.106	0.135
H-Beta	518	0.747	-
Ni-H-Beta	519	0.781	-
13X	581	0.150	0.196
Ni-13X	125	0.246	-
5A	400	0.087	0.133
Ni-5A	36	0.138	-

**Tabla 4.4:** Principales parámetros morfológicos de varias de las zeolitas usadas en reacción.

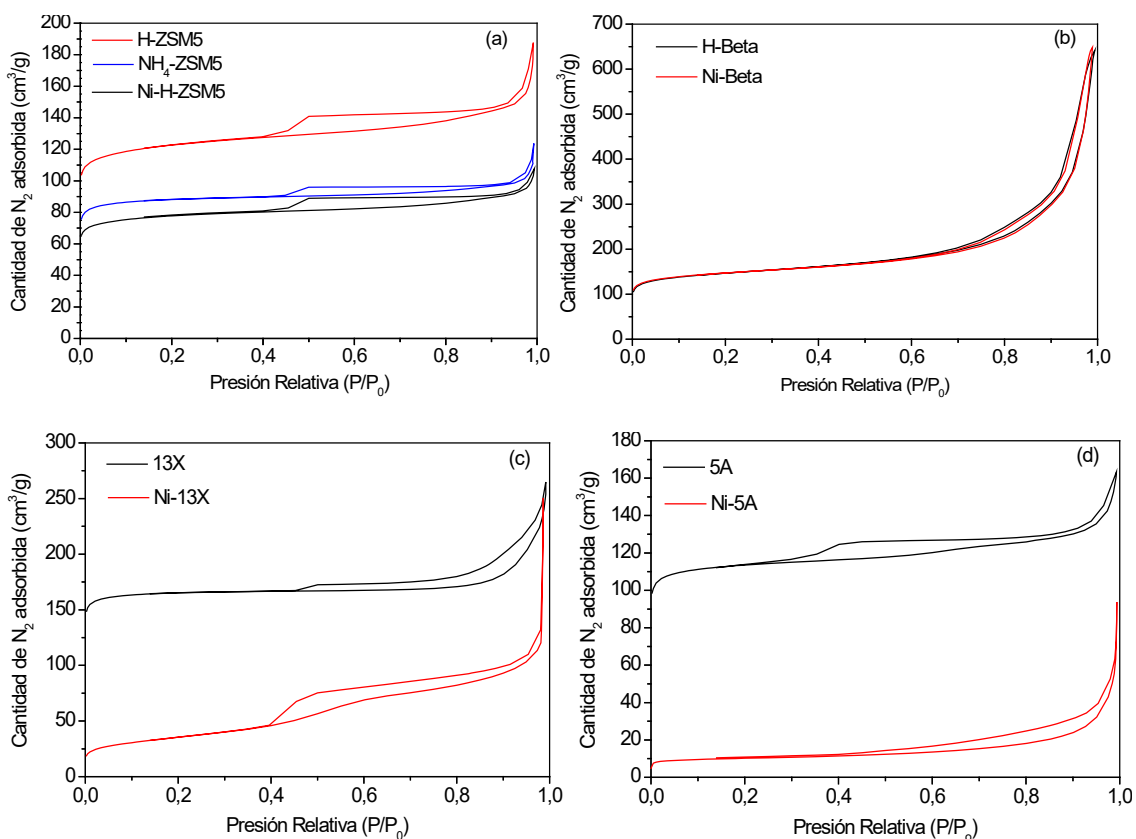
En la Figura 4.14 pueden observarse las isotermas de adsorción obtenidas para cada una de las zeolitas. En la Figura 4.14a se puede observar que los materiales basados en la zeolita ZSM-5 presentan una isoterma Tipo I que es típica de los materiales microporosos [54]. Esto puede ser corroborado por lo volúmenes de microporo y mesoporo recopilados en la Tabla 4.4, donde puede verse que el volumen de microporos es prácticamente el doble que el de mesoporos, para la zeolita original, NH<sub>4</sub>-ZSM-5, y para la H-ZSM-5. Curiosamente la zeolita Ni-H-ZSM-5 presenta una mesoporosidad mayor. Como podemos ver en la Tabla 4.4, este aumento de la mesoporosidad es un fenómeno que ocurre en todas las muestras de zeolita intercambiadas con Ni. En cuanto a los valores de área superficial parece que la calcinación de la forma amónica (NH<sub>4</sub>-ZSM-5) provoca un ligero descenso en el valor de  $S_{\text{BET}}$  (H-ZSM-5). Mientras que el posterior intercambio con Ni dio lugar a un aumento considerable de la  $S_{\text{BET}}$  de la muestra Ni-H-ZSM-5. Este hecho es sorprendente y contradice estudios previos en los que utilizaron el mismo método de intercambio [55].

Por otra parte, los materiales basados en la zeolita Beta muestran un comportamiento diferente, como su elevada mesoporosidad, lo cual se refleja en los datos reportados en la Tabla 4.4 y en la Figura 4.14b. En esta última se observa que estos catalizadores presentan una isoterma Tipo IV, que es característica de los materiales mesoporosos [54]. Por otra parte, la incorporación de Ni por intercambio iónico no supuso ninguna diferencia en las propiedades morfológicas de estos catalizadores, ya que como puede verse en la Figura 4.14b, las isotermas se superponen y los valores de  $S_{\text{BET}}$  y  $V_{\text{mesoporo}}$  que se indican en la Tabla 4.4 son prácticamente idénticos.

En cuanto a los materiales basados en la zeolita 13X, la zeolita de partida posee carácter microporoso (como es constatado en la Figura 4.14c, donde puede verse que presenta una isoterma de Tipo I), y un área superficial bastante elevada de  $518 \text{ m}^2/\text{g}$ . Estas características se ven alteradas con la introducción de Ni, observándose una drástica reducción de los valores de superficie BET, bajando hasta  $125 \text{ m}^2/\text{g}$ , y por la pérdida de microporosidad y el aumento de la mesoporosidad, como puede verse en la Tabla 4.4.

En el caso de las zeolitas 5A se pudo deducir una tendencia similar (Figura 4.14d y Tabla 4.4), aunque en este caso el área superficial fue significativamente más baja que en la 13X. La zeolita 5A presenta una isoterma Tipo I, mientras que la zeolita Ni-5A presenta una isoterma Tipo III, lo que significa que la interacción entre adsorbato y adsorbente es débil [54]. Como en el caso de la zeolita 13X, en la 5A intercambiada con Ni se detecta una pérdida de volumen de microporo lo cual puede deberse a que las especies de Ni bloquean las entradas de dichos microporos [52]. Este dato puede estar relacionado con los del análisis químico, ya que como se puede comprobar en la Tabla 4.3, estas dos zeolitas fueron las que mayor porcentaje de intercambio de Ni presentan.

Por último puntualizar que todas presentan un ciclo de histéresis en sus isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$ , lo cual puede asociarse con la presencia de mesoporos (Figura 4.14 y Tabla 4.4) [56].

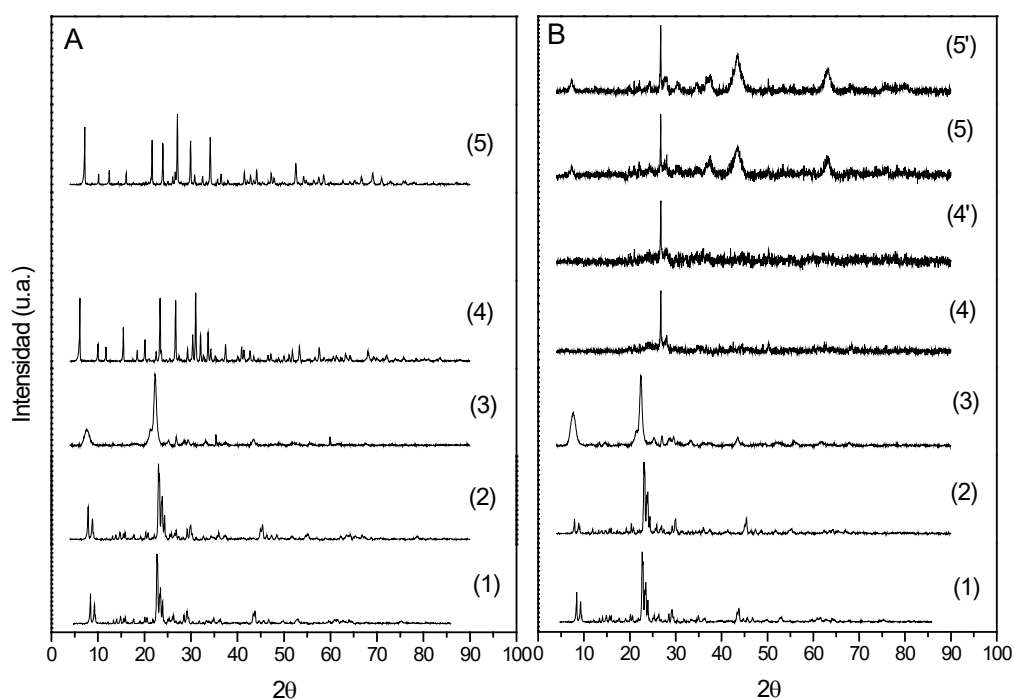


**Figura 4.14:** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las distintas zeolitas usadas: a) Ni-H-ZSM-5, NH<sub>4</sub>-ZSM-5 y H-ZSM-5; b) Beta y Ni-H-Beta; c) 13X y Ni-13x; d) 5A y Ni-5A.

Además, la estructura y cristalinidad de estos materiales derivados de zeolitas ha sido estudiada por XRD. Estos se presentan en la Figura 4.15, tanto para las zeolitas de partida (Figura 4.3.3A), como para las zeolitas intercambiadas con Ni (Figura 4.15B). Los patrones XRD de las zeolitas no intercambiadas presentan unos picos característicos de su estructura cristalina. Por ejemplo, los picos de los materiales basados en la zeolita ZSM-5 se encuentra en el rango de  $2\theta = 7 - 9^\circ$  y  $23 - 25^\circ$  [57]. Si comparamos la zeolita amónica comercial (NH<sub>4</sub>-ZSM-5) con la zeolita protonada lograda tras la calcinación (H-ZSM-5), podemos ver que no existen diferencias significativas, ya que en ambos casos los picos más intensos están presentes a  $7.9, 8.8, 23.1, 23.2, 23.6, 23.9$  y  $24.3^\circ$  (Figura 4.15A (1) y (2)). Estos picos se mantuvieron cuando se introdujo Ni en la zeolita (Figura 4.15B (1) y (2)). En el caso de la zeolita NH<sub>4</sub>-ZSM-5 se pudo observar una pérdida de la cristalinidad cuando se incorporó el Ni. Las pérdidas de cristalinidad se estimaron según el método propuesto en la bibliografía, basado en la relación entre las intensidades del

pico de difracción característico y considerando el 100% de cristalinidad para la zeolita de partida [58,59]. En el caso de la muestra ZSM-5, se tuvo en cuenta el pico más intenso recogido a un valor  $2\theta$  de  $23,1^\circ$ . Los valores de cristalinidad obtenidos fueron del 91% y 97% para Ni-NH<sub>4</sub>-ZSM-5 y Ni-H-ZSM-5, respectivamente. Por otro lado, la zeolita Beta suele presentar picos de difracción característicos entre  $7$  y  $9^\circ$  y entre  $21,5$  y  $24,5^\circ$  [57], lo cual está en consonancia con el difractograma representado, donde pueden observarse estos picos a  $7,6^\circ$  y  $22,4^\circ$  (Figura 4.15A (3)). La intensidad de estos picos se usó como referencia para estimar la cristalinidad relativa de la zeolita Ni-H-Beta. En este caso puede decirse que la presencia de Ni en la estructura de esta zeolita apenas distorsionó su estructura cristalina ya que se obtuvieron valores del 97%. Por otro lado, en literatura se comprobó que la zeolita 13X presenta picos a un valor  $2\theta$  de  $5$ ,  $15$ ,  $23$ ,  $27$  y  $32^\circ$  [57], que pueden observarse en la Figura 4.15A (4). Sin embargo, tras la incorporación del Ni, para formar la zeolita Ni-13X, estos picos ya no son visibles (Figura 4.15B (4')), lo cual puede deberse a la pérdida de cristalinidad. Además, también se ha representado el difractograma de la zeolita 13X intercambiada con Ni pero sin calcinar (Figura 4.15B (4)) donde no se apreciaron grandes diferencias respecto a la zeolita Ni-13X que si fue calcinada. Asimismo, la zeolita 5A presenta picos a un valor  $2\theta$  de  $7$ ,  $22$ ,  $24$ ,  $27$ , y  $30$ ,  $35^\circ$  [57] que pueden observarse en el difractograma que se representa en la Figura 4.15A (5). Del mismo modo, estos picos vuelven a estar ausentes en el caso del difractograma de la zeolita 5A intercambiada con Ni (Figura 4.15B (5')). También se representó el difractograma de la zeolita Ni-5A no calcinada (Figura 4.15B (5)) pero tampoco se apreciaron cambios significativos respecto al difractograma de la zeolita Ni-5A que si fue calcinada. Existe una clara diferencia al comparar los difractogramas de Ni-13X y Ni-5A, y es que a pesar de la casi completa pérdida de la cristalinidad en ambos casos, la zeolita Ni-5A presenta picos destacados a  $37,4$ ,  $43,4$ ,  $63,1$ ,  $75,6$  y  $79,7^\circ$ . Estos picos son atribuidos a la presencia de NiO cúbico (patrón 01-073-1519). Estos picos también pueden observarse en el difractograma de la zeolita Ni-5A no calcinada. El tamaño medio de estas partículas de NiO es de aproximadamente  $5,7$  nm y se estimó empleando la ecuación de Scherrer, citada en el capítulo 3 de Materiales y Métodos Experimentales.

La formación de óxido de níquel en la Ni-5A puede deberse a que no todo el Ni fue intercambiado por Ca, y un % del Ni podría haber quedado depositado en la superficie. Además, como comentamos anteriormente, un porcentaje de Ni superior al 3% también puede facilitar la formación de este óxido, y como pudimos ver en la Tabla 4.3, en la 5A se incorporó un 10%. Algo similar puede haber pasado con la Ni-13X, donde también se incorporó mucho más de un 3% de Ni (11,2%). Sin embargo, puede que el óxido formado presente un tamaño de partícula inferior al que se puede detectar por esta técnica.



**Figura 4.15:** Patrones XRD de las zeolitas no intercambiadas (A) y las zeolitas intercambiadas con Ni (B). (A): (1) NH<sub>4</sub>-ZSM5; (2) H-ZSM-5; (3) H-Beta; (4) 13X; (5) 5A. (B): (1) Ni-NH<sub>4</sub>-ZSM5; (2) Ni-H-ZSM-5; (3) Ni-H-Beta; (4) Ni-13X; (4') Ni-13X no calcinada; (5) Ni-5A; (5') Ni-5A no calcinada.



Indicar que en general, cuando una zeolita ácida se intercambia con Ni se produce una disminución de la acidez total y de la fuerza ácida [52]. En el caso concreto de la zeolita ácida H-ZSM-5 se ha observado, al incorporar Ni, que se modera la acidez, con una disminución de los sitios ácidos de Brønsted ( $H^+$ ) y un aumento de los sitios ácidos de Lewis, especialmente en la superficie externa de los cristales de zeolita [60]. Una futura caracterización de los centros ácidos por TPD-NH<sub>3</sub> está prevista con objeto de ampliar los datos disponibles de caracterización.

#### **4.3.2. Resultados catalíticos y discusión**

En este apartado, se van a presentar los resultados catalíticos obtenidos en la reacción de dimerización del 1-buteno. Estos se presentan en dos bloques distintos, por un lado los resultados alcanzados con las zeolitas comerciales usadas y por el otro, con las zeolitas intercambiadas.

##### **4.3.2.1. Rendimiento catalítico de las zeolitas comerciales H-ZSM-5, H-Beta, 13X y 5A**

La Tabla 4.5 recoge los valores de conversión del 1-buteno a distintos tiempos de reacción. De forma general puede decirse que en todos los casos se produce un aumento de la conversión en función de la temperatura. Por otro lado, las zeolitas 13X y 5A resultaron inactivas a la temperatura de 150 °C. Sin embargo, ambas zeolitas se activaron y mostraron conversiones iniciales del 17 y 18%, respectivamente al alcanzar los 200 °C. También puede observarse que a partir de los 200 °C este aumento es mucho más acusado en el caso de las zeolitas ácidas que en el de las zeolitas 13X y 5A, lo cual corresponde a que estas dos últimas no presentan sitios ácidos de Brønsted en su estructura [44]. Por último, destaca que durante el tiempo que dura este análisis, la conversión no decrece especialmente.

En resumen, puede decirse que el orden de actividad catalítica en términos de conversión y estabilidad es el siguiente: H-ZSM-5 > H-Beta > 13X > 5A.

Temperatura (°C)	H-ZSM-5		H-Beta		13X		5A	
	10 min	50 min	10 min	50 min	10 min	50 min	10 min	50 min
150	46	40	45	45	0	0	0	0
200	50	45	46	43	17	15	18	7
250	79	73	61	51	38	38	24	22
300	96	95	80	58	45	44	28	25

**Tabla 4.5:** Valores de conversión a los 10 y a los 50 minutos de reacción obtenidos con las cuatro zeolitas comerciales estudiadas. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h<sup>-1</sup>.

Como ya se ha indicado en el apartado 1.3, a temperaturas por encima de 150 °C, la conversión de la molécula de 1-buteno conduce a la formación de una gran variedad de compuestos, originados a partir de reacciones de isomerización, dimerización, polimerización, craqueo, realquilación entre los fragmentos producidos o metátesis entre olefinas. Por lo tanto, a la hora de clasificar los productos detectados por cromatografía de gases nos basaremos en:

Isomerización: isómeros (C<sub>4</sub><sup>-</sup>) del 1-buteno.

Dimerización: (C<sub>8</sub><sup>-</sup>).

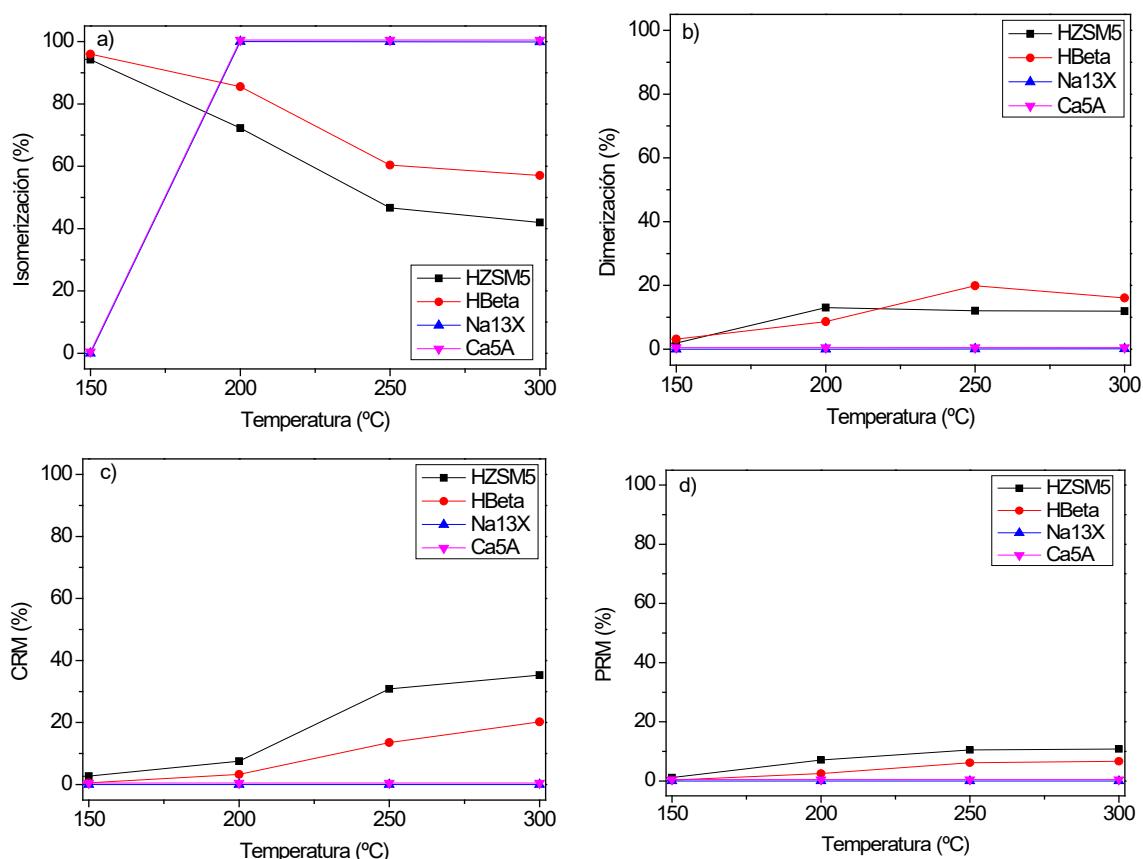
Craqueo-realquilación-metátesis (CRM): (C<sub>3</sub><sup>-</sup>), (C<sub>5</sub><sup>-</sup>), (C<sub>6</sub><sup>-</sup>), (C<sub>7</sub><sup>-</sup>).

Polimerización-realquilación-metátesis (PRM): (C<sub>9</sub><sup>-</sup>), (C<sub>10</sub><sup>-</sup>), (C<sub>11</sub><sup>-</sup>), (C<sub>12</sub><sup>-</sup>), (C<sub>13</sub><sup>-</sup>), o superiores.

Por lo tanto, a pesar de que nuestro interés se centra en la obtención de olefinas de 8 carbonos, que tras su hidrogenación puedan ser utilizadas como aditivos de combustible jet-fuel [10,61,62], muchos de los compuestos que se obtienen a partir del 1-buteno pueden ser usados también como aditivos de combustibles, como es el caso de los hidrocarburos saturados obtenidos tras la hidrogenación de olefinas con un número de carbonos superior a 8 [8]. Por otro lado, las olefinas de menos de 8 carbonos

pueden usarse como precursores para la producción de combustibles [49] o, en el caso del propano y el butano como combustibles gaseosos [50].

A continuación, se van a presentar los resultados de selectividad iniciales, obtenidos a los 10 minutos, cuando se utilizan las cuatro zeolitas comerciales calcinadas (H-ZSM-5, H-Beta, 13X y 5A), en forma de grafica comparativa, Figura 4.16.



**Figura 4.16:** Resultados de isomerización (a), dimerización (b), craqueo-realquilación-metátesis (c) y polimerización-realquilación-metátesis (d) obtenidos con las zeolitas H-ZSM-5, H-Beta, 13X y 5A, al inicio de la reacción.  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $WHSV = 1,3 \text{ h}^{-1}$ .

De los resultados de selectividad presentados en la Figura 4.16, se podría destacar que principalmente se producen isómeros del 1-buteno, cuya formación ya ha sido descrita en el apartado 1.3. La isomerización del 1-buteno es una estrategia utilizada en multitud de procesos industriales para obtener isobuteno, que como ya

hemos comentado puede ser sometido a una reacción de dimerización para producir olefinas  $C_8^=$ , los cuales pueden ser convertidos en hidrocarburos saturados  $C_8$  mediante una reacción de hidrogenación, y servir como aditivo de combustible [63,64].

En el caso de las zeolitas H-ZSM-5 y H-Beta, a partir de los 150 °C, la tasa de isomerización decrece en beneficio de la producción de dímeros  $C_8^=$ , pero también de productos CRM y PRM. Esta observación para las zeolitas ácidas concuerda con lo propuesto en otros estudios, donde se apunta a que en las reacciones catalizadas por centros ácidos fuertes, un aumento de la temperatura supone un aumento de la selectividad hacia estos productos [65,66]. También es relevante que, a 200 °C de temperatura de reacción, tanto en el caso de la zeolita H-Beta como en el de la zeolita H-ZSM-5, se produce mayor cantidad de dímeros que de productos de CRM o de PRM, llegándose a valores de selectividad de dimerización del orden del 13% con H-ZSM-5. Al aumentar la temperatura hasta 250 °C, la selectividad hacia la dimerización disminuye levemente en el caso de la zeolita H-ZSM-5 y aumentan acusadamente los valores de CRM y PRM. Por otro lado, la selectividad a la dimerización aumenta en el caso de la H-Beta, alcanzado un 20% a los 250 °C y permaneciendo los valores de CRM y PRM más bajos. Sin embargo, a partir de los 300 °C la selectividad a la dimerización decrece y aumentan los fenómenos de CRM.

En cambio, las zeolitas 13X y 5A generan únicamente isómeros  $C_4^=$  a partir de los 200 °C, lo cual está relacionado con su baja acidez [44], probablemente de tipo Lewis [47].

Por lo tanto, el mejor resultado de selectividad hacia la dimerización fue el conseguido por la zeolita H-Beta a la temperatura de 250 °C, alcanzando un valor de selectividad del 20%. Aunque la H-ZSM-5 es más activa que la H-Beta a esta temperatura, 79% versus 61%. Este resultado guarda relación con lo indicado por Malaika et al. [8], que apuntaron a que en la industria se suele trabajar con valores de conversión inferiores al 60% para disminuir la producción de reacciones secundarias y así aumentar la selectividad hacia la dimerización. Por otra parte, la mayor contribución de mesoporosidad en H-Beta (Tabla 4.4) puede dar lugar a una disminución de los procesos difusionales, que pueden conducir a que se reduzca la generación de productos

secundarios, que además podrían quedar retenidos en forma de coque sobre los poros más pequeños de H-ZSM-5 [65] desactivándola.

#### 4.3.2.2. *Rendimiento catalítico de las zeolitas intercambiadas con elementos metálicos de transición*

La fuerza ácida de los sitios ácidos de Brønsted de las zeolitas, particularmente en la zeolitas H-ZSM-5 y H-Beta, han conseguido catalizar la dimerización de la molécula de buteno, pero también han dado lugar a reacciones secundarias de isomerización, PRM y CRM, como ya apuntaban otros estudios [67,68]. Por ello, se probó a sustituir los ácidos de Brønsted de estas zeolitas por cationes de elementos metálicos de transición, como el  $\text{Ni}^{\delta+}$  o el  $\text{Co}^{\delta+}$ , que actuaran como sitios ácidos de Lewis. Los sitios ácidos de Lewis presentan una fuerza ácida más moderada que puede disminuir la actividad del catalizador [69], lo cual puede minimizar los fenómenos catalíticos secundarios. Por otro lado, para otorgarle acidez de Lewis a las zeolitas 13X y 5A, también fueron sometidas a un intercambio iónico con Ni. Con ello hemos intentado emular las condiciones de reacción que se llevaron a cabo en un estudio en el que se consiguió una selectividad del 95% hacia la producción de  $\text{C}_8^-$ , sobre una zeolita 5A intercambiada con Ni, trabajando a 160 °C, y a presiones de 50 bar y WHSV de 38  $\text{h}^{-1}$  [68]. En este caso tendremos un efecto co-catiónico, es decir, una cooperación entre cationes por parte del  $\text{Na}^+$  y del  $\text{Ni}^{\delta+}$  (en la 13X) o del  $\text{Ca}^{2+}$  y del  $\text{Ni}^{\delta+}$  (en la 5A). De esta forma se pretende inducir cambios en la actividad y la selectividad del catalizador, ya que se disminuye la accesibilidad de los iones  $\text{Ni}^{\delta+}$  suponiendo la disminución de reacciones de realquilación o polimerización, al estar más impedido el ataque a la molécula adsorbida en el sitio activo [67].

Además, las zeolitas ZSM-5, 13X y 5A intercambiadas con Ni, también fueron probadas en reacción sin calcinar con objeto de comprobar si este pretratamiento de calcinación tiene algún efecto en las propiedades catalíticas.

Los resultados de las zeolitas intercambiadas serán discutidos por separado, por tanto en primer lugar, se estudiará la zeolita ZSM-5 intercambiada con Ni o con Co, y posteriormente las Beta, 13X y 5A.

A partir de la zeolita H-ZSM5, se prepararon dos muestras de Ni-H-ZSM-5 y Co-H-ZSM-5 con una concentración 0,3M de precursor. En la Tabla 4.6 se presentan los valores de conversión obtenidos cuando se usaron estas dos muestras como catalizadores, junto con los valores de conversión mostrados por la zeolita H-ZSM-5.

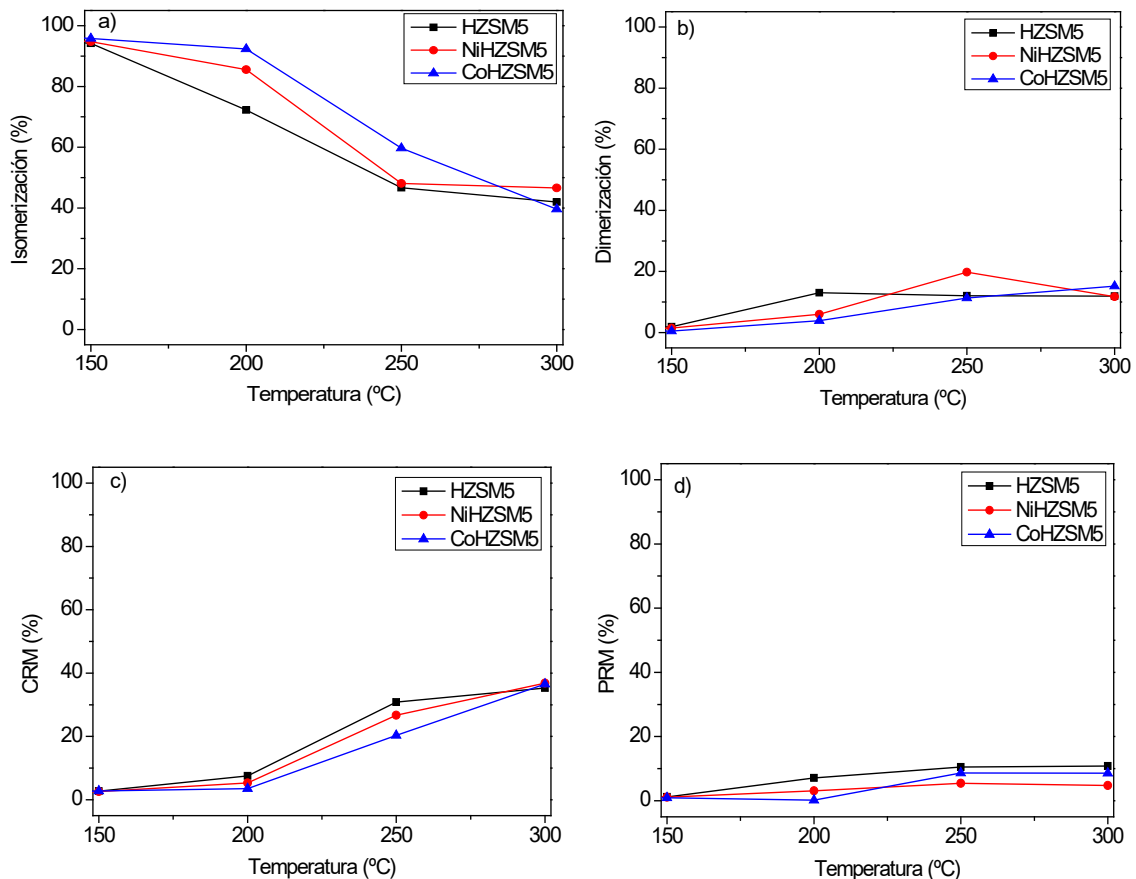
Temperatura (°C)	H-ZSM-5		Ni-H-ZSM-5		Co-H-ZSM-5	
	10 min	50 min	10 min	50 min	10 min	50 min
150	46	40	43	40	43	40
200	50	45	46	42	44	41
250	79	73	63	57	60	53
300	96	95	96	94	96	96

**Tabla 4.6:** Valores de conversión a los 10 y a los 50 minutos en reacción obtenidos con zeolitas H-ZSM-5, y con dicha zeolita intercambiada con Ni y con Co. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h<sup>-1</sup>.

Como puede observarse, los valores de conversión son bastantes altos, por lo que no se ha conseguido disminuir la actividad del catalizador H-ZSM-5 tras el intercambio. Por otro lado, la actividad de todas las zeolitas parece ser constante durante los 50 minutos de reacción. Sin embargo, no se puede excluir la formación de coque ya que las muestras después de reacción presentan un aspecto ennegrecido.

En cuanto a las selectividades de las muestras calcinadas (Figura 4.17) puede decirse que son principalmente selectivos hacia la producción de isómeros C<sub>4</sub><sup>=</sup>, al igual que ocurrió con la zeolita H-ZSM-5. A mayores temperaturas de reacción los procesos de isomerización empiezan a decrecer en favor de los de dimerización, CRM y PRM, lo cual puede volver a asociarse con el aumento de la actividad hacia reacciones secundarias al aumentar la temperatura [8]. Por otro lado, parece que la modificación

de la zeolita H-ZSM-5 con estos elementos metálicos disminuye ligeramente los procesos de CRM y PRM y aumenta la selectividad hacia la producción de olefinas. De hecho, se consigue hasta un 20% de selectividad a la temperatura de 250 °C en el caso de la zeolita Ni-H-ZSM5, superando la conseguida con la zeolita de partida (H-ZSM-5) a la misma temperatura (12%) e igualando la selectividad mostrada por la zeolita H-Beta (Figura 4.16b). Este aumento de la selectividad también puede relacionarse con un aumento del 50% del volumen de mesoporo de este material producido tras el intercambio con Ni, como pudimos ver en la Tabla 4.4. El aumento del volumen de mesoporo se puede relacionar con una disminución de los fenómenos difusionales que favorecen las reacciones de craqueo y polimerización [65].

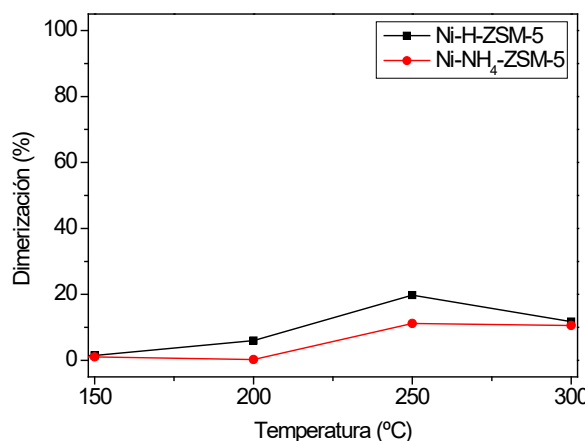


**Figura 4.17:** Resultados de isomerización (a), dimerización (b), craqueo-metátesis (c) y polimerización (d) de las zeolitas H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5 y Co-H-ZSM-5, al inicio de la reacción. P

= 1 atm, WHSV = 1,3 h<sup>-1</sup>.

Respecto a la comparación entre la zeolita Ni-H-ZSM-5 y Co-H-ZSM-5, puede verse en la Figura 4.17, que el rendimiento de esta última fue ligeramente inferior a la de la Ni-H-ZSM-5.

Por otro lado, para comprobar el efecto de la calcinación se preparó una muestra por intercambio con la zeolita NH<sub>4</sub>-ZSM-5 sin calcinar. Para comparar esta zeolita (Ni-NH<sub>4</sub>-ZSM-5) con la Ni-H-ZSM-5, nos fijaremos principalmente en las selectividades hacia la dimerización representadas en la Figura 4.18. Como puede apreciarse, la mayor selectividad se consiguió con el catalizador Ni-H-ZSM-5, por lo que se considera que el proceso previo de calcinación previa mejora el rendimiento del catalizador con Ni incorporado. Este hecho puede relacionarse con la diferente concentración de especies de Ni en ambas zeolitas, que pudimos comprobar en la Tabla 4.3. Es decir, la zeolita Ni-NH<sub>4</sub>-ZSM-5 presenta un porcentaje de Ni del 4%, mientras que la Ni-H-ZSM-5 solo presenta un 0,7%, por lo que no se puede desestimar que esta mayor concentración de lugar a problemas difusionales y/o impedimentos estéricos, causados por el confinamiento en las cavidades de las zeolitas con cationes de Ni, que reduzcan el acceso del reactivo a los sitios activos del catalizador [52].



**Figura 4.18:** Selectividad hacia la dimerización de las zeolitas Ni-H-ZSM-5 y Ni-NH<sub>4</sub>-ZSM-5, al inicio de la reacción. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h<sup>-1</sup>.



En cuanto a las muestras de zeolita Beta intercambiada con Ni o con Co, es preciso decir que, en general, muestran valores de conversión levemente menores que los mostrados por la zeolita H-Beta (Tabla 4.7). Por otro lado, se puede observar que los valores de conversión de las dos zeolitas intercambiadas decrecen muy ligeramente al igual que ocurre en el caso de la zeolita H-Beta. Por lo tanto, se puede considerar que estos materiales son estables, aunque son necesarios nuevos experimentos de más larga duración.

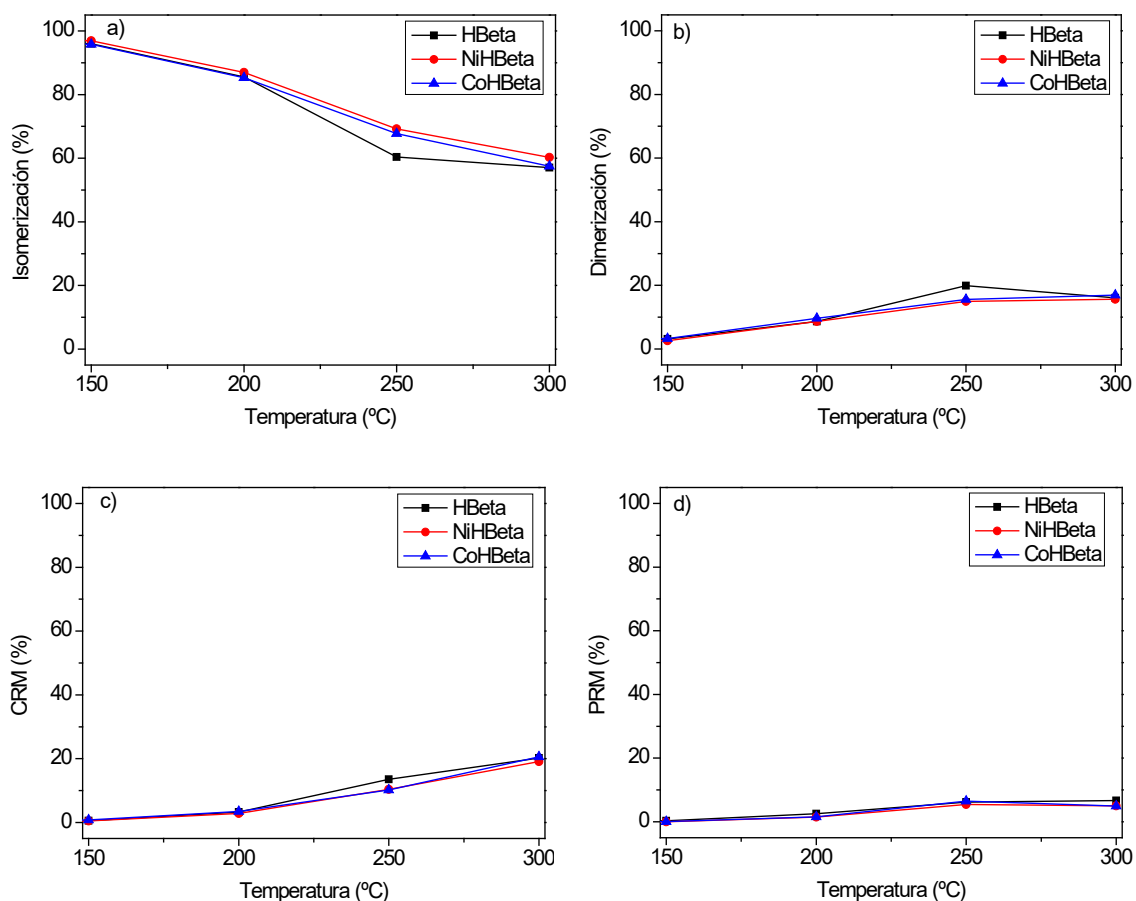
Temperatura (°C)	H-Beta		Ni-Beta		Co-Beta	
	10 min	50 min	10 min	50 min	10 min	50 min
150	45	45	46	45	47	45
200	46	43	45	43	46	43
250	61	51	53	49	54	48
300	80	58	77	56	79	57

**Tabla 4.7:** Valores de conversión a los 10 y a los 50 minutos en reacción obtenidos con la zeolita H-Beta y con dicha zeolita intercambiada con Ni y con Co. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h<sup>-1</sup>.

En cuanto a la selectividad puede observarse de nuevo que principalmente se producen isómeros C<sub>4</sub><sup>=</sup> (Figura 4.19). Sin embargo, con ninguna de las dos zeolitas intercambiadas se consigue mejorar el valor de la dimerización conseguido con la H-Beta, mientras que los valores de CMR y PMR son prácticamente iguales. Por lo que se puede afirmar, que en el caso de esta zeolita Beta el intercambio iónico con Ni, no ha conseguido ninguna mejora de selectividad hacia dimerización.

Al ser esta situación diferente a lo que ocurriría al comparar H-ZSM-5 y Ni-H-ZSM-5, y en un intento de buscar una interpretación preliminar, se puede pensar que en la

zeolita Ni-H-Beta existe un mayor porcentaje de Ni incorporado con respecto a Ni-H-ZSM-5 (1,5 y 0,5%, respectivamente, como se reportó en la Tabla 4.3). Esto podría dar lugar a una disminución de la cantidad de centros activos que conduciría a una menor selectividad a la dimerización [69].



**Figura 4.19:** Resultados de isomerización (a), dimerización (b), craqueo-metátesis (c) y polimerización (d) de las zeolitas H-Beta, Ni-H-Beta y Co-H-Beta, al inicio de la reacción.  $P = 1$  atm,  $WHSV = 1,3 \text{ h}^{-1}$ .

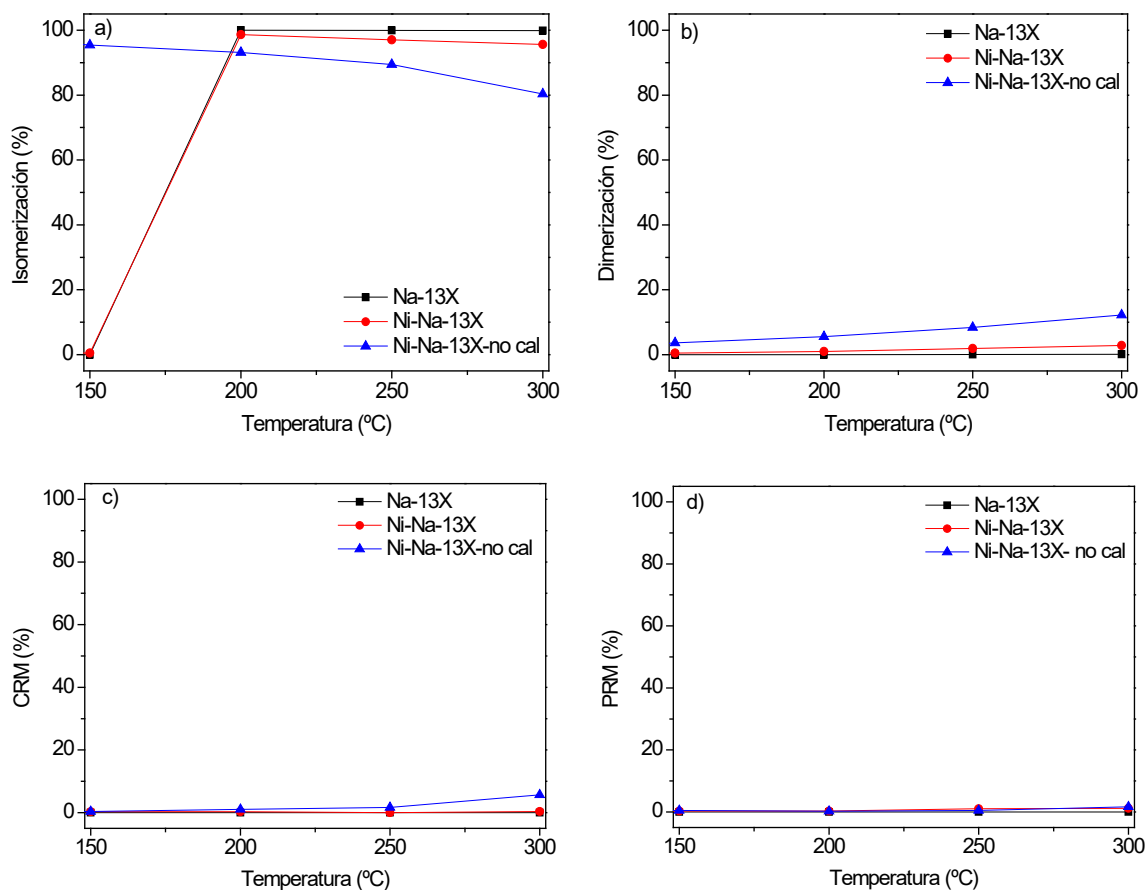
En función de los resultados obtenidos y descritos en las Figura 4.17 y 4.19 se llegó a la conclusión de que el rendimiento de la zeolita intercambiada con Co fue igual o inferior al de la zeolita intercambiadas con Ni, y por ello las zeolitas 13X y 5A únicamente fueron intercambiadas con Ni.

Respecto a la zeolita 13X intercambiada con Ni, en primer lugar se van a comparar los resultados de conversión obtenidos con la zeolita comercial 13X y cuando se intercambi6 con Ni (tanto calcinada como no calcinada). La Tabla 4.8 muestra un ligero aumento de la conversi6n a medida que aumenta la temperatura cuando se us6 como catalizador la zeolita no calcinada intercambiada con Ni. Por otra parte, si comparamos la 13X con la Ni-13X calcinada se puede comprobar que en general hay una disminuci6n de los valores de conversi6n cuando se incorpor6 Ni entre los 200-300 °C. En general los tres catalizadores parecen ser bastante estables durante el tiempo en reacci6n.

Temperatura (°C)	13X		Ni-13X		Ni-13X-no cal	
	10 min	50 min	10 min	50 min	10 min	50 min
150	3	2	1	0	41	35
200	17	15	17	0	42	41
250	38	38	24	20	45	43
300	45	44	33	31	49	45

**Tabla 4.8:** Valores de conversi6n a los 10 y a los 50 minutos en reacci6n obtenidos con la zeolita 13X, con dicha zeolita intercambiada con Ni calcinada y con la zeolita 13X intercambiada con Ni sin calcinar. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h<sup>-1</sup>.

Analizando la evoluci6n de las selectividades (Figura 4.20), se puede apreciar que la incorporaci6n de Ni no cambia significativamente la selectividad hacia la isomerizaci6n. Aun as6, con la muestra de Ni-13X-no calcinado se llegaron a alcanzar valores de selectividad a la dimerizaci6n del 8 y 12%, a las temperaturas de 250 y 300 °C, respectivamente. Con el catalizador Ni-13X se obtuvieron unos resultados de dimerizaci6n mucho m6s bajos, del 2 y 3% a los 250 y 300 °C.



**Figura 4.20:** Resultados de isomerización (a), dimerización (b), craqueo-metátesis (c) y polimerización (d) de las zeolitas Na-13X, Ni-13X y Ni-13X-no cal, al inicio de la reacción. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h<sup>-1</sup>.

Por análisis químico se pudo comprobar que el contenido de Ni incorporado por intercambio en la zeolita 13X fue del 11,2% (Tabla 4.3), valor que está muy por encima del porcentaje de intercambio recomendado (0-3%), para que exista una buena dispersión de los sitios activos en la estructura de la zeolita [52,53]. Por lo tanto, la baja actividad de la zeolita Ni-13X puede deberse a que no todo el Ni incorporado fue intercambiado por Na, y parte de este puede haber quedado en la superficie en forma de clústeres de NiO (no son observados por XRD, lo cual puede deberse a que su tamaño sea menor a 5nm), que resultaran ser poco activos. Sin embargo, las especies de Ni<sup>δ+</sup> en la muestra sin calcinar parecen ser activas. Por lo tanto, los cationes Ni<sup>δ+</sup> sin oxidar, anclados a la estructura de la zeolita parecen ser capaces de dimerizar al 1-buteno a temperaturas superiores a los 200 °C.

En cuanto a la reacción catalizada por la zeolita 5A intercambiada con Ni cabe destacar que la incorporación de Ni hizo que aumentase la conversión respecto a la zeolita 5A, sobre todo en el caso de la zeolita no calcinada, como puede verse en la Tabla 4.9.

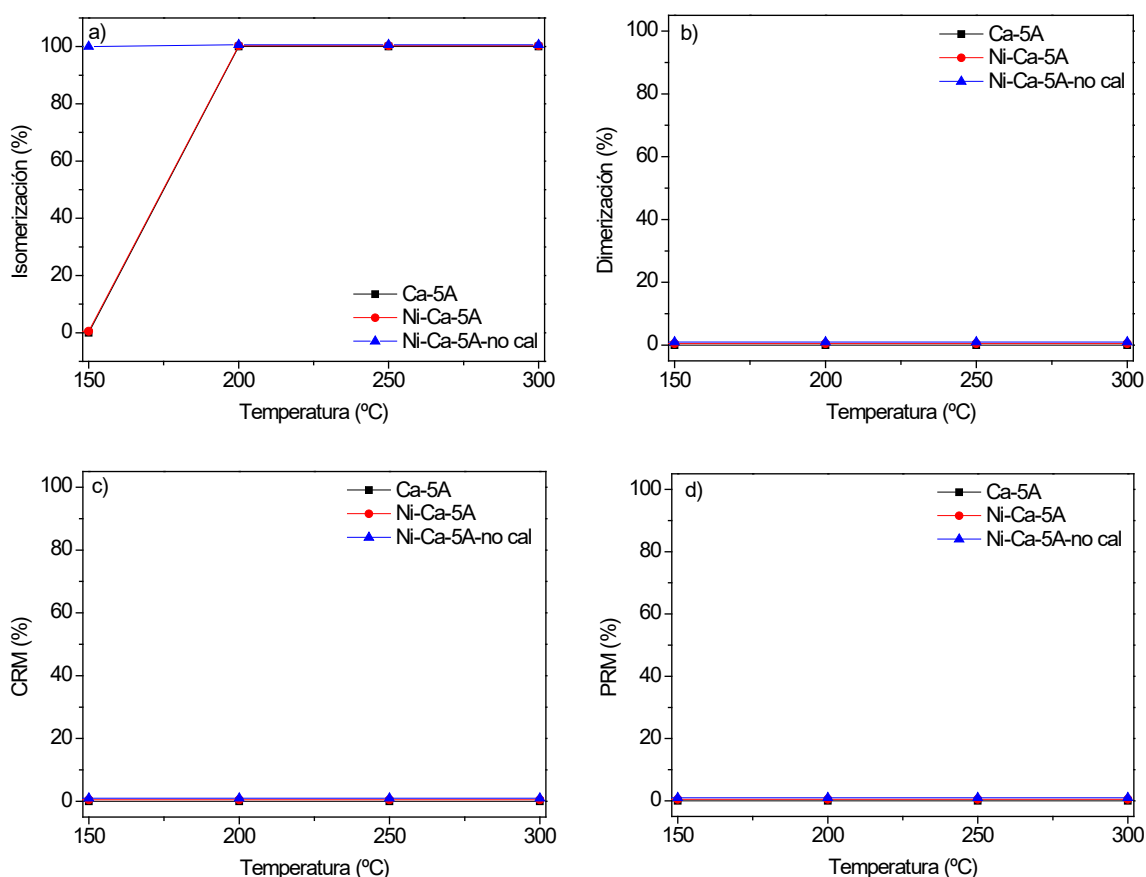
Temperatura (°C)	5A		Ni-5A		Ni-5A-no cal	
	10 min	50 min	10 min	50 min	10 min	50 min
150	2	0	2	1	18	0
200	18	17	17	1	22	20
250	24	22	28	28	30	26
300	28	25	38	37	37	31

**Tabla 4.9:** Valores de conversión a los 10 y a los 50 minutos en reacción obtenidos con zeolita 5A, con dicha zeolita intercambiada con Ni y con la zeolita 5A sin calcinar intercambiada con Ni. P = 1 atm, WHSV = 1,3 h<sup>-1</sup>.

En cuanto a la selectividad (Figura 4.21) es evidente que ni la inclusión de Ni, ni la no calcinación de la muestra mejoraron los resultados de la zeolita comercial 5A en la reacción y se mantienen unos valores de selectividad hacia la isomerización cercanos al 100%.

La muestra sin calcinar Ni-5A mostró una actividad más elevada que la Ni-5A calcinada y la 5A. No obstante, la muestra Ni-5A sin calcinar fue inactiva a la dimerización. Este resultado puede justificarse observando el difractograma de XRD (Figura 4.15). En dicha Figura se puede comprobar que tanto en el caso de la muestra Ni-5A sin calcinar como en la calcinada se aprecia la formación de cristales de NiO que podrían resultar inactivos ya que el Ni incorporado que no se intercambió con Ca, podría estar depositado en forma de NiO. Además, el alto contenido de Ni incorporado (10 %)

también favorece la mala dispersión del NiO en la estructura de esta zeolita, dado el pequeño diámetro de poro de la 5A (0,4 x 0,4 nm), como se comentó en el capítulo 1 apartado 1.4.2.1. Así, una acumulación de estos cristalitas de NiO (de 5,7 nm) en las entradas de los poros podría dificultar el acceso del reactivo a los sitios activos y la difusión de los productos hacia el exterior. Este hecho también puede apoyar aumento de la actividad a la dimerización de la muestra de Ni-13X no calcinada, ya que en caso de haberse formado clústeres de NiO de menor tamaño (como se ha hipotetizado cuando describimos el espectro de XRD de esta muestra en la Figura 4.15) estos pueden dispersarse más eficientemente por las cavidades de la zeolita, ya que su diámetro de poro es mayor (0,74 x 0,74 nm) y la posible presencia de NiO supondrá un menor impedimento para que las moléculas de reactivo alcancen los sitios activos.



**Figura 4.21:** Resultados de isomerización (a), dimerización (b), craqueo-metátesis (c) y polimerización (d) de las zeolitas 5A, Ni-5A y Ni-5A-no cal, al inicio de la reacción. P = 1 atm,

$$\text{WHSV} = 1,3 \text{ h}^{-1}.$$







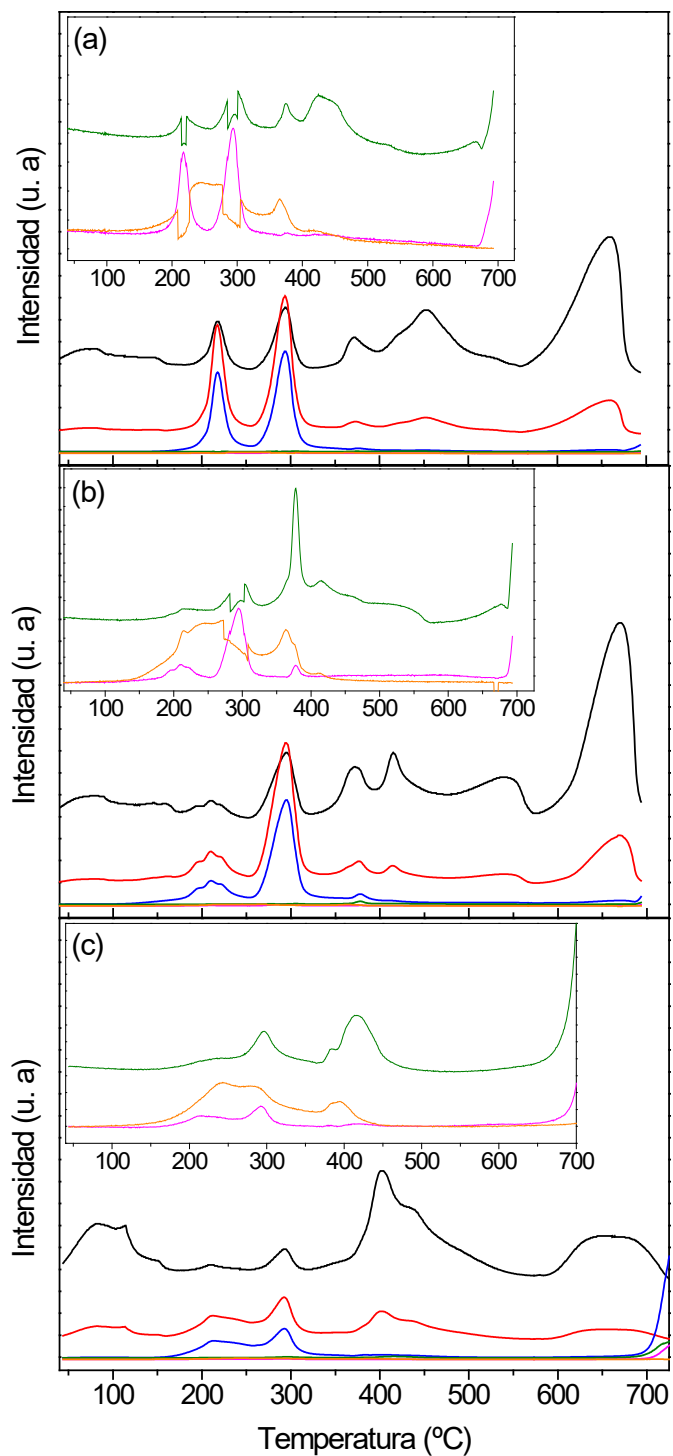
#### **4.4. Estudio sobre la reactividad del 1-buteno usando catalizadores basados fosfuros y carburos de elementos metálicos de transición**

En este apartado se describen los resultados obtenidos en la reacción catalítica de dimerización del 1-buteno con carburos de molibdeno y fosfuros de molibdeno, níquel y cobalto soportados sobre materiales de carbón de diferente área superficial. Concretamente, los materiales estudiados fueron: MoP/HSAG400 con una relación atómica Mo/P de 1:2, 2:1 y 1:3, (1:2) NiP/HSAG400, (1:2) CoP/HSAG400 y el carburo de molibdeno soportado en diferentes soportes ( $\text{Mo}_x\text{C}/\text{HSAG100}$ ,  $\text{Mo}_x\text{C}/\text{HSAG400}$  y  $\text{Mo}_x\text{C}/\text{AC}$ ) con una concentración de Mo del 10%.

A continuación, se va a describir la caracterización realizada a los materiales con objeto de relacionar sus propiedades con los resultados catalíticos obtenidos.

##### **4.4.1. Resultados de caracterización**

Se realizó un análisis termogravimétrico en  $\text{H}_2$  de las muestras (1:2) MoP/HSAG400,  $\text{Mo}_x\text{C}/\text{HSAG100}$ ,  $\text{Mo}_x\text{C}/\text{HSAG100}$  y  $\text{Mo}_x\text{C}/\text{AC}$  donde los gases desprendidos fueron monitorizados por espectroscopía de masas. Las masas seguidas fueron las correspondientes a los fragmentos principales de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z$  18), CO ( $m/z$  28),  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  44),  $\text{NH}_3$  ( $m/z$  17) y  $\text{CH}_4$  ( $m/z$  16) y la masa ( $m/z$  14) correspondiente a un fragmento secundario del  $\text{CH}_4$ . La intensidad de las masas respecto a la temperatura se puede ver en las Figuras 4.22 y 4.23. Por otro lado, en la Figura A10 del Apéndice 4.4.4 se representa la pérdida de masa respecto a la temperatura de cada una de las muestras.

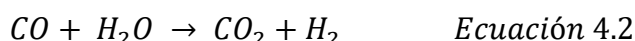
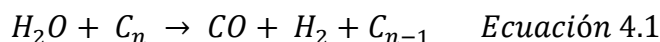


**Figura 4.22:** Seguimiento de los gases desprendidos por espectroscopía de masas tras realizar un análisis termogravimétrico en atmósfera de H<sub>2</sub> de las muestras: a) Mo<sub>x</sub>C/HSAG100, b) Mo<sub>x</sub>C/HSAG400 y c) Mo<sub>x</sub>C/AC. m/z: (—) 18, (—) 17, (—) 16, (—) 14, (—) 28, (—) 44.

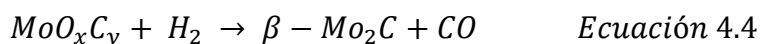
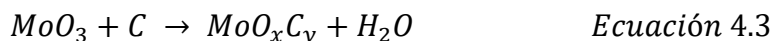
En la Figura 4.22, para las muestras  $\text{Mo}_x\text{C}/\text{HSAG400}$  y  $\text{Mo}_x\text{C}/\text{HSAG100}$  se observa la evolución de la masa  $m/z$  18, correspondiente a moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida en la superficie. Además, a 200-210 °C y 290 °C, existen máximos de los fragmentos  $m/z$  18, 17 y 16 en una proporción que sugiere que corresponde tanto a  $\text{H}_2\text{O}$  como a fragmentos asociados a  $\text{NH}_3$ . Estos fragmentos están relacionados con la descomposición del precursor de molibdeno ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), como se ha descrito anteriormente [70]. Además, a 360, 410 y 540 °C también aparecen máximos de las masas  $m/z$  18, 17 y 16, siendo la  $m/z$  18 la de mayor intensidad. Esto indicaría que se trata de la desorción de agua como resultado de los procesos de formación del oxocarburo ( $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ) a partir de 300 °C y del carburo ( $\text{Mo}_x\text{C}$ ) a partir de 410 °C como se ha descrito previamente en la bibliografía [70]. Por otro lado, en el espectro de masas del material  $\text{Mo}_x\text{C}/\text{AC}$  se observa que la intensidad del pico  $m/z$  18 a 100 °C es mayor que en los materiales preparados sobre los soportes HSAG100 y HSAG400, lo que se relaciona con una mayor microporosidad del carbón activo y con la humedad retenida en él. Asimismo, se observa una evolución de las masas  $m/z$  18, 17 y 16 con máximos en las mismas temperaturas que las muestras preparadas con HSAG100 y HSAG400, que igualmente se corresponderían a la desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$  a temperaturas inferiores a 300 °C y de agua a temperaturas superiores a esta. Igualmente, la relación de áreas del fragmento  $m/z$  18 entre 410-540 °C es distinta para las tres muestras. En el caso del  $\text{Mo}_x\text{C}/\text{AC}$ , se observa un solo pico de desorción muy intenso a 410 °C. Sin embargo, en las otras dos muestras los picos de desorción aparecen a mayor temperatura (425, 460 y 540 °C) y con una menor intensidad. Esto podría indicar que la transformación de  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  a  $\text{Mo}_x\text{C}$  se produce en mayor proporción en el caso de  $\text{Mo}_x\text{C}/\text{AC}$  a menores temperaturas. Esto estaría de acuerdo con el hecho de que el soporte AC tiene un mayor número de defectos estructurales, que facilitan la reactividad del soporte aportando átomos de carbono al molibdeno para formar el carburo.

Además de las masas descritas, se muestran en escala ampliada los fragmentos  $m/z$  28 y 44 que corresponden a la desorción de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ . Los picos observados a temperaturas inferiores a los 350 °C, probablemente indiquen la descomposición de grupos de oxígenos superficiales del soporte de distinta naturaleza como ya se ha descrito en literatura [15] y los máximos existentes por encima de esa temperatura

pueden estar relacionadas con procesos de transformación del  $MoO_xC_y$  a  $Mo_xC$  [71]. No obstante, el CO también se puede generar por la interacción del  $H_2O$  con el soporte (Ecuación 4.1) [71] y este a su vez puede reaccionar con el  $H_2O$  para generar  $CO_2$  (Ecuación 4.2), sin embargo estas reacciones suelen tener lugar a temperaturas de 895-945 °C y 445-495 °C respectivamente [71].



Finalmente, también se siguió la masa m/z 14 para tratar de observar la desorción de  $CH_4$  debido a que su masa principal es también secundaria del  $NH_3$ . Se observan algunos máximos a temperaturas de 210-300 °C, que pueden indicar que hay desorción de  $CH_4$  pero, como se ha indicado anteriormente, a estas temperaturas no ha comenzado aún la carburización. Por último, a partir de los 650-700 °C, se intuye en todas las muestras el aumento de la intensidad del fragmento de masa 16 acompañado de un fragmento secundario de masa 14. En este caso correspondería al  $CH_4$  producido por reacción del soporte con el  $H_2$  y que podría dar lugar a la carburización del elemento metálico [71]. Las reacciones que pueden tener lugar se resumen en las siguientes ecuaciones (4.3 y 4.4).



Por otro lado, en la Figura 4.23 podemos ver que la muestra (1:2) MoP/HSAG400 presenta la evolución de la masa m/z 18 en el intervalo de 50 a 150 °C con dos máximos a 80 y 120 °C aproximadamente. Este fragmento se corresponde con agua adsorbida y la forma e intensidad de las masas m/z 17 y 16 que aparecen en ese intervalo, parece



Tal y como se describió en el apartado 4.3.2 dedicado a los resultados catalíticos obtenidos con las zeolitas, la reacción catalítica del 1-buteno con estos materiales puede dar lugar a reacciones de isomerización [72], dimerización [73], craqueo, realquilación [74,75] y metátesis [76]. La presencia de estas especies en la mezcla de reacción se comprobó mediante análisis por espectroscopía de masas y se cuantificaron por cromatografía de gases, como se detalló en el capítulo 3 de materiales y métodos experimentales.

Para clasificar los productos detectados por cromatografía de gases nos vamos a basar en la siguiente clasificación:

- Isomerización: isómeros ( $C_4^=$ ) del 1-buteno.
- Dimerización: ( $C_8^=$ ).
- Craqueo-Realquilación-Metátesis (CRM): ( $C_3^=$ ), ( $C_5^=$ ), ( $C_6^=$ ), ( $C_7^=$ ).

#### **4.4.2. Conversión y selectividad inicial**

En la Tabla 4.10 podemos ver los valores iniciales de conversión y selectividad a la isomerización, dimerización y CRM, así como el rendimiento inicial ( $\text{mol } C_8^= / (\text{g cat} \cdot \text{h})$ ).

En un primer momento, se estudió el rendimiento catalítico del catalizador (1:2) MoP/HSAG400 a las temperaturas de 100 y 200 °C, con el fin de seleccionar la temperatura de trabajo adecuada. La comparación de los resultados de conversión y selectividad a lo largo del tiempo pueden verse en las Figuras A11 y A12 del Apéndice 4.4.4. La temperatura de reacción elegida fue la de 100 °C ya que los resultados de selectividad hacia la obtención de olefinas  $C_8^=$  fueron más elevados.

Catalizador	X° (%)	Rendimiento DIM° x 10 <sup>-6</sup> (mol C <sub>8</sub> °/(g cat · h)	S° isomerización (%)	S° dimerización (%)	S° (CRM) (%)
Blanco	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
(1:2) MoP/HSAG400*	44	179	92	6,9	0,9
(1:2) MoP/HSAG400	42	235	87	9,5	3,3
(2:1) MoP/HSAG400	43	8	>99	0,4	0,0
(1:3) MoP/HSAG400	40	2	>99	0,1	0,0
(1:2) NiP/HSAG400	40	0,0	100	0,0	0,0
(1:2) CoP/HSAG400	31	0,0	100	0,0	0,0
Mo <sub>x</sub> C/HSAG100	37	80	95	4,5	0,5
Mo <sub>x</sub> C/HSAG400	45	98	93	5,0	2,3
Mo <sub>x</sub> C/AC	43	0,0	100	0,0	0,0

\*Prueba realizada a 200 °C.

**Tabla 4.10:** Valores iniciales de conversión, selectividad y rendimiento. T<sup>a</sup> = 100 °C. P = 1 atm. WHSV = 0,63 h<sup>-1</sup>.

La conversión obtenida con los catalizadores probados a 100 °C se encuentra en un rango de valores entre 31 y 45%. Los mejores resultados se obtuvieron con los carburos de molibdeno soportados sobre HSAG400 (45%) y sobre AC (43%) y los fosfuros de molibdeno con una relación Mo/P 1:2 (42%) y 2:1 (43%).

Por otro lado, cuando hablamos de la selectividad hacia la dimerización, el catalizador (1:2) MoP/HSAG400 es el que mejores resultados de selectividad presentó, alcanzando un 9,5% al inicio de la reacción. Los catalizadores Mo<sub>x</sub>C/HSAG400 y Mo<sub>x</sub>C/HSAG100 también fueron selectivos a la dimerización, aunque mostraron unos valores iniciales más bajos de 5,0 y 4,5%, respectivamente. El resto de los catalizadores mostraron valores de selectividad a la dimerización inferiores al 1%.

Con estos datos de conversión y selectividad inicial a la dimerización, se calculó el rendimiento mostrado por los catalizadores estudiados. Se puede decir que los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador (1:2) MoP/HSAG400, seguido por Mo<sub>x</sub>C/HSAG400 y Mo<sub>x</sub>C/HSAG100.

En general y en las condiciones estudiadas, todos los catalizadores resultaron mayoritariamente selectivos hacia la isomerización con valores de selectividad en el rango de 87-100%, siendo los catalizadores (2:1) MoP/HSAG400, (1:3) MoP/HSAG400, (1:2) NiP/HSAG400, (1:2) CoP/HSAG400 y Mo<sub>x</sub>C/AC totalmente selectivos a la isomerización. Según se ha descrito en literatura, los isómeros del reactivo 1-buteno, como puede ser el isobuteno o el cis- o trans-2-buteno, pueden ser formados directamente por isomerización esquelética, mediante un mecanismo monomolecular o por craqueo de los dímeros C<sub>8</sub><sup>+</sup> formados (mecanismo bimolecular). Cuando la reacción de dimerización del 1-buteno se lleva a cabo con una zeolita ZSM-5 que presenta sitios con acidez de Brønsted, el mecanismo bimolecular es el que suele tener lugar principalmente [72]. Esta situación también podría tener lugar en nuestros sistemas catalíticos y, por tanto, este mecanismo de craqueo de los dímeros podría ser el responsable de la menor selectividad.

Como se ha comentado en el capítulo dedicado a zeolitas, la reacción de dimerización se ve favorecida por la presencia de protones que se corresponden con sitios ácidos de Brønsted unidos a los átomos de oxígeno de la red. En este sentido, se ha descrito que el carburo de molibdeno puede presentar cierta acidez debida a la formación de hidroxilos superficiales por reacción entre oxcarburo de molibdeno (MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) e H<sub>2</sub> [77]. Esta transformación se puede producir durante la activación del catalizador y podría explicar la selectividad mostrada hacia la dimerización por los catalizadores de Mo<sub>x</sub>C soportados en HSAG100 y HSAG400, ya que como se ha visto anteriormente para el catalizador Mo<sub>x</sub>C/HSAG400, presentan una mezcla de fases β-Mo<sub>2</sub>C/MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> [70]. Tampoco se debe excluir la posibilidad de que las nanopartículas de carburo de Mo tengan ocluidos en su estructura átomos de hidrógeno, es decir, que se trate de un hidruro-carburo de Mo [78]. Sin embargo, el catalizador preparado sobre carbón activo no mostró selectividad hacia la dimerización. Una posibilidad para explicar esta diferencia es que este catalizador no presentara especies parcialmente



carburizadas y, por tanto, no haya desarrollado especies ácidas como ocurre en el caso de los HSAGs. La mayor efectividad en la carburización sobre soportes con mayor número de defectos como es el carbón activo, ya se ha descrito y estaría de acuerdo con esta explicación [70].

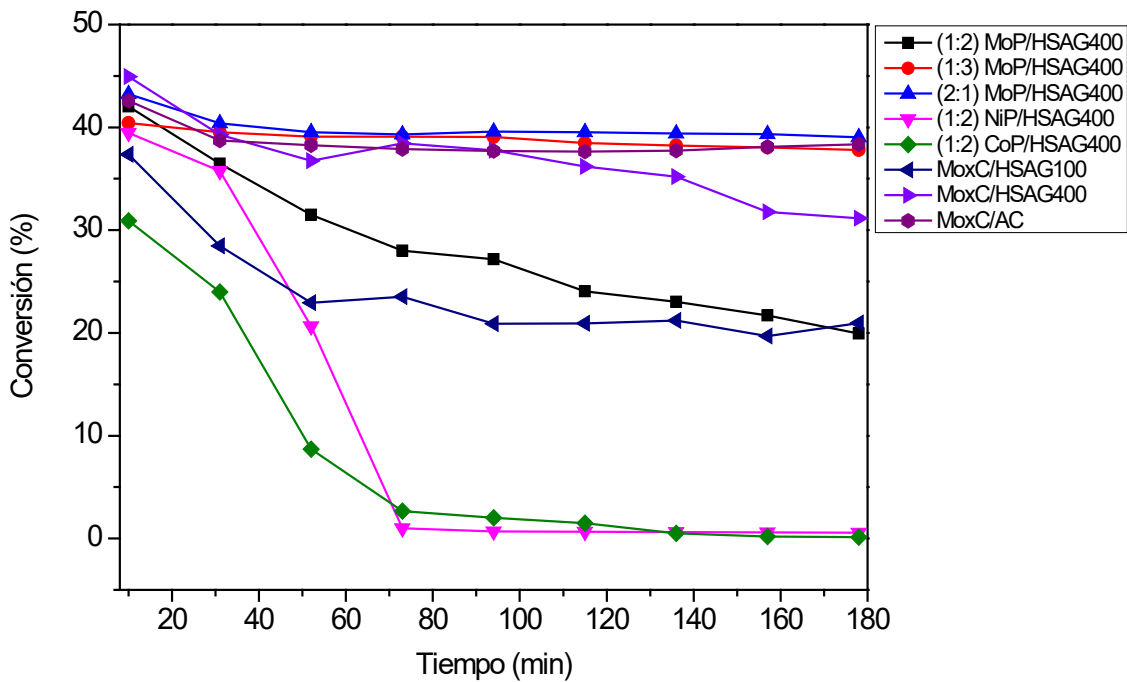
Por otro lado, los catalizadores basados en fosfuros mostraron un comportamiento diferente. Con el catalizador MoP se consiguió una mayor selectividad inicial a la dimerización (9,5%) cuando la relación metal/fósforo nominal fue 1:2 que cuando las relaciones fueron 1:3 y 2:1, que no presentaron valores iniciales de dimerización. Estos resultados indican que la relación Mo/P influye significativamente en la actividad hacia la dimerización. En cambio, cuando se estudió la actividad de los catalizadores NiP y CoP con una relación 1:2, se observaron exclusivamente fenómenos de isomerización.

Los valores de selectividad inicial conseguidos con (1:2) MoP/HSAG400 (9,5%) a 100 °C fueron superiores a los alcanzados por todas las zeolitas probadas a 150 °C, cuyos valores fueron de 0-5% (Apartado 4.3.2). A partir de los 200 °C, llegaron a ser aún superiores a las alcanzadas por la Ni-H-ZSM-5 (6%), Co-H-ZSM-5 (4%) y todas las zeolitas basadas en la 13X y 5A (0-6%), y similares a las alcanzadas por las zeolitas H-Beta (9%), Ni-H-Beta (9%) o Co-H-Beta (10%). Además, la zeolita Ni-13X-no calcinada no superó este valor hasta que la temperatura de reacción alcanzó los 300 °C, mostrando entonces una selectividad del 13%. Asimismo, con (1:2) MoP/HSAG400 no se detectaron fenómenos de PRM en el transcurso de la reacción y la selectividad a CRM solo alcanzó un valor inicial del 3%. En el caso de las zeolitas, el aumento de la selectividad a la dimerización con la temperatura trae consigo también un aumento de los fenómenos de CRM y PRM. Sin embargo, con el fosfuro de molibdeno se ha conseguido un valor inicial de dimerización a 100 °C superior o igual al conseguido por algunas de las zeolitas a una temperatura superior, y además los valores de selectividad a CRM se han mantenido bajos.

Una vez analizados los valores iniciales de conversión, selectividad y rendimiento, se describirá la estabilidad de estos catalizadores a lo largo del tiempo de reacción (178 min).

#### 4.4.3. Estabilidad de los catalizadores

Si comparamos la tendencia de la conversión con el tiempo mostrada en la Figura 4.24 se puede observar que los catalizadores presentan distinto perfil de estabilidad. Así, mientras que los catalizadores (1:3) MoP, (2:1) MoP, Mo<sub>x</sub>C/HSAG400 y Mo<sub>x</sub>C/AC muestran un perfil de conversión estable con el tiempo, los catalizadores Mo<sub>x</sub>C/HSAG100 y (1:2) MoP/HSAG400 disminuyen su conversión lentamente a un 44 y 52 % respecto la conversión inicial, respectivamente. Por otro lado, (1:2) NiP/HSAG400 y (1:2) CoP/HSAG400 disminuyen su conversión de manera pronunciada en los primeros 70 min, resultando prácticamente inactivos a partir de ese momento.



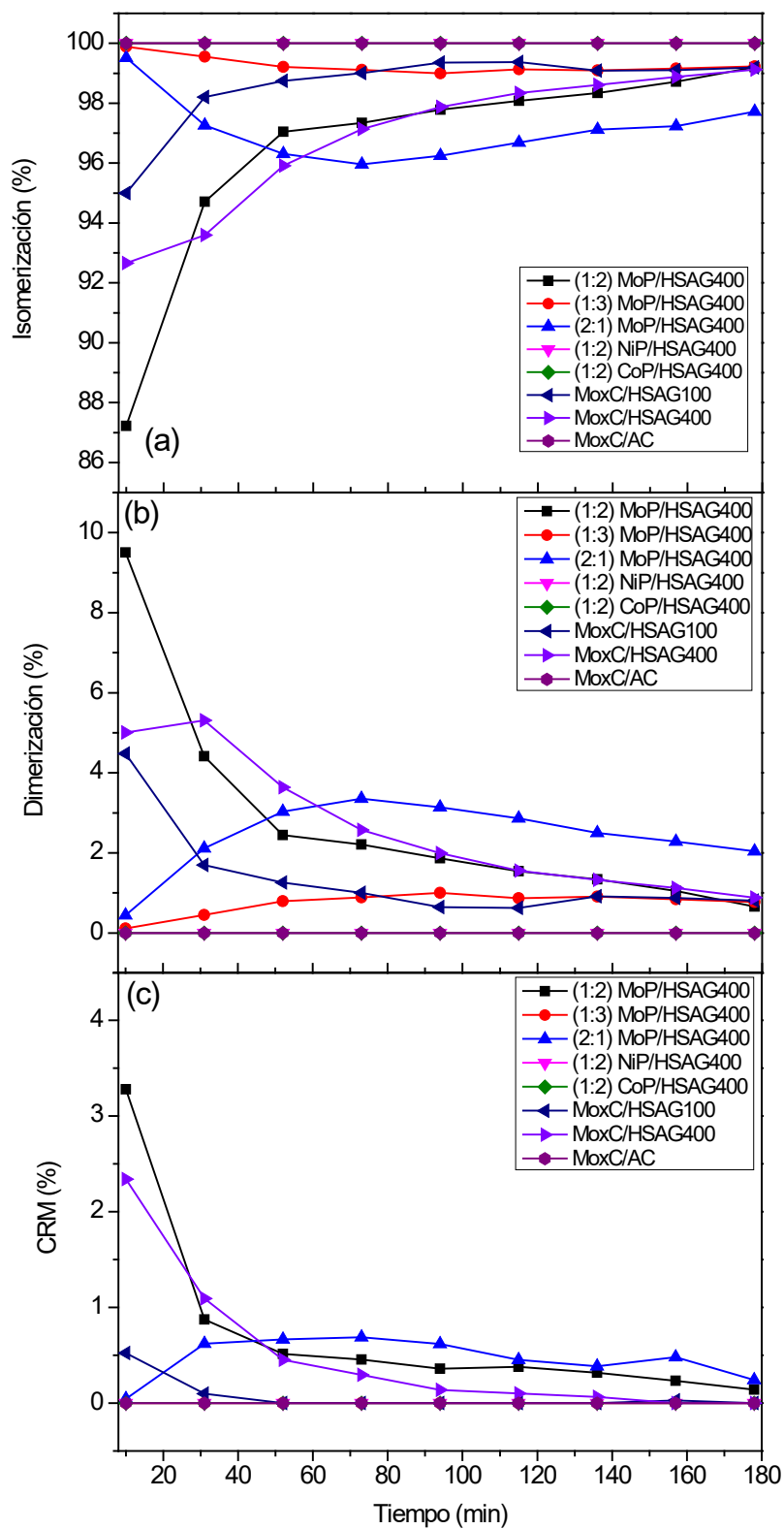
**Figura 4.24:** Valores de conversión alcanzados por los catalizadores probados en reacción.  $T^a = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $P = 1\text{ atm}$ .  $\text{WHSV} = 0,63\text{ h}^{-1}$ .

En cuanto a la selectividad, en la Figura 4.25 se observa que tanto en el caso del NiP como en el del CoP y del Mo<sub>x</sub>C/AC se favoreció exclusivamente la isomerización en todo el intervalo de tiempo. En el resto de los catalizadores puede verse que este valor aumenta con el tiempo. Muettert et al., [79] ya habían reportado que cuando intentaron reducir el 1-buteno a butano en presencia de H<sub>2</sub>, usando catalizadores basados en un fosforo de un elemento metálico de transición (Ni, Mo, Ru, Pd, entre otros) soportados en sílica, se produjo la isomerización del 1-buteno en cis- y trans-2-buteno a temperaturas comprendidas entre 25 y 275 °C. Esto remarca lo favorecida que se encuentra la isomerización cuando se trabaja con el 1-buteno, y puede explicar la alta selectividad que se consigue con este tipo de catalizadores.

Por otro lado, se observa en el catalizador (2:1) MoP/HSAG400 y en menor medida en el catalizador (1:3) MoP/HSAG400 que la selectividad hacia la dimerización aumenta con el tiempo hasta un valor de 3.5% y luego comienza a disminuir. Esta variación puede deberse a un cambio en las especies catalíticas o a la deposición de carbón durante el transcurso de la reacción. La mejora de la selectividad debido a depósitos de coque ya ha sido descrita para otras reacciones como la isomerización de xileno sobre una zeolita H-ZSM-5. Por ello, este material fue tratado previamente depositando coque sobre los sitios ácidos en los que pueden formarse especies secundarias de tolueno y trimetilbenceno, los cuales a su vez pueden promover reacciones secundarias de transalquilación [80]. El aumento de la selectividad se ha relacionado en ocasiones con el envenenamiento de centros activos del catalizador. Sin embargo, esta no parece ser la respuesta en nuestro sistema con los catalizadores (2:1) MoP/HSAG400 y (1:3) MoP/HSAG400, ya que la conversión parece mantenerse estable. Otra posibilidad, sería que los depósitos de coque formados fueran activos en la propia reacción de interés, sin embargo esta situación se ha descrito fundamentalmente en reacciones de deshidrogenación [80].

Los resultados de conversión de la Figura 4.24 y los de selectividad de la Figura 4.25, indican que los catalizadores más selectivos a la dimerización inicialmente también son los menos estables, excepto en el caso de NiP y CoP que además de presentar únicamente selectividad a la isomerización se desactivan con el tiempo. Esto sugiere que los productos de dimerización y las reacciones secundarias posteriores (CRM) son responsables de la pérdida de actividad del catalizador. La pérdida de actividad de un catalizador puede ocurrir por fenómenos de sinterización, lixiviado, modificación electrónica de la fase activa o por depósitos de coque. En el sistema estudiado, resulta poco probable que se produzcan los tres primeros eventos ya que trabajamos a temperaturas suaves (100 °C) y no hay agentes oxidantes en el medio de reacción que pudieran afectar la estabilidad de los carburos y fosfuros. Por tanto, la pérdida de actividad es probablemente debida a los depósitos de coque sobre la fase activa, generados por reacciones secundarias [81], lo cual justificaría una diferencia en el balance de carbono cuando la conversión se calcula con reactivos y productos.

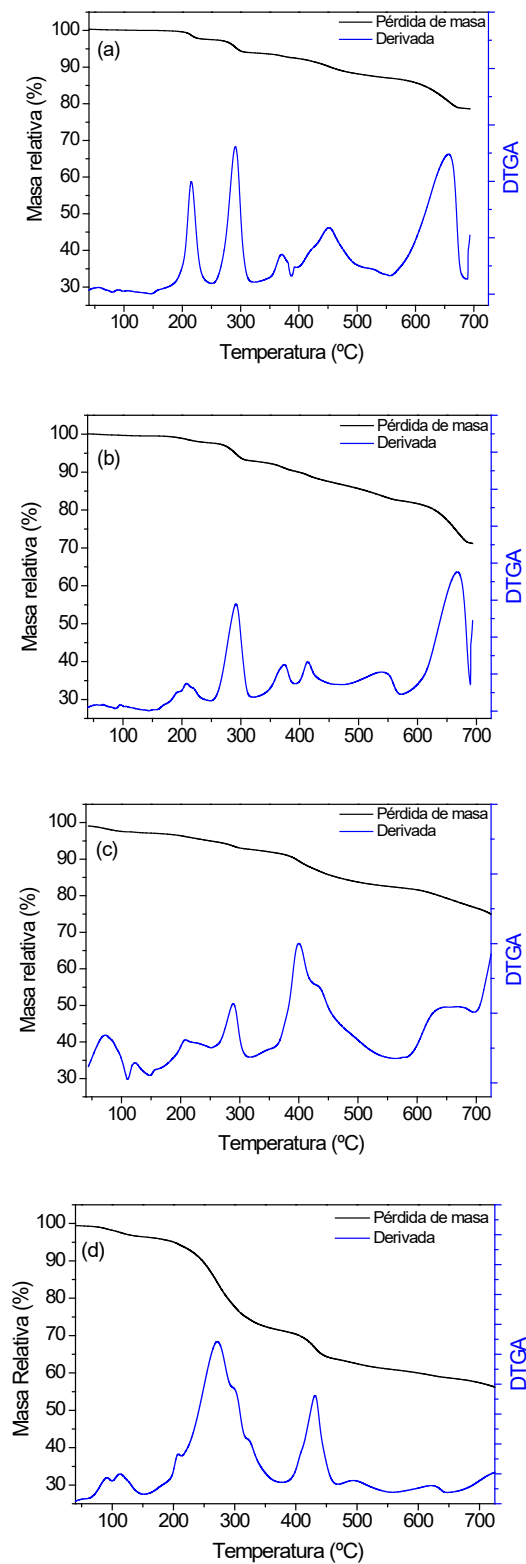
Por otro lado, la desactivación de los catalizadores basados en NiP y CoP podría estar relacionada con la menor estabilidad de estos fosfuros, comparado con el MoP tal y como se ha descrito anteriormente [82]. También se ha sugerido que la formación de carburos por reacción entre el metal y el coque formado puede modificar la selectividad y se ha sugerido su formación en reacciones de hidrogenación [11, 14]. La formación de carburos en las condiciones de reacción empleadas en este trabajo no estaría favorecida ya que se emplean temperaturas suaves, pero sería necesaria una caracterización adicional.



**Figura 4.25:** Valores de selectividad a la isomerización (a), dimerización (b) y CRM (c) alcanzados por los catalizadores probados en reacción.  $T^a = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $P = 1\text{ atm}$ .  $\text{WHSV} = 0,63\text{ h}^{-1}$ .

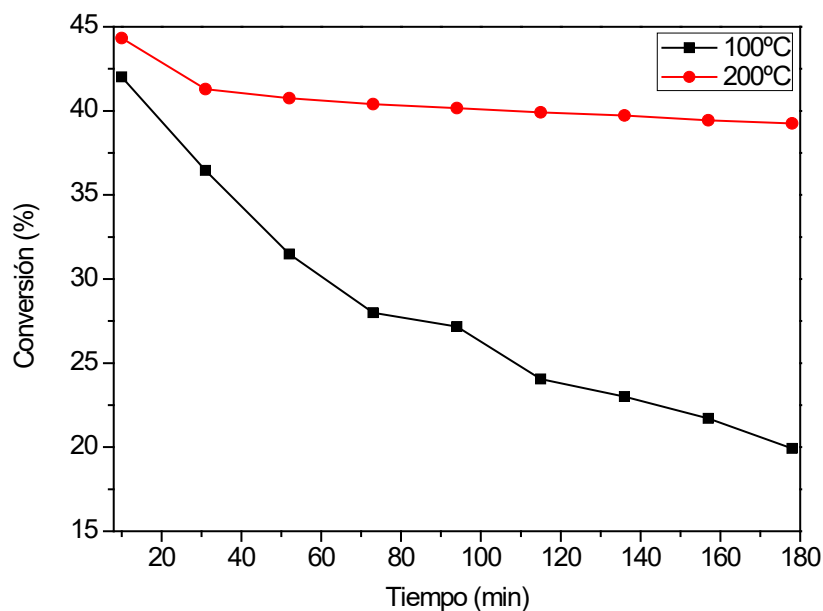
Los resultados catalíticos que hemos alcanzado son los primeros descritos hasta la fecha empleando fosfuros y carburos de elementos de transición y soportados en materiales de carbono, bajo las condiciones de reacción empleadas en este estudio. La reacción de dimerización de 1-buteno suele ser catalizada por materiales sólidos ácidos como las zeolitas H-ZSM-5 [51,84,85], H-Ferrierita [86] o zeolitas intercambiadas con elementos metálicos de transición como el Ni [67,68]. Cuando se trabajó con la zeolita H-Ferrierita, a 6,9 bar, 100 °C y WHSV de 0,03 h<sup>-1</sup> se observó que con este catalizador se obtuvo una selectividad del 52% a la dimerización [86]. Por otro lado, la conversión del 1-buteno ha sido poco estudiada sobre materiales de carbono. Cabe destacar, los trabajos realizados recientemente usando óxido de cobalto soportado sobre carbón activo que fueron realizados a 80 °C y a 31 bares de presión [73,87,88]. La mayor selectividad a la dimerización fue de 45 % siendo la isomerización del 51 % (el 4% restante se debió a reacciones de polimerización) [87] manteniéndose constantes a lo largo de 120 h. Los autores sugieren que los sitios activos de estos catalizadores se basan en un hidruro de cobalto (CoH<sub>2</sub>) formado a partir del tratamiento del catalizador con NH<sub>4</sub>OH. Este catalizador también presentó especies de nitrógeno como piridinas o pirroles, capaces de alterar las propiedades electrónicas del material de carbón e interactuar con las nanopartículas metálicas presentes [89,90].

#### 4.4.4. Apéndice



**Figura A10:** Representación de la intensidad de pérdida de masa por TGA-dTGA ( $\text{H}_2$ ) de las muestras: a)  $\text{Mo}_x\text{C}/\text{HSAG100}$ , b)  $\text{Mo}_x\text{C}/\text{HSAG400}$ , c)  $\text{Mo}_x\text{C}/\text{AC}$  y d) (1:2)  $\text{MoP}/\text{HSAG400}$ .

Se estudiaron los valores de conversión que se consiguen con el catalizador (1:2) MoP/HSAG400 a las temperaturas de 100 y 200 °C (Figura A11).

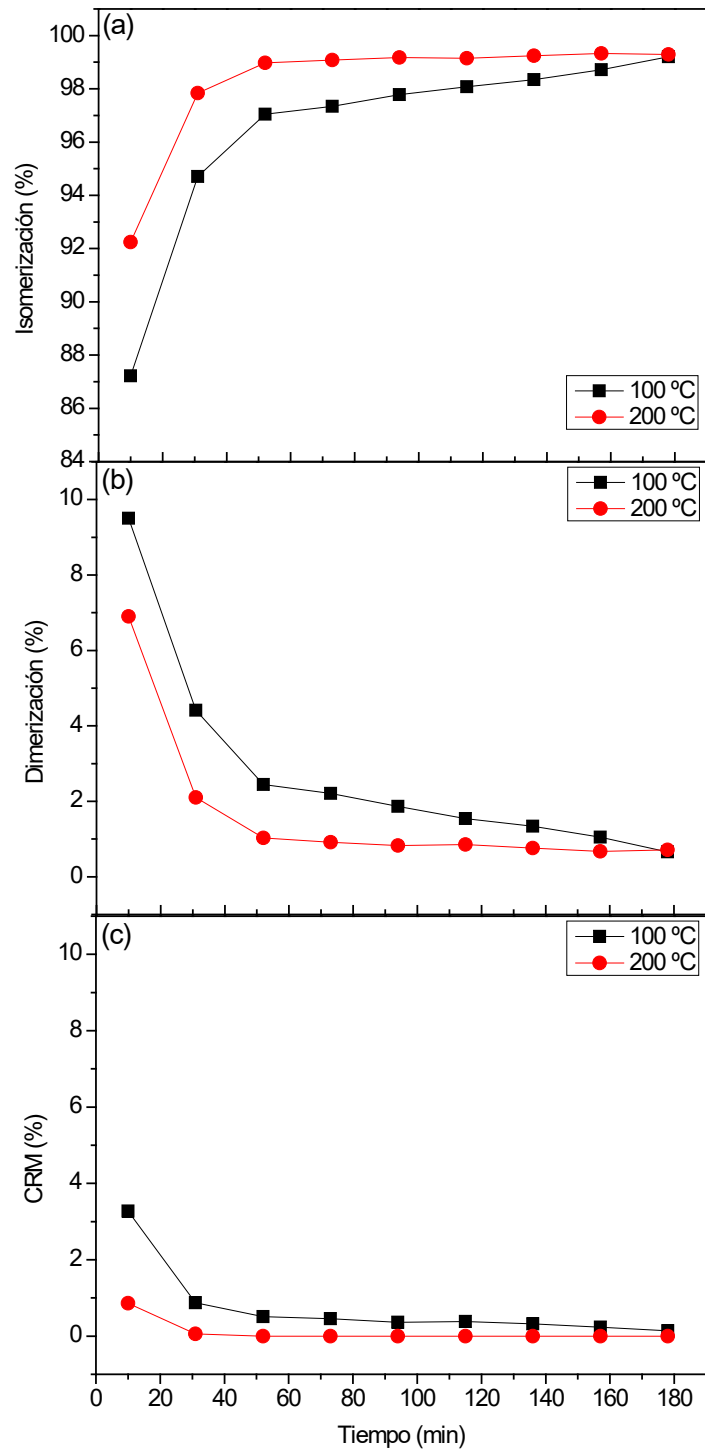


**Figura A11:** Valores de conversión del catalizador (1:2) MoP/HSAG400 a las temperaturas de 100 y 200 °C. P = 1 atm. WHSV = 0,63 h<sup>-1</sup>.

La conversión inicial obtenida con (1:2) MoP/HSAG400 a 100 y 200 °C es del 43 y 44 % respectivamente. La conversión disminuye con el tiempo a ambas temperaturas, siendo más pronunciado en el caso de la reacción a 100 °C cuyo descenso es del 22% respecto el valor inicial mientras que a 200 °C es del 5%.

Si tenemos en cuenta la selectividad (Figura A12) puede decirse que mayoritariamente se producen isómeros C<sub>4</sub><sup>-</sup>, ya que, en ambos casos, se alcanzan valores de selectividad a la isomerización de entre el 87 y el 92% en los primeros 10 minutos de reacción y del 99% a los 178 minutos. Por otro lado, los valores de selectividad a la dimerización iniciales a las temperaturas de 100 y 200 °C fueron del 10 y el 7%, respectivamente. Sin embargo, estos decaen rápidamente llegando a ser prácticamente inexistentes (>1%) a las 3 horas de reacción. Lo mismo pasa con los resultados de CRM.





**Figura A12:** Valores de selectividad a la isomerización (a), dimerización (b) y CRM (c) del catalizador (1:2) MoP/HSAG400 a las temperaturas de 100 y 200 °C. P = 1 atm. WHSV = 0,63 h<sup>-1</sup>.

#### 4.5. *Bibliografía*

- [1] F. Lónyi, J. Valyon, *Microporous Mesoporous Mater.* 47 (2001) 293–301.
- [2] Y.P. Wijaya, H.P. Winoto, Y.-K.K. Park, D.J. Suh, H. Lee, J.-M.M. Ha, J. Jae, *Catal. Today* 293–294 (2017) 167–175.
- [3] N.D. Charisiou, A. Iordanidis, K. Polychronopoulou, I. V. Yentekakis, M.A. Goula, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 27607–27616.
- [4] A. Wang, P. Arora, D. Bernin, A. Kumar, K. Kamasamudram, L. Olsson, *Appl. Catal. B Environ.* 246 (2019) 242–253.
- [5] N. Katada, T. Tsubaki, M. Niwa, *Appl. Catal. A Gen.* 340 (2008) 76–86.
- [6] R.M.A. Saboya, J.A. Cecilia, C. García-Sancho, A. V. Sales, F.M.T. de Luna, E. Rodríguez-Castellón, C.L. Cavalcante, *Catal. Today* 279 (2017) 274–285.
- [7] G. Fan, C. Liao, T. Fang, S. Luo, G. Song, *Carbohydr. Polym.* 112 (2014) 203–209.
- [8] A. Malaika, P. Rechnia-Gorący, M. Kot, M. Kozłowski, *Catal. Today* 301 (2018) 266–273.
- [9] J. Liu, Y. Ge, Y. Song, M. Du, X. Zhou, J. Wang, *Catal. Commun.* 119 (2019) 57–61.
- [10] G. Chen, J. Li, X. Yang, Y. Wu, *Appl. Catal. A Gen.* 310 (2006) 16–23.
- [11] A. Corma, F.J. Ortega, *J. Catal.* 233 (2005) 257–265.
- [12] B.M. Goortani, A. Gaurav, A. Deshpande, F.T.T.T. Ng, G.L. Rempel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 3570–3581.
- [13] M. Almohalla, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 1892–1901.
- [14] N. García Bosch, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *ChemCatChem* (2018).
- [15] A.B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *J. Colloid Interface Sci.* 355 (2011) 179–189.

- [16] M.V. Morales-Vargas, DESARROLLO DE NANOMATERIALES PARA SU APLICACIÓN COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE VALORIZACIÓN DE BIOETANOL, 2017.
- [17] G.X. Yan, A. Wang, I.E. Wachs, J. Baltrusaitis, *Appl. Catal. A Gen.* 572 (2019) 210–225.
- [18] E. Iglesia, S.L. Soled, G.M. Kramer, *J. Catal.* 144 (1993) 238–253.
- [19] A. Sarkar, D. Seth, M. Jiang, F.T.T.T. Ng, G.L. Rempel, *Top. Catal.* 57 (2014) 730–740.
- [20] L.A. Lozano, C.M. Iglesias, B.M.C. Faroldi, M.A. Ulla, J.M. Zamaro, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 1862–1873.
- [21] G.C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K.P. Lillerud, *Chem. Mater.* 28 (2016) 3749–3761.
- [22] H. Wu, Y.S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim, W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10525–10532.
- [23] W. Liang, C.J. Coghlan, F. Ragon, M. Rubio-Martinez, D.M. D’Alessandro, R. Babarao, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 4496–4500.
- [24] J.M.J.M. Fernández-Morales, L.A.L.A. Lozano, E. Castillejos-López, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J.M.J.M. Zamaro, *Microporous Mesoporous Mater.* 290 (2019) 109686.
- [25] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13850–13851.
- [26] J. He, J. Wang, Y. Chen, J. Zhang, D. Duan, Y. Wang, Z. Yan, *Chem. Commun.* 50 (2014) 7063–7066.
- [27] L. Valenzano, B. Civalieri, S. Chavan, S. Bordiga, M.H. Nilsen, S. Jakobsen, K.P. Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1700–1718.
- [28] D. Azarifar, R. Ghorbani-Vaghei, S. Daliran, A.R. Oveisi, *ChemCatChem* 9 (2017)

1992–2000.

- [29] L. Shen, R. Liang, M. Luo, F. Jing, L. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 117–121.
- [30] H. Kobayashi, S. Ito, K. Hara, A. Fukuoka, *Chinese J. Catal.* 38 (2017) 420–425.
- [31] S. Chakhari, M.K. Younes, A. Rives, A. Ghorbel, *Mater. Res. Bull.* 72 (2015) 35–42.
- [32] J.B. DeCoste, T.J. Demasky, M.J. Katz, O.K. Farha, J.T. Hupp, *New J. Chem.* 39 (2015) 2396–2399.
- [33] Y. Luan, Y. Qi, Z. Jin, X. Peng, H. Gao, G. Wang, *RSC Adv.* 5 (2015) 19273–19278.
- [34] S. Chavan, J.G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalleri, S. Jakobsen, M.H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K.P. Lillerud, S. Bordiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 1614–1626.
- [35] A.I.M. Rabee, G.A.H. Mekhemer, A. Osatiashtiani, M.A. Isaacs, A.F. Lee, K. Wilson, M.I. Zaki, *Catal.* 7 (2017).
- [36] E.A. Vlasov, S. V Myakin, M.M. Sychoy, A. Aho, A.Y. Postnov, N. V Mal'tseva, A.O. Dolgashev, S.O. Omarov, D.Y. Murzin, *Catal. Letters* 145 (2015) 1651–1659.
- [37] M.K. Mishra, B. Tyagi, R. V Jasra, *J. Mol. Catal. A Chem.* 223 (2004) 61–65.
- [38] C. Larabi, E.A. Quadrelli, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012 (2012) 3014–3022.
- [39] H.G.T. Nguyen, N.M. Schweitzer, C.-Y. Chang, T.L. Drake, M.C. So, P.C. Stair, O.K. Farha, J.T. Hupp, S.T. Nguyen, *ACS Catal.* 4 (2014) 2496–2500.
- [40] R. Zhang, B. Du, Q. Li, Z. Cao, G. Feng, X. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 466 (2019) 956–963.
- [41] S. Zhao, D. chen, H. Xu, J. mei, Z. Qu, P. Liu, Y. Cui, N. Yan, *Chemosphere* 197 (2018) 65–72.
- [42] M.A. Ecomier, K. Wilson, A.F. Lee, *J. Catal.* 215 (2003) 57–65.

- [43] C.A. Trickett, T.M. Osborn Popp, J. Su, C. Yan, J. Weisberg, A. Huq, P. Urban, J. Jiang, M.J. Kalmutzki, Q. Liu, J. Baek, M.P. Head-Gordon, G.A. Somorjai, J.A. Reimer, O.M. Yaghi, *Nat. Chem.* 11 (2019) 170–176.
- [44] G. Busca, *Zeolites and Other Structurally Microporous Solids as Acid–Base Materials*, 2014.
- [45] A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2412–2426.
- [46] Y. Ganjkhanelou, G. Berlier, E. Groppo, E. Borfecchia, S. Bordiga, *Top. Catal.* 60 (2017) 1664–1672.
- [47] G. Busca, *Microporous Mesoporous Mater.* 254 (2017) 3–16.
- [48] A.N. Mlinar, G.B. Baur, G.G. Bong, A. Getsoian, A.T. Bell, *J. Catal.* 296 (2012) 156–164.
- [49] M.R. Díaz-Rey, C. Paris, R. Martínez-Franco, M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, *ACS Catal.* 7 (2017) 6170–6178.
- [50] M. Bender, *ChemBioEng Rev.* 1 (2014) 136–147.
- [51] A. Coelho, G. Caeiro, M.A.N.D.A.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, F.R. Ribeiro, *Fuel* 111 (2013) 449–460.
- [52] A.G. Gayubo, A. Alonso, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Fuel* 89 (2010) 3365–3372.
- [53] A. Masalska, *Appl. Catal. A Gen.* 294 (2005) 260–272.
- [54] R.H. López, *Univ. Nac. San Luis* (2004).
- [55] A.J. Maia, E.B. Pereira, A.C. Sola, N. Homs, P.R. de la Piscina, B. Louis, M.M. Pereira, *Mol. Catal.* 458 (2018) 145–151.
- [56] M. Ghashghaee, S. Shirvani, *Appl. Catal. A Gen.* 569 (2019) 20–27.
- [57] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fifth (5th) Revised Edition*, Elsevier Science, 2007.

- [58] P. Hurtado, S. Ordóñez, H. Sastre, F. V Díez, *Appl. Catal. B Environ.* 51 (2004) 229–238.
- [59] O. Levenspiel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 4140–4143.
- [60] X. Zhang, J. Zhong, J. Wang, L. Zhang, J. Gao, A. Liu, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 863–870.
- [61] M. Golombok, J. de Bruijn, *Appl. Catal. A Gen.* 208 (2001) 47–53.
- [62] N.M. Eagan, B.M. Moore, D.J. McCelland, A.M. Wittrig, E. Canales, M.P. Lanci, G.W. Huber, *Green Chem.* 21 (2019) 3300–3318.
- [63] W. Vermeiren, J.P. Gilson, *Top. Catal.* 52 (2009) 1131–1161.
- [64] C. Martínez, A. Corma, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 1558–1580.
- [65] C.P. Nicholas, *Appl. Catal. A Gen.* 543 (2017) 82–97.
- [66] A. Mantilla, F. Tzompantzi, G. Morales-Mendoza, G. Jácome-Acatitla, R. Gómez, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 7254–7257.
- [67] A. Ehrmaier, S. Peitz, M. Sanchez-Sanchez, R. Bermejo-Deval, J. Lercher, *Microporous Mesoporous Mater.* 284 (2019) 241–246.
- [68] A. Ehrmaier, Y. Liu, S. Peitz, A. Jentys, Y.H.C. Chin, M. Sanchez-Sanchez, R. Bermejo-Deval, J. Lercher, *ACS Catal.* 9 (2019) 315–324.
- [69] B. Valle, A. Alonso, A. Atutxa, A.G. Gayubo, J. Bilbao, *Catal. Today* 106 (2005) 118–122.
- [70] D.H. Carrales-Alvarado, A.B. Dongil, J.M. Fernández-Morales, M. Fernández-García, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 6790–6799.
- [71] D. Mordenti, D. Brodzki, G. Djéga-Mariadassou, *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 114–120.
- [72] D. Rutenbeck, H. Papp, D. Freude, W. Schwieger, *Appl. Catal. A Gen.* 206 (2001)

57–66.

- [73] Z. Xu, J.P. Chada, D. Zhao, C.A. Carrero, Y.T. Kim, D.C. Rosenfeld, J.L. Rogers, S.J. Rozeveld, I. Hermans, G.W. Huber, *ACS Catal.* 6 (2016) 3815–3825.
- [74] M. Henry, M. Bulut, W. Vermandel, B. Sels, P. Jacobs, D. Minoux, N. Nesterenko, J.P. Dath, *Appl. Catal. A Gen.* 437–438 (2012) 96–103.
- [75] M. Henry, M. Bulut, W. Vermandel, B. Sels, P. Jacobs, D. Minoux, N. Nesterenko, S. Van Donk, J.P. Dath, *Appl. Catal. A Gen.* 413–414 (2012) 62–77.
- [76] H. Balcar, W.J. Roth, *Hybrid Catalysts for Olefin Metathesis and Related Polymerizations*, Elsevier B.V., 2013.
- [77] M.M. Sullivan, A. Bhan, *ACS Catal.* 6 (2016) 1145–1152.
- [78] A.L. Bugaev, O.A. Usoltsev, A.A. Guda, K.A. Lomachenko, I.A. Pankin, Y. V. Rusalev, H. Emerich, E. Groppo, R. Pellegrini, A. V. Soldatov, J.A. Van Bokhoven, C. Lamberti, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 12029–12037.
- [79] E.L. Muetterties, J.C. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3410–3415.
- [80] C.H. Collett, J. McGregor, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 363–378.
- [81] Z. Xu, D. Zhao, J.P. Chada, D.C. Rosenfeld, J.L. Rogers, I. Hermans, G.W. Huber, *J. Catal.* 354 (2017) 213–222.
- [82] C.V.M.M. Inocência, P.M. de Souza, R.C. Rabelo-Neto, V.T. da Silva, F.B. Noronha, *Catal. Today* (2020).
- [83] E. Blanco, A.B. Dongil, N. Escalona, *Nanomater.* 10 (2020).
- [84] A.F. Silva, A. Fernandes, M.M. Antunes, M.F. Ribeiro, C.M. Silva, A.A. Valente, *ChemCatChem* (2019).
- [85] S. Moon, H.J. Chae, M.B. Park, *Appl. Catal. A Gen.* 553 (2018) 15–23.
- [86] Y.T. Kim, J.P. Chada, Z. Xu, Y.J. Pagan-Torres, D.C. Rosenfeld, W.L. Winniford, E. Schmidt, G.W. Huber, *J. Catal.* 323 (2015) 33–44.

- [87] D. Zhao, Z. Xu, J.P. Chada, C.A. Carrero, D.C. Rosenfeld, J.L. Rogers, I. Hermans, G.W. Huber, *ACS Catal.* 7 (2017) 7479–7489.
- [88] J.P. Chada, Z. Xu, D. Zhao, R.B. Watson, M. Brammer, M. Bigi, D.C. Rosenfeld, I. Hermans, G.W. Huber, *Catal. Commun.* 114 (2018) 93–97.
- [89] L. Chen, H. Wang, C. Liu, X. Liu, S. Xing, *J. Alloys Compd.* 656 (2016) 622–627.
- [90] B. Stöhr, H.P. Boehm, R. Schlögl, *Carbon N. Y.* 29 (1991) 707–720.







## **Capítulo 5**

### **Conclusiones**



## **Contenido del capítulo**

5.1. Conclusiones.....	203
------------------------	-----



## 5.1. Conclusiones

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en el estudio de las reacciones de dimerización del isobuteno y el 1-buteno para las que se han utilizado diferentes sólidos con propiedades ácidas.

En cada uno de los cuatro bloques que componen el capítulo 4 (resultados y discusión) de esta Tesis Doctoral se ha presentado un análisis del comportamiento catalítico de los diferentes materiales utilizados en cada reacción, junto con la correspondiente caracterización aplicada a los mismos, así como la comparativa con los resultados que recoge la bibliografía. De cada uno de estos cuatro apartados se ha llegado a una serie de conclusiones que se detallan a continuación.

### 1. Estudio comparativo del rendimiento catalítico de materiales sólidos ácidos en la reacción de dimerización del isobuteno

- Con todos los materiales estudiados se consigue una elevada selectividad hacia la obtención de dímeros de isobuteno. Los principales dímeros obtenidos fueron el 2,4,4-trimetilpent-2-eno (TP2) y 2,4,4-trimetilpent-1-eno (TP1). También fueron obtenidos otros dímeros del isobuteno, entre los que se pueden encontrar el 2,3,4-trimetil-1-penteno, el 2,3,4-trimetil-2-penteno o el 3,4,4-trimetil-2-penteno, u otros productos, cuya formación está relacionada con la presencia de sitios ácidos de Brønsted más fuertes.
- La actividad de estos catalizadores se debe principalmente a las propiedades ácidas y estructurales que presentan, además de otros factores como la concentración de sitios ácidos, la estabilidad térmica de dichos sitios, la relación sitios ácidos de Brønsted/Lewis y la distancia entre estos sitios activos.
- Con la mayoría de los catalizadores se observa que la actividad catalítica inicial es alta, pero que disminuye rápidamente debido a la formación de productos secundarios de polimerización, que pueden quedar depositados sobre los sitios activos en forma de coque bloqueándolos.

## **2. Caracterización estructural de un MOF de zirconio sulfatado y estudio de su rendimiento en la reacción de dimerización del isobuteno**

- Mediante diferentes técnicas de caracterización entre las que se puede citar la espectroscopia infrarroja, la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X o la desorción a temperatura programada de  $\text{NH}_3$ , se ha confirmado que la sulfatación post-síntesis del MOF de Zr UiO-66 conduce a un anclaje efectivo de grupos sulfato ( $\text{SO}_x$ ) en su estructura, dando lugar a un catalizador con centros ácidos fuertes capaces de funcionar como centro activo.
- La funcionalización del MOF no compromete ni su estabilidad térmica ni su cristalinidad, y la estructura original del MOF se conserva como se constató por difracción de rayos X y por microscopia electrónica de transmisión.
- La elevada acidez de las especies de  $\text{SO}_x$  presentes en el catalizador denominado S-UiO-66-350, que es el que tiene una mayor relación Zr/S (aproximadamente 1,5), permite activar la reacción de dimerización del isobuteno en fase gaseosa, obteniéndose una alta selectividad hacia la producción de  $\text{C}_8^=$ .
- Dicho catalizador S-UiO-66-350, sufre procesos de desactivación durante el transcurso de la reacción, pudiendo ser re-activado mediante un sencillo tratamiento térmico in-situ, recuperando de esta forma gran parte de su actividad catalítica inicial.

## **3. Estudio sobre la reactividad del 1-buteno usando materiales basados en zeolitas**

- Con las zeolitas ácidas comerciales (H-ZSM-5 y H-Beta) se ha conseguido dimerizar la molécula de 1-buteno. Este fenómeno se ve favorecido con el incremento de la temperatura de reacción y se debe a la elevada concentración de sitios ácidos de Brønsted presentes en su estructura. Los mejores resultados selectividad a la dimerización se alcanzaron con la H-Beta, consiguiendo un máximo del 20% de selectividad. Este resultado se ha interpretado como efecto de su mayor mesoporosidad con respecto a H-ZSM-5, lo que permite disminuir los fenómenos difusionales que favorecen la generación de productos secundarios.



- La incorporación de Ni por intercambio catiónico en la zeolita H-ZSM-5 supone un aumento de la selectividad a la dimerización de hasta el 60%, lo que también se puede atribuir a un aumento de la mesoporosidad del material derivado del proceso de síntesis.
- A diferencia de las zeolitas ácidas, la zeolita comercial 13X necesita ser intercambiada con Ni para activar la reacción de dimerización del 1-buteno. La actividad fue baja en la muestra calcinada con valores comprendidos entre el 3-1%, sin embargo, aumentó en la muestra sin calcinar llegando a alcanzar un 13% de selectividad. Este fenómeno también se vio favorecido por el incremento de la temperatura de reacción y puede asociarse con la presencia de cationes  $\text{Ni}^{2+}$  activos y dispersados por los poros de la zeolita y con una baja presencia de clúster de NiO que se pueden formar tras la calcinación y que resultan inactivos.
- El intercambio de la zeolita 5A no condujo a fenómenos de dimerización y tanto la muestra calcinada como sin calcinar resultaron inactivas. La presencia de NiO inactivo en su estructura, como se detectó por espectroscopia de rayos X, podría bloquear los poros de esta zeolita impidiendo que el reactivo alcance los sitios activos.
- Las zeolitas 13X y 5A de partida conducen a una elevada selectividad a la isomerización, incluso a temperaturas de reacción altas, ya que carecen de centros ácidos fuertes.
- Con todas las muestras de zeolitas H-ZSM-5 y H-Beta (tanto de partida como intercambiadas) también se alcanzaron valores de selectividad altos a la isomerización y en menor medida al craqueo, realquilación, polimerización y metátesis. La presencia de estos fenómenos también es debida a la elevada concentración de sitios ácidos de Brønsted en su estructura.

#### 4. Estudio sobre la reactividad del 1-buteno usando catalizadores basados fosfuros y carburos de elementos metálicos de transición

- Con los catalizadores estudiados se alcanzaron selectividades hacia la dimerización de hasta el 9,5 %. La mayor selectividad a la dimerización se logró con el fosfuro de molibdeno soportado en grafito de alta superficie (HSAG400), con una relación nominal Mo/P 1:2. Esta relación influye significativamente en la selectividad, ya que esta muestra resultó mucho más activa que el resto de las muestras de fosfuro de molibdeno con relaciones 2:1 y 1:3, que resultaron prácticamente inactivas a la dimerización. Sin embargo, las muestras de fosfuro de níquel y de cobalto con una relación 1:2, resultaron totalmente selectivas a la isomerización.
- Cuando se probaron muestras de carburo de Mo soportadas en grafitos de alta superficie se alcanzaron selectividades iniciales a la dimerización de entre 5-4%. Este resultado se puede justificar por la presencia de hidroxilos superficiales, formados durante la activación del catalizador con hidrógeno. Posiblemente la presencia de oxicarburo de Mo en la superficie ( $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ) que se habría formado por carburización parcial del catalizador, responda a este efecto. Tampoco se puede excluir la posibilidad de que las nanopartículas de carburo de Mo tengan ocluidos en su estructura átomos de hidrógeno, por lo que se hablaría entonces de un hidruro-carburo de Mo.
- En todos los casos, las reacciones de isomerización supusieron entre un 87-100 % de la selectividad y las reacciones de craqueo-realquilación-metatésis alcanzaron hasta un 3% en algunos casos. Esta alta selectividad a la isomerización respondería tanto a la isomerización del 1-buteno como a la existencia de fenómenos de craqueo de los dímeros  $\text{C}_8=$  formados, que irremediablemente lleva a una baja selectividad hacia la dimerización.
- La formación de productos de dimerización y las reacciones secundarias dan lugar a la formación de coque que quedaría retenido en los sitios activos de los catalizadores conduciendo a su desactivación.





## **Anexo Final**



**Contenido del capítulo**

Publicaciones derivadas de esta Tesis Doctoral ..... 213  
Curriculum Vitae..... 216

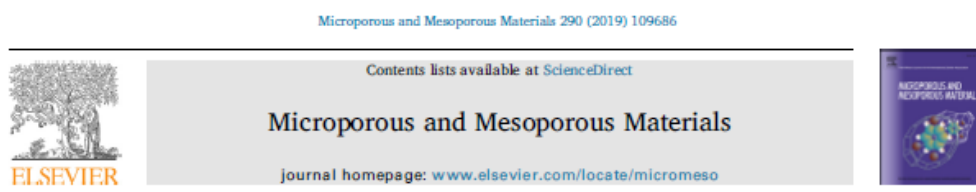




## Publicaciones derivadas de esta Tesis Doctoral

### Publicaciones:

**José M. Fernández-Morales**, Luis A. Lozano, Eva Castillejos-López, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Juan M. Zamaro. Direct sulfation of a Zr-based metal-organic framework to attain strong acid catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* 290 (2019) 109686.



### Direct sulfation of a Zr-based metal-organic framework to attain strong acid catalysts

José M. Fernández-Morales<sup>a</sup>, Luis A. Lozano<sup>b</sup>, Eva Castillejos-López<sup>a</sup>, I. Rodríguez-Ramos<sup>c</sup>, A. Guerrero-Ruiz<sup>a</sup>, Juan M. Zamaro<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup> *Dpto. Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias UNED, Senda del Rey 9, 28040, Madrid, Spain*

<sup>b</sup> *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (IQ, UNI, CONICET), Santiago Del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina*

<sup>c</sup> *Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049, Madrid, Spain*

#### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Zirconium-MOF  
UiO-66  
Sulfate functions  
Acidity  
Isobutene dimerization

#### ABSTRACT

The application of Metal-Organic Frameworks (MOFs) in gas phase heterogeneous catalysis is still not widely spread because of their limited stability under reaction conditions. Obtaining stable acidic MOFs to be used in reactions that demand strong acid sites remains a challenge up to the present time. In this work, it is shown that nanocrystals of Zirconium MOF UiO-66 can be conveniently and easily functionalized through a simple one-pot synthetic approach, i.e. the direct treatment of UiO-66 with ammonium sulfate followed by an adequate thermal treatment, giving rise to a highly acidic and thermally stable material (named as S-UiO-66). This material can act as catalyst in the gas phase isobutene dimerization demonstrating high catalytic activity at moderate temperatures while maintaining the structural integrity of the MOF after several catalytic evaluations and/or after reuse cycles. The S-UiO-66 material represents a novel alternative in the search of robust MOF-based catalysts to be applied in gas phase heterogeneous catalytic reactions that demand strong acid sites.

#### 1. Introduction

The chemical and structural versatility of Metal-Organic Frameworks (MOFs) has made possible their expansion to numerous fields of applied research such as gas adsorption and storage, gas separation, biomedicine, drug release, removal of metal ions, sensor and catalysis, among others [1–7]. At the same time, many studies have been published regarding their post-synthetic functionalization which, in the field of catalysis, can extend their applicability to a greater variety of processes [7–9]. However, MOFs in gas phase heterogeneous catalysis have not been so widely employed, mainly due to their intrinsic limitations of physicochemical stability in reaction atmospheres at high temperatures and because they need appropriate functionalization in order to incorporate superficial active sites. Some examples of the use of MOFs in heterogeneous catalysis include their application in the Knoevenagel reaction, glucose transformation, xylose dehydration, or polymerizations [10–13]. However, in most cases, they are used in batch reactors and/or at low temperatures, where the thermal stability of the functionalized MOFs is not compromised. On the other hand, some reactions demand strong acid surface sites, such as alkene oligomerization, dehydrations, etc. [14]. Many commercial solid acids are able to accomplish alkene oligomerization reactions, such as zeolite

materials or sulfonated polystyrene resins, but for the former group the catalyst deactivation by coke formation is dominant and for the latter, their low thermal stability gives place to a destruction of the solid structures under real reaction conditions.

In recent years, some efforts have been made to obtain MOFs with high acidity, mainly through sulfonation processes by two approaches. Firstly, by the direct synthesis of MOFs employing ligands containing acid groups or functionalities able to generate acid groups, and secondly through the modification of the ligand in the MOF structure by post-synthetic treatments. By applying the first methodology, mixed-linker metal-organic frameworks were synthesized using 5-sulfo isophthalic acid monolithium salt (*m*-H<sub>2</sub>BDC-SO<sub>3</sub>Li) and employed in the gas-phase dehydration of ethanol [15]. Similarly, UiO-66-SO<sub>3</sub>H was obtained using monosodium 2-sulfoterephthalate as linker and employed in the acid-catalyzed Friedel-Crafts acylation of *p*-xylene [16]. Other sulfonated MOFs obtained by direct synthesis were reported to involve mixtures of 2-NaSO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>BDC and H<sub>2</sub>BDC as starting ligands [17] and also 2-aminoterephthalic acid to obtain Zr-BDC-NH<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub> [18,19], which were employed in adsorption applications.

Concerning MOFs acidified by post-synthetic methods a pioneering work [20] should be highlighted, in which the ligands of MIL-101(Cr) and MIL-53(Al) were sulfonated employing sulfuric acid with

\* Corresponding author. Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina.  
E-mail address: zamaro@fiq.unl.edu.ar (J.M. Zamaro).

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109686>

Received 25 June 2019; Received in revised form 31 July 2019; Accepted 27 August 2019  
Available online 27 August 2019



1387-1811/© 2019 Elsevier Inc. All rights reserved.

José M. Fernández-Morales, Eva Castillejos, Esther Asedegbega-Nieto, Ana Belén Dongil, Inmaculada Rodríguez-Ramos and Antonio Guerrero-Ruiz. Comparative Study of Different Acidic Surface Structures in Solid Catalysts Applied for the Isobutene Dimerization Reaction. *Nanomaterials* 2020, 10, 1235.



Article

## Comparative Study of Different Acidic Surface Structures in Solid Catalysts Applied for the Isobutene Dimerization Reaction

José M. Fernández-Morales <sup>1</sup>, Eva Castillejos <sup>2,\*</sup>, Esther Asedegbega-Nieto <sup>1,\*</sup>, Ana Belén Dongil <sup>3</sup>, Inmaculada Rodríguez-Ramos <sup>3</sup>  and Antonio Guerrero-Ruiz <sup>1</sup> 

<sup>1</sup> Dpto. Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, c/Senda del Rey No. 9, 28040 Madrid, Spain; jmfernandez@ccia.uned.es (J.M.F.-M.); aguerrero@ccia.uned.es (A.G.-R.)

<sup>2</sup> Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, UCM, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain

<sup>3</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/Marie Curie No. 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain; a.dongil@csic.es (A.B.D.); irodriguez@icp.csic.es (I.R.-R.)

\* Correspondence: castillejoseva@ccia.uned.es (E.C.); easedegbega@ccia.uned.es (E.A.-N.)

Received: 1 June 2020; Accepted: 22 June 2020; Published: 25 June 2020



**Abstract:** Dimerization of isobutene (IBE) to C<sub>8</sub> olefins was evaluated over a range of solid acid catalysts of diverse nature, in a fixed bed reactor working in a continuous mode. All catalytic materials were studied in the title reaction performed between 50–250 °C, being the reaction feed a mixture of IBE/helium (4:1 molar ratio). In all materials, both conversion and selectivity increased with increasing reaction temperature and at 180 °C the best performance was recorded. Herein, we used thermogravimetry analysis (TGA) and temperature programmed desorption of adsorbed ammonia (NH<sub>3</sub>-TPD) for catalysts characterization. We place emphasis on the nature of acid sites that affect the catalytic performance. High selectivity to C<sub>8</sub> was achieved with all catalysts. Nicely, the catalyst with higher loading of Brønsted sites displayed brilliant catalytic performance in the course of the reaction (high IBE conversion). However, optimum selectivity towards C<sub>8</sub> compounds led to low catalyst stability, this being attributed to the combined effect between the nature of acidic sites and structural characteristics of the catalytic materials used. Therefore, this study would foment more research in the optimization of the activity and the selectivity for IBE dimerization reactions.

**Keywords:** catalysts; dimerization; isobutene; olefins

### 1. Introduction

The energy dependence of fuels obtained from fossil sources continues to be a serious problem in many countries that do not count with such natural reserves. Without going any further, in 2017, gross imports of massive energy into the European Union (EU) stood at 87% [1], highlighting transport as the sector that consumes the most energy (33%) [2]. In addition, this sector is deeply dependent on fossil fuels, since 95% of the energy it uses is derived from these sources [3]. This energy dependency is further troubling when taking into consideration that we are currently running out of these sources and, in addition, the fuels that are extracted are the main contributors to climate change. Therefore, there is a need to progressively replace the non-renewable energy sources by inexhaustible ones. One of these renewable sources for fuel production is biomass [4], which is a sustainable carbon resource with neutral CO<sub>2</sub> emissions.

In the last decade, important studies have been conducted with the aim of producing fuels, using butanol as an intermediate, which in turn is a byproduct of biomass. This compound can be dehydrated to butene and subsequently undergo oligomerization reactions to produce from C<sub>8</sub> to C<sub>16</sub>, and after subsequent hydrogenation yield the desired fuels [5,6]. One of the most used hydrocarbons

### **En preparación:**

**José M. Fernández-Morales**, Esther Asedegbega-Nieto, Antonio Guerrero-Ruiz. Artículo zeolitas.

**José M. Fernández-Morales**, Ana Belén Dongil, Esther Asedegbega-Nieto, Antonio Guerrero-Ruiz. Artículo carburos y fosfuros.

### **Otras publicaciones**

D. H. Carrales-Alvarado, A. B. Dongil, **José M. Fernández-Morales**, M. Fernández-García, A. Guerrero-Ruiz and I. Rodríguez-Ramos. Selective hydrogen production from formic acid decomposition over Mo carbides supported on carbon materials. *Catal. Sci. Technol.*, 2020, 10, 6790.

## **Currículum Vitae**

### Educación y formación:

- UNED – Instituto de Catálisis y petroleoquímica (CSIC)

### **Doctorado en Ciencias (2018-2020)**

**Título de la Tesis Doctoral:** Estudio de la reactividad del isobuteno y del 1-buteno sobre diferentes sólidos ácidos para su aplicación como intermedios en la producción de biocombustibles

**Director:** Antonio Guerrero Ruiz

**Codirectora:** Eva Castillejos López

**Codirectora:** Ana Belén Dongil De Pedro

### UNIVERSIDAD DE GRANADA

- **Máster Oficial de Investigación, Desarrollo, Control e Innovación de Medicamentos (2016-2017)**

**Proyecto de investigación:** Síntesis y estudio fotofísico de fluoróforos para su aplicación en el análisis biomédico.

**Directora:** Delia Miguel Álvarez

### UNIVERSIDAD DE JAÉN

- **Grado en Química (2011-2016)**

**Proyecto de investigación:** Estudio sintético y estructural del compuesto 4-amino-6-(ciclohexil)metoxi-2-metoxi-5-nitrosopirimidina

**Director:** Antonio Marchal Ingraín

**Codirector:** Justo Cobo Domingo

Congresos y presentaciones:

➤ **SECAT 2019**

Congreso de la sociedad española de catálisis. Junio del 2019, Córdoba.

**Comunicación oral flash y póster:** Estudio Comparativo de Diferentes Materiales Sólidos con Propiedades Ácidas en la Dimerización de Isobuteno.

