



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física Aplicada

**CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS PARA LA OBTENCIÓN
DE GLICOLES A PARTIR DE LIGNOCELULOSA Y DERIVADOS**

Memoria para aspirar al grado de
DOCTOR

Inmaculada Murillo Leo

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2015



INMACULADA MURILLO LEO

**CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS PARA LA OBTENCIÓN
DE GLICOLES A PARTIR DE LIGNOCELULOSA Y DERIVADOS**

**Memoria para aspirar al grado de
DOCTOR**

Director:

Dr. D. Rafael Mariscal López

Investigador Científico

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Dpto. Química Física Aplicada

Madrid, 2015

Agradecimientos

La presente Tesis Doctoral se ha desarrollado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICP-CSIC) dentro del programa de Doctorado de Energía y Combustibles para el Futuro de la Universidad Autónoma de Madrid.

Este trabajo se ha realizado bajo la dirección del Dr. Rafael Mariscal López al que quiero agradecer que hace ya casi cinco años confiara en mí para comenzar con esta investigación y al que quiero dar las gracias por su dedicación, esfuerzo y paciencia a lo largo de este período en la dirección y supervisión de esta Tesis.

Quisiera agradecer también al Dr. Manuel López Granados su ayuda y sus acertados consejos a lo largo de estos años. Gracias por conseguir que un día de trabajo “regular” sirviera para volver al día siguiente con más ganas aún.

Agradezco al Prof. Dr. Jose Luis García Fierro la oportunidad brindada de formar parte de su grupo de trabajo, su atención y su valiosa ayuda en la realización e interpretación de muchos análisis de XPS.

Me gustaría expresar mi gratitud al Catedrático Enrique Fatás Lahoz de la Universidad Autónoma de Madrid por haber aceptado ser tutor de este trabajo. Asimismo debo agradecer al Consejo Superior de Investigaciones Científicas la financiación recibida por medio de una beca JAE-Predocctoral.

No quiero olvidarme de dar las gracias a los distintos servicios y al personal del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica que de una forma u otra han contribuido con su trabajo a facilitar la realización del mío. En especial me gustaría agradecer a los integrantes del Grupo de Energía y Química Sostenibles su profesionalidad, su ayuda y su compañerismo consiguiendo que estos años me sintiera “como en casa”.

Me siento muy afortunada por tener tantos amigos, que desde cerca o que desde un poquito más lejos, siempre se preocupan y se alegran de mis pequeños logros. Sois muchos y muy poco el espacio, por ello gracias a cada uno de vosotros por estar siempre ahí. A estos amigos tengo que sumar aquellos que me llevo de mi paso por el ICP, gracias

por vuestra ayuda y por todos los buenos momentos que me habéis hecho vivir durante esta experiencia.

No me puedo olvidar de toda mi familia (abuelos, tíos, primos) por preocuparos siempre por mí y por vuestro apoyo incondicional. Me gustaría dedicar una parte importante de esta Tesis a mi abuelo Vicente que “a pesar de todos los pesares” sé que sacará tiempo para leer todo este trabajo y que disfrutará con cada una de las palabras escritas.

Gracias Jose por estar en esto y en todo los demás, por sacarme siempre una sonrisa y por apoyarme en todo lo que hago. Ya sabes lo que dice la canción, “You only lives once...”.

Mi mayor agradecimiento se lo dedico a mis padres y a mi hermana. Gracias Marti por tu apoyo, por estar siempre ahí, en lo personal y en lo profesional y por sufrir y disfrutar conmigo de mis errores y de mis méritos. Gracias Mamá, Gracias Papá, esta tesis es más vuestra que mía. Gracias por enseñarme a ser una buena persona, a aprender de los errores y a disfrutar del día a día y de cada experiencia vivida. Gracias por apoyarme siempre en cada una de las decisiones que he tomado. Así, aprender todo lo demás, ha resultado muy fácil.

- Bueno, Dorothy, deja de imaginar cosas. Siempre te preocupas por nada.
Ayúdanos hoy y encuentra un lugar en donde no te metas en problemas.
- Algún lugar donde no haya problemas. ¿Supones que haya tal lugar, Toto? Debe haber. No es un lugar donde puedas llegar en bote o tren. Es muy, muy lejos... detrás de la luna, más allá de la lluvia, en algún lugar, más allá del arco iris...

El Mago de Oz

“You only live once”

The Strokes

Estructura de la Tesis Doctoral

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

En cuanto a la **distribución**, la memoria comienza con un listado de acrónimos y símbolos empleados en el manuscrito para facilitar su lectura. Así mismo, se ha incluido un índice con la relación de tablas y figuras para su rápida localización en la memoria. A continuación se inserta un índice global tras el cual se adjunta un breve resumen para dar una idea general del contenido de esta Tesis Doctoral introduciendo al lector en el trabajo realizado de manera sencilla y directa. Seguidamente se desarrollan los ocho capítulos que la componen, incluyendo en cada uno un índice propio y una relación de referencias utilizadas en el mismo. Aunque esto origina que en ocasiones se repita la misma cita en varios capítulos, se ha considerado oportuno para facilitar la elaboración de la memoria, en cualquier caso se ha manejado una base de datos que cuenta con más de 200 referencias.

Respecto al **contenido**, el primer capítulo es una introducción en la que se expone la importancia de la temática tratada a través de un planteamiento general que nos permite identificar los desafíos de mayor relevancia a los que se enfrenta esta investigación. El segundo capítulo recoge los objetivos marcados en esta investigación y la metodología seguida para alcanzarlos. El tercer capítulo se trata de una descripción de los reactivos y materiales, equipos de trabajo, condiciones y procedimientos experimentales empleados en la realización de los distintos ensayos recogidos a lo largo de esta memoria. El objeto de este capítulo no es otro que permitir la reproducción experimental de los mismos en cualquier otro laboratorio. Hay que indicar que en este capítulo no se describen los catalizadores estudiados ni su preparación o activación ya que se ha considerado más oportuno incluirlo en cada capítulo correspondiente. Los capítulos cuarto, quinto, sexto y séptimo de resultados y discusión de los mismos constituyen el núcleo de esta Tesis Doctoral y entre sus distintos apartados se ha incluido una introducción mostrando los antecedentes concretos para centrar la temática que será objeto de estudio en cada uno de ellos. Finalmente, en el octavo capítulo se recogen las principales conclusiones derivadas del trabajo desarrollado y de los resultados obtenidos en los distintos capítulos.

Listado de apéndices

I. Acrónimos y simbología.....	xiii
II. Índice de Tablas.....	xix
III. Índice de Figuras.....	xxiii

Apéndice I

Acrónimos y simbología

LISTADO DE ACRÓNIMOS (en orden alfabético, Inglés-Español)

1,2-PG: 1,2-Propylene glycol; 1,2-Propilenglicol
1,3-PG: 1,3-Propylene glycol; 1,3-Propilenglicol
AC: Active Carbon; Carbón Activo
AFEX: Ammonia Fiber Explosion; Explosión de Fibras por Amoniaco
BET: Brunauer-Emmett-Teller
CI: Inorganic Carbon; Carbono Inorgánico
CNF: Carbon Nanofibers; Nanofibras de Carbono
CT: Total Carbon; Carbono Total
DAD: Diode Array Detector; Detector Ultravioleta
DHA: Dihydroxyacetone; Dihidroxiacetona
DOE: Department Of Energy; Departamento de Energía de los Estados Unidos
DP: Dehydration Products; Productos de Deshidratación
EDXS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa
EG: Ethylene glycol; Etilenglicol
EGA-MS: Evolved Gas Analysis by Mass Spectrometry; Análisis de los gases emitidos por Espectrometría de Masas
EtOH: Ethanol; Etanol
GLY: Glycerol; Glicerol
GVL: γ -valerolactone; γ -valerolactona
Hd: Dissolved Hydrogen; Hidrógeno Disuelto
Hf: Physisorbed Hydrogen; Hidrógeno Fisisorbido
Hh: Hidrures Hydrogen; Hidrógeno en Hidruros
Hirrev: Irreversible Hydrogen; Hidrógeno Irreversible
HMF: Hydroxymethylfurfural; Hidroximetilfurfural
HPLC: High Performance Liquid Chromatography; Cromatografía líquida de alta resolución
Hq: Chemisorbed Hydrogen; Hidrógeno Quimisorbido
Hr: Residual Hydrogen; Hidrógeno Residual
Hrev: Reversible Hydrogen; Hidrógeno Reversible
Hsp: Spillover Hydrogen; Hidrógeno Spillover
Hss: Under Surface Hydrogen; Hidrógeno bajo la superficie
HT: Total Hydrogen adsorbed; Hidrógeno Total adsorbido
ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo

IE: Electron Ionization; Ionización Electrónica
IR: Refractive Index; Índice de Refracción
IWI: Incipient Wetness Impregnation; Impregnación a Humedad Incipiente
JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LHW: Liquid Hot Water; Agua Líquida a alta Temperatura
MA: Monoalcohols; Monoalcoholes
MeOH: Methanol; Metanol
PA: Polyalcohols; Polialcoholes
PET: Polyethylene Terephthalate; Tereftalato de Polietileno
RFC: Reactive Frontal Chromatography; Cromatografía Frontal Reactiva
RID: Refractive Index Detector; Detector de Índice de Refracción
TEM: Transmission Electron Microscopy; Microscopía Electrónica de Transmisión
TG: Thermogravimetry; Termogravimetría
TOC: Total Organic Carbon; Carbono Orgánico Total
TPD: Temperature Programmed Desorption; Desorción a Temperatura Programada
TPR: Temperature Programmed Reduction; Reducción a Temperatura Programada
TXRF: Total Reflection X-ray Fluorescence; Fluorescencia de Rayos-X de Reflexión Total
XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy; Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X
XRD: X-ray Diffraction; Difracción de rayos-X

<u>LISTADO DE SÍMBOLOS (en orden alfabético, Inglés-Español)</u>	<u>Unidades</u>
A_m : Surface metallic area; Área metálica superficial	nm ²
B.E.: Binding Energy; Energía de Ligadura	eV
B: Full width at half maximum; Anchura del pico a la mitad de altura	-
d: Crystalline particle size; Tamaño de partícula cristalina	nm
D: Dispersion; Dispersión	%
dm: average diameter; diámetro medio	nm
E_c : Kinetic Energy; Energía Cinética	eV
E_b : Binding energy of excited electron; Energía de ligadura del electrón excitado	eV
h: Planck constant; Constante de Planck ($6,6262 \cdot 10^{34}$)	J · s
K: Scherrer constant equation; Constante ecuación de Scherrer	-
L: Interplanar distance; Distancia interplanar	Å
M: Molecular weight; Peso molecular	g · mol ⁻¹
M_e : Number of metallic atoms exposed per catalyst weight; Número de átomos metálicos expuestos por peso de catalizador	át · g _{cat} ⁻¹
M_T : Number of total metallic atoms per catalyst weight; Número total de átomos metálicos por peso de catalizador	át · g _{cat} ⁻¹
N_A : Avogadro number; Número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$)	-
ns: Number of surface metallic atoms per área; Número de átomos metálicos superficiales por unidad de área	át · nm ⁻²
P: Pressure; Presión	Pa
P_0 : Saturation pressure; Presión de saturación	Pa
ppb: Parts per billion; Partes por billón	ppb
ppm: Parts per million; Partes por millón	ppm
ppt: Parts per trillion; Partes por trillón	ppt
S_{BET} : Catalyst specific surface calculated by applying the BET method to the adsorption isotherm of N ₂ at 77K; Superficie específica del catalizador obtenida al aplicar el método BET a la isoterma de adsorción de N ₂ a 77K	m ² · g _{cat} ⁻¹
S_H : Hydrogen amount to reduce the reducible species; Cantidad de H ₂ para reducir todas las especies reducibles	mol
S_A : Product A selectivity; Selectividad al producto A	%
V_{ads} : Adsorbed volume gas; Volumen de gas adsorbido	cm ³
vol. %: Volume percentage; Porcentaje en volumen	%

Acrónimos y simbología

V_m : Monolayer volume; Volumen de monocapa	cm^3
wt. %: Weight percentage; Porcentaje en peso	%
X: Conversion; Conversión	%
X_m : Chemisorption Stoichiometry; Estequiometría de quimisorción	-
Y_A : Product A yield; Rendimiento al producto A	%
Y_C : Carbon content in cellulose; Contenido en carbono de la celulosa	%

LISTADO DE SÍMBOLOS EN LETRAS GRIEGAS (Inglés-Español)

	<u>Unidades</u>
λ : Wavelength; Longitud de onda.....	nm
θ : Angle of incidence; Ángulo de incidencia.....	°
Φ : Molar fraction; Fracción molar.....	-
β : Heating rate; Velocidad de calentamiento.....	$\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$
σ : Occupied area by an atom or molecule; Área ocupada por un átomo o molécula.....	nm^2
ν : Frequency; Frecuencia.....	s^{-1}
ρ : Density; Densidad	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Φ : Spectrometer work function; Función de trabajo del espectrómetro XPS	eV

Apéndice II
Índice de tablas

Capítulo 1

Tabla 1.1. Pretratamientos fisicoquímicos a los que se somete la lignocelulosa	23
Tabla 1.2. Propiedades físicas del 1,2-PG	27
Tabla 1.3. Propiedades físicas del 1,3-PG	27
Tabla 1.4. Propiedades físicas del EG	28
Tabla 1.5. Estimación de la producción anual y precio de los glicoles	29
Tabla 1.6. Sistemas catalíticos empleados en la conversión de glicerol a glicoles.....	33
Tabla 1.7. Propiedades físicas del sorbitol	37
Tabla 1.8. Sistemas catalíticos empleados en la conversión de sorbitol a glicoles.....	40
Tabla 1.9. Sistemas catalíticos empleados en la conversión directa de celulosa a glicoles	49
Tabla 1.10. Sistemas catalíticos empleados en la conversión directa de lignocelulosa a glicoles	51

Capítulo 3

Tabla 3.1. Técnicas de caracterización fisicoquímicas empleadas	89
--	----

Capítulo 4

Table 4.1. Catalytic behavior of activated ruthenium supported catalysts in sorbitol hydrogenolysis. Reaction conditions: 6 g sorbitol, 24 g H ₂ O, 0.3 g catalyst, 4.0 MPa H ₂ , 493 K, 4 h and 500 rpm.....	121
Table 4.2. Total Carbon Balance determined by TOC and HPLC analysis and percent of products unknown in sorbitol hydrogenolysis.....	123
Table 4.3. Irreversible H ₂ uptake determined by H ₂ chemisorption and ruthenium average particle size by different techniques for RuX activated catalysts	130
Table 4.4. Ru 3d _{5/2} binding energies (eV) and Ru/X atomic ratios derived from XPS data for RuX activated catalysts	133

Capítulo 5

Table 5.1. Nomenclature and nominal and experimental composition determined by TXRF analysis of the Ru supported catalysts	149
Table 5.2. Catalytic activity of Ru supported catalysts in the hydrogenolysis of sorbitol in a basic medium. Reaction conditions: 6 g sorbitol, 24 g H ₂ O, 0.3 g catalyst, 4.0 MPa H ₂ , 493 K and 500 rpm stirring speed	150
Table 5.3. Binding energies of Ru 3d and Ni 2p levels and Ru/X, Ni/X and Ni/Ru atomic ratios for the different catalysts	164

Capítulo 6

Table 6.1. Nomenclature and nominal composition of the NiXSi catalysts.....	183
Table 6.2. Catalytic behavior of Ni-based catalysts in direct cellulose conversion to glycols. Reaction conditions: 0.5 g cellulose, 30 g H ₂ O, 0.1 g catalyst, 5.0 MPa H ₂ , 518 K, 2 h and 700 rpm.....	184
Table 6.3. Ni 2p _{3/2} and W 4f _{7/2} binding energies (eV) and Ni/W atomic ratios derived from XPS data for NiWSi activated catalysts.....	196
Table 6.4. Ni 2p _{3/2} and W 4f _{7/2} binding energies (eV) and Ni/W atomic ratios derived from XPS data for NiWSi used catalysts.....	202
Table 6.5. Leaching of Ni, W and Si in the liquid phase after the recycling tests	205

Capítulo 7

Table 7.1. Nomenclature, metal precursor, preparation methodology and nominal metal content of the prepared catalysts in this chapter	220
Table 7.2. Ni 2p _{3/2} , Pt 4d _{5/2} and W 4f _{7/2} binding energies (eV) and M/W atomic ratios derived from XPS data for activated catalysts	230
Table 7.3. Compositional analysis of samples of cardoon stalk, wheat straw and barley straw. Composition data in % of dry weight at 378K	234
Table 7.4. Detailed summary of the different pretreatments done to the lignocellulose biomass	237

Apéndice III

Índice de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1. Estructuras de las diferentes fracciones de la biomasa lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina)	18
Figura 1.2. Esquema general de una biorrefinería.....	20
Figura 1.3. Clasificación de las biorrefinerías en función de su flexibilidad ante las materias primas y los productos generados	21
Figura 1.4. Estrategia de procesado desde la biomasa lignocelulósica hasta los glicoles	25
Figura 1.5. Producción mundial estimada de 1,2-PG en los últimos años	29
Figura 1.6. Producción mundial estimada de 1,3-PG en los últimos años	30
Figura 1.7. Mecanismos de reacción propuestos para la conversión de glicerol a glicoles...	34
Figura 1.8. Posibles rutas de obtención de glicoles a partir de lignocelulosa, celulosa o alcoholes azucarados	35
Figura 1.9. Principales aplicaciones del sorbitol y sus derivados.....	38
Figura 1.10. Principales productos obtenidos de la hidrogenolisis de sorbitol en función de la posición de ruptura del enlace C-C	39
Figura 1.11. Mecanismo de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación del glicerol propuesto por Montassier et al.	43
Figura 1.12. Mecanismo de reacción de la hidrogenolisis de sorbitol en medio básico.....	44
Figura 1.13. Mecanismo de ruptura del enlace C-C terminal por decarbonilación o condensación retroaldólica.....	45
Figura 1.14. Conversión hidrolítica de la celulosa en función del catalizador empleado y las condiciones de reacción	53
Figura 1.15. Mecanismo de reacción propuesto para la conversión de celulosa o lignocelulosa en presencia de especies de W junto con un metal hidrogenante	54

Capítulo 2

Figura 2.1. Esquema de la metodología utilizada para alcanzar los objetivos propuestos ... 69

Capítulo 3

Figura 3.1. Esquema del equipo de activación conectado a un espectrómetro de masas 79

Figura 3.2. Esquema del reactor Parr empleado para las medidas de actividad catalítica..... 80

Figura 3.3. Equipo de pretratamiento de la biomasa real. 1) Baño termostatzado para el H₂O de refrigeración, 2) Serpentín de condensación, 3) Controlador de temperatura, 4) Matraz de fondo redondo, 5) Baño con silicona, 6) Placa calefactora y agitadora..... 83

Figura 3.4. Cromatograma modelo de una muestra de reacción de hidrogenolisis de sorbitol 86

Figura 3.5. Cromatograma modelo de una muestra de reacción de conversión directa de celulosa o lignocelulosa real..... 87

Figura 3.6. Difracción de rayos-X producida por los diferentes planos de un cristal..... 93

Figura 3.7. Determinación de la adsorción de H₂ mediante la técnica estática 103

Figura 3.8. Efecto fotoeléctrico y posterior proceso Auger..... 107

Capítulo 4

Figure 4.1. Kinetic experiments conducted with RuX activated catalysts in sorbitol hydrogenolysis 122

Figure 4.2. EGA-MS profiles of RuX catalytic precursors 125

Figure 4.3. TPR-H₂ profiles of calcined RuX catalysts 126

Figure 4.4. X-ray diffraction patterns of the RuX activated catalysts; where (1) Ru⁰, (2) AlOOH, (3) ZrO₂ monoclinic, (4) ZrO₂ tetragonal, (5) TiO₂ anatase, (6) TiO₂ rutile and (7) Al₂O₃ 127

Figure 4.5. TEM micrographs and histograms of Ru particle size distribution for different RuX activated catalysts (scale bar = 50 nm). (a) RuAl, (b) RuSi, (c) RuTi and (d) RuZr 129

Figure 4.6. Ru 3d XPS spectra obtained for RuX activated catalysts..... 132

Figure 4.7. TPD-NH₃ profiles of RuX activated catalysts. Alumina support is also included as reference..... 134

Capítulo 5

Figure 5.1. EGA-MS profiles for nickel-ruthenium supported precursors 156

Figure 5.2. H₂-TPR profiles obtained during H₂/Ar treatment of calcined Ru catalysts 157

Figure 5.3. X-ray diffraction patterns of the Ru supported catalysts; where (1) Al₂O₃ (JCPDS 46-1131), (2) Ruthenium (JCPDS 06-0663), (3) Ca(OH)₂ (JCPDS 081-2040), (4) CaO (JCPDS 37-1497) 159

Figure 5.4. Ru 3d XPS spectra obtained for the Ru activated catalysts..... 161

Figure 5.5. Ni 2p XPS spectra obtained for the Ru activated catalysts 163

Figure 5.6. Reutilization tests for NiRuCa-HT catalyst..... 166

Figure 5.7. X-ray diffraction pattern of the NiRuCa-HT used catalyst 167

Figure 5.8. Ru 3d XPS spectra of NiRuCa-HT used catalyst at different runs..... 168

Figure 5.9. Ni 2p XPS spectra of NiRuCa-HT used catalyst at different runs 169

Capítulo 6

Figure 6.1. X-ray diffraction patterns of the NiXSi a) fresh and b) used catalysts; where (1) Ni⁰ (JCPDS 03-1043), (2) SiO₂ (JCPDS 75-1544), (3) MoO₂ (JCPDS 78-1072), (4) NiO (JCPDS 04-0835), (5) Nb₂O₅ (JCPDS 27-1312), (6) WO₃ (JCPDS 85-0807), (7) WO₂ (JCPDS 82-0728), (8) NiWO₄ (JCPDS 15-0755) and (9) MoO₃ (JCPDS 09-0209) 186

Figure 6.2. Ni 2p, W 4f, Mo 3d and Nb 3d XPS spectra obtained for the NiXSi activated catalysts 188

Figure 6.3. TPR-H₂ profile of NiWSi catalyst..... 191

Figure 6.4. Effect of reduction temperature on catalytic behavior of NiWSi catalyst in cellulose conversion to glycols. Reaction conditions: 0.5 g cellulose, 30 g H₂O, 0.1 g catalyst, 5.0 MPa H₂, 518 K, 2 h, 700 rpm..... 192

Figure 6.5. X-ray diffraction patterns of a) fresh and b) used NiWSi catalyst activated at different reduction temperatures; where (4) NiO (JCPDS 04-0835), (6) WO₃ (JCPDS 85-0807), (7) WO₂ (JCPDS 82-0728), (8) NiWO₄ (JCPDS 15-0755) and (10) W (JCPDS 04-0806) 193

Figure 6.6. Ni 2p (a) and W 4f (b) XPS spectra obtained for NiWSi catalysts reduced at different temperatures 195

Figure 6.7. EGA-MS profile of NiWSi catalyst 197

Figure 6.8. Effect of calcination temperature on the catalytic behavior of NiWSi catalyst in cellulose conversion to glycols. Reaction conditions: 0.5 g cellulose, 30 g H₂O, 0.1 g catalyst, 5.0 MPa H₂, 518 K, 2 h, 700 rpm..... 198

Figure 6.9. X-ray diffraction patterns of a) fresh and b) used NiWSi catalyst activated at different calcination temperatures; where (4) NiO (JCPDS 04-0835), (6) WO₃ (JCPDS 85-0807), (7) WO₂ (JCPDS 82-0728) and (8) NiWO₄ (JCPDS 15-0755) 199

Figure 6.10. Ni 2p (a) and W 4f (b) XPS spectra obtained for NiWSi catalysts calcined at different temperatures 201

Figure 6.11. Glycols yield in the reusability study of NiWSi-800-873 catalyst. Reaction conditions: 0.5 g cellulose, 30 g H₂O, 0.1 g catalyst, 5.0 MPa H₂, 518 K, 2 h, 700 rpm 203

Capítulo 7

Figure 7.1. Catalytic behavior of activated supported catalysts in the cellulose conversion to glycols. Reaction conditions: 0.5 g cellulose, 30 g H₂O, 0.1 g catalyst, 5.0 MPa H₂, 518 K, 2 h and 700 rpm. The following variables were evaluated: a) Ni/W atomic ratio, b) preparation methodology, c) nickel precursor, d) support and e) active metal..... 222

Figure 7.2. X-ray diffraction patterns of the activated catalysts 226

Figure 7.3. Ni 2p_{3/2} and W 4f XPS spectra obtained for NiWSi activated catalysts with different Ni/W atomic ratio 228

Figure 7.4. Pt 4d and W 4f XPS spectra obtained for PtWAl activated catalysts..... 229

Figure 7.5. Reusability and stability of 0.05PtWAl and 0.63NiWSi-co catalysts in the conversion of cellulose to glycols (0.5 g cellulose, 30 g H₂O, 0.1 g catalyst, 5.0 MPa H₂, 518 K, 2 h, 700 rpm) 232

Figure 7.6. Catalytic activity shown by 0.63NiWSi-co catalyst in the direct conversion of real biomass to glycols (0.5 g biomass, 30 g H ₂ O, 0.1 g catalyst, 5.0 MPa H ₂ , 518 K, 4 h, 700 rpm).....	236
Figure 7.7. Ex-situ lignocellulose pretreatment procedure.....	238
Figure 7.8. Different biomass treatments performed before being fed to the reactor; a) 12 h, H ₂ O/H ₂ SO ₄ , 453 K, 850 rpm; b) 12 h, 80 wt.% GVL/20 wt.% H ₂ O/H ₂ SO ₄ , 453 K, 850 rpm; c) 2 h, 12 wt.% NaCL, 390 K, 800 rpm and d) aqueous phase separated by centrifugation and neutralized with Ca(OH) ₂	239
Figure 7.9. Direct conversion of cardoon treats with different procedures to glycols with 0.63NiWSi-co catalyst (5.0 MPa H ₂ , 518 K, 4 h, 700 rpm)	240
Figure 7.10. Direct conversion of cardoon treats with different procedures to glycols with 0.05PtWAl catalyst (5.0 MPa H ₂ , 518 K, 4 h, 700 rpm)	241

Contenido

0. Resumen / Summary	1
1. Introducción	11
2. Objetivos y metodología	65
3. Materiales y técnicas experimentales.....	71
4. Sorbitol hydrogenolysis to obtain glycols with ruthenium supported catalys	113
5. Selective conversion of sorbitol to glycols and stability of nickel-ruthenium supported on calcium hidroxide catalyts	141
6. Direct conversion of cellulose to glycols over nickel supported on silica catalysts: oxide promoters, identification of the active phase and stability....	175
7. Conversion of cellulose and lignocellulose to glycols with supported catalysts based on NiW and PtW	209
8. Conclusiones / Conclusions	249
<i>Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral</i>	259
<i>Breve Curriculum Vitae</i>	263

Resumen / Summary

La presente memoria se desarrolla en un escenario mundial donde la **demanda por obtener productos químicos de origen renovable es cada vez mayor por parte de los consumidores**. Este hecho unido a que muchos de ellos se obtienen de la industria petroquímica, con los inconvenientes medioambientales, de abastecimiento y de fluctuación del precio que lleva asociado, hace que se precise un cambio con respecto al modelo actual. La **única fuente renovable que contiene carbono es la biomasa y por ello resulta muy atractiva su valorización para obtener productos químicos** de elevada demanda como pueden ser los glicoles. Los **glicoles** presentan multitud de aplicaciones entre las que destacan la síntesis de polímeros, su uso como refrigerante y anticongelante, como fluido hidráulico, en la fabricación de detergentes y cosméticos o como aditivos en la industria farmacéutica. De entre todos los tipos de biomasa, es la **lignocelulosa y sus derivados** una de las de mayor interés en la actualidad debido a su abundancia, a su bajo coste y a que no compite directamente con la industria agroalimentaria. Por ello su **valorización química mediante catálisis heterogénea** para la obtención de productos químicos se presenta como una alternativa viable y en fuerte desarrollo capaz de competir con las fuentes actuales minimizando así los problemas medioambientales y socioeconómicos asociados a estos recursos.

Dentro de este contexto se engloba el trabajo realizado en la presente Tesis Doctoral cuyo objetivo principal es la **identificación y el desarrollo de catalizadores sólidos activos, selectivos y estables en la transformación de biomasa lignocelulósica y sus derivados para obtener glicoles**.

Los estudios realizados en este trabajo pueden englobarse en dos bloques en función del material de partida seleccionado para producir los glicoles. Así en un **primer lugar** se estudia el **sorbitol** como reactivo inicial ya que se puede obtener de la lignocelulosa por reacciones de hidrólisis/hidrogenación de la celulosa, su principal constituyente. Se prepara una serie de **catalizadores basados en Ru** (5 wt. %) por impregnación húmeda sobre distintos **soportes** (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 y ZrO_2) para estudiar el papel de los mismos en las propiedades fisicoquímicas y en el comportamiento catalítico en la **hidrogenolisis de sorbitol a glicoles**. La reacción se

lleva a cabo en **ausencia de promotor básico y a moderadas presiones de H₂** ya que a pesar de ser parámetros importantes para alcanzar altos rendimientos a glicoles, así será más visible el papel del soporte en los catalizadores preparados. El catalizador **RuAl** fue el que mostró una mayor actividad en la hidrogenolisis de sorbitol debido a la presencia de una **mayor concentración superficial de centros ácidos y de especies Ru^{δ+}** observada por la caracterización fisicoquímica realizada a estas muestras, favoreciendo así las reacciones de deshidrogenación/hidrogenación para obtener glicoles.

Con el objetivo de mejorar el rendimiento a estos productos, se estudia la hidrogenolisis de sorbitol en **medio alcalino**, bien mediante el uso de catalizadores de RuAl **adicionando un promotor básico** al medio de reacción o en presencia de catalizadores de Ru impregnados directamente sobre un **soporte básico** como es el Ca(OH)₂. Este segundo enfoque presenta un mayor rendimiento a glicoles sugiriendo que **se requiere un estrecho contacto entre las especies metálicas y el promotor básico**. Se analiza además el **efecto promotor del Ni** incorporándolo al catalizador RuCa-HT y se observa dicho efecto debido a una **transferencia de carga entre ambos metales que induce una mayor reducibilidad del Ru** y favorece así la hidrogenación de los intermedios insaturados formados por condensación retroaldólica para dar finalmente los glicoles. El catalizador **NiRuCa-HT** que presentó el mejor comportamiento catalítico, **no es estable debido a la solubilidad parcial del soporte Ca(OH)₂**, sin embargo la **adición de pequeñas cantidades de esta base en cada ciclo permite reutilizar** este catalizador durante al menos cinco veces, manteniendo prácticamente la misma actividad en todos ellos y ralentizando su desactivación.

En el **segundo bloque** de esta tesis se sustituye el sorbitol por **celulosa o lignocelulosa** como reactivo de partida para estudiar su conversión en glicoles. En concreto para la **conversión directa de celulosa a glicoles** se precisan en principio catalizadores en los que se combine un metal hidrogenante con especies que proporcionen una ligera acidez al catalizador. Por ello, se analiza en primer lugar la **adición de óxidos de W, Mo y Nb a catalizadores basados en Ni soportados sobre SiO₂** y preparados por impregnación a humedad incipiente. Los mejores resultados se

alcanzan con el catalizador **NiWSi debido a un efecto exclusivo entre el Ni y el W que conduce a la formación del óxido mixto NiWO₄**, no detectándose fases mixtas con los otros óxidos promotores. Posteriormente se realiza un estudio del procedimiento de activación, evaluando la influencia de la temperatura de reducción y calcinación en la formación de la fase NiWO₄. Se confirma con estos experimentos que aquellas condiciones de activación que favorecen en mayor medida la aparición del NiWO₄ en los catalizadores, coinciden con los mayores rendimientos a glicoles obtenidos por dichas muestras. Sin embargo, el catalizador **NiWSi-800-873**, el más activo de la serie, **no es estable** ni reutilizable en más de dos ciclos ya que se **desactiva principalmente por lixiviación de sus componentes (Ni, W y Si)** en el medio de reacción.

Considerando que los catalizadores basados en NiW son activos en la reacción de conversión de celulosa a glicoles pero inestables en las condiciones utilizadas, **se sintetiza otra serie de catalizadores modificando ciertos parámetros** como (i) la relación atómica Ni/W, (ii) los precursores utilizados, (iii) la metodología de preparación, (iv) los soportes y (v) el metal hidrogenante con objeto de aumentar su rendimiento y sobre todo para mejorar la estabilidad de estos sistemas. Los catalizadores 0.63NiWSi-co y 0.05PtWAl mostraron los rendimientos a glicoles más altos por lo que se realiza un estudio de estabilidad con estas muestras. El **0.63NiWSi-co** a pesar de ser ligeramente más activo no es estable debido a que se **desactiva por lixiviación de sus constituyentes**. Sin embargo, el **0.05PtWAl es un catalizador activo y estable** en esta reacción permitiendo ser reutilizado al menos durante cuatro ciclos. Finalmente, se llevaron a cabo experimentos en presencia de estos catalizadores utilizando **distintos tipos de biomasa lignocelulósica** tanto sin tratar, donde se obtuvieron rendimientos a glicoles bajos, como tratada mediante procesos *exsitu* (a temperatura y con disolventes como el H₂O y mezclas de H₂O/GVL) e *insitu* para alcanzar altos rendimientos a glicoles en un único paso. A pesar de los esfuerzos dedicados a la metodología de pretratamiento de la biomasa no se logran alcanzar altos rendimientos. Sin embargo, se ha encontrado que la **adición de la GVL como disolvente directamente al medio de reacción (insitu) permite alcanzar**

rendimientos del 63.6 % a glicoles en un único paso en la reacción de conversión de biomasa del cardo en presencia del catalizador **0.05PtWAl**.

This memory is developed in a worldwide stage where **the demand of chemicals from renewable sources by consumers is increasing**. Besides, many of them are obtained from petrochemistry industry with environmental, supply and price fluctuations problems, so a change is required regarding the current model. The **only renewable source that contains carbon is biomass and thus, its valorization is very attractive to produce chemicals** as glycols. **Glycols** have a multitude of applications such as the synthesis of polymers, their use as coolant, antifreeze and hydraulic fluids, in the manufacture of detergents and cosmetics and as additives in the pharmaceutical industry. Among all kinds of biomass, **lignocellulose and its derivatives** are the most interested due to their abundance, their low cost and because they do not compete directly with the agri-food industry. Therefore, their **chemical valorization by heterogeneous catalysis** is presented as a viable and an important route to compete with the existing pathways minimizing the environmental and socioeconomic problems associated with these sources.

In this context the work performed in this Doctoral Thesis is included whose main objective is the **identification and development of solid active, selective and stable catalysts in the lignocellulose biomass and its derivatives transformation into glycols**.

The studies conducted in this work can be divided into two groups depending on the starting material selected to produce glycols. **Firstly, sorbitol** is selected as starting reagent as it can be obtained from lignocellulose through cellulose (its principal constituent) hydrolysis/hydrogenation reactions. A series of **Ru based catalysts** (5 wt. %) are prepared by wet impregnation on different **supports (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ and ZrO₂)** to study the role of the same in the physicochemical properties and in the catalytic behavior in **sorbitol hydrogenolysis to glycols**. The reactions were conducted under **moderate H₂ pressures** and in the **absence of basic promoters** since despite these parameters are very important for achieving high yields to glycols, the role of the support in these conditions will be more visible. **RuAl** catalyst showed the best catalytic activity in the hydrogenolysis of sorbitol due to the presence of a **higher acid sites concentration on its surface and Ru^{δ+} species** observed by the physicochemical

characterization, favoring the dehydrogenation/hydrogenation reactions to obtain glycols.

With the aim of improving the glycols yield, the hydrogenolysis of sorbitol was studied in an **alkaline medium** by using RuAl catalyst by **adding a basic promoter** to the reaction medium or in the presence of Ru catalysts directly impregnated in a **basic support** as $\text{Ca}(\text{OH})_2$. This second approach presents a greater glycols yield suggesting that **a close contact between the metal and the basic promoter is required**. In addition, the **promoter effect of Ni** incorporation to RuCa-HT catalyst was analyzed and this effect was observed due to a **charge transfer between both metals which induces the ruthenium surface reducibility** favoring the hydrogenation of unsaturated intermediates formed by retroaldol condensation to produce finally glycols. **NiRuCa-HT** catalyst which showed the best catalytic behavior, **is not stable due to the partial solubility of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ support**, however the **addition of small amounts of this base in each cycle allows it to be reused** for at least five runs maintaining practically the same activity in all of them and slowing down its deactivation.

In the **second part** of this work, sorbitol is replaced by **cellulose or lignocellulose** as starting reagent to study their conversion to glycols. In particular, for **cellulose conversion to glycols**, catalysts which combine a hydrogenating metal and species that provide a slight acidity to the catalyst are required. Therefore, the **addition of W, Mo and Nb oxides to Ni based catalysts supported on SiO_2** and prepared by incipient wetness impregnation was evaluated. The best results are achieved with **NiWSi catalyst because an exclusive effect between Ni and W which leads to the formation of the mixed oxide NiWO_4** , but no mixed phases with the other oxides promoters were detected. Subsequently, a study of the activation procedure is performed evaluating the influence of the reduction and calcination temperatures in the NiWO_4 phase formation. It is confirmed by these experiments that the activation conditions which favor to a greater extent the NiWO_4 formation are those that also allow obtaining higher yields to glycols. However, **NiWSi-800-873** catalyst, the most active of the series, **is not stable and reusable** in more than two reaction cycles as **it is**

mainly deactivated by its components (Ni, W and Si) leaching in the reaction medium.

Considering that NiW based catalysts are active in the conversion of cellulose to glycols but unstable under the conditions used, **another series of catalysts were synthesized by changing certain parameters** such as (i) the atomic Ni/W ratio, (ii) the precursors used, (iii) the preparation methodology, (iv) the support and (v) the hydrogenating metal, to increase its performance and mainly to improve the stability of these systems. The 0.63NiWSi-co and 0.05PtWAl catalysts showed the highest yields to glycols, so a stability study was conducted with these samples. **0.63NiWSi-co** catalyst despite being slightly more active is not stable because it is **deactivated by leaching of its constituents**. However, **0.05PtWAl is an active and stable catalyst** in this reaction and it can be reused at least during four cycles. Finally, some experiments were done in the presence of these catalysts but using **different types of lignocellulose biomass** either untreated with which lower glycols yields were obtained as by *exsitu* (with high temperatures and with solvents as H₂O and mixtures of H₂O/GVL) and *insitu* processes to achieve high yields to glycols in a single step. Despite the efforts done in the biomass pretreatment methodology, the glycols yield was not improved. However, it has been found that **the direct addition of GVL as solvent to the reaction medium (insitu) allows achieving a 63.6 % glycols yield** in the cardoon biomass reaction with **0.05PtWAl** catalyst.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Aspectos generales.....	15
<i>1.1.1. Escenario socio-económico.....</i>	15
<i>1.1.2. La biomasa como fuente alternativa de carbono</i>	17
<i>1.1.3. Concepto de biorrefinería: procesos para transformar la biomasa.....</i>	19
<i>1.1.4. Relevancia de la transformación de la biomasa lignocelulósica.....</i>	21
1.2. Importancia de los glicoles	26
<i>1.2.1. Propiedades, usos y producción mundial</i>	26
<i>1.2.2. Procesos de producción convencionales y alternativos</i>	31
1.3. Procesos catalíticos heterogéneos para transformar la lignocelulosa y sus derivados en glicoles.....	35
<i>1.3.1. Proceso de conversión de sorbitol a glicoles</i>	36
<i>1.3.2. Proceso de conversión directa de celulosa y lignocelulosa a glicoles</i>	47
1.4. Bibliografía	59

1.1. Aspectos generales

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es la valorización de recursos naturales renovables, con alto contenido en carbono como la biomasa, para obtener productos químicos de manera que se minimicen los problemas asociados al empleo masivo de recursos fósiles. Para ello, se pretende desarrollar procesos sostenibles que hagan frente a los principales inconvenientes que representa la explotación de estos recursos fósiles y en particular el petróleo. Por tanto, se hace necesario describir en primer lugar el marco socio-económico en el que se desarrolla esta Tesis Doctoral.

1.1.1. Escenario socio-económico

Durante los últimos años la demanda de energía y productos químicos se ha convertido en un factor clave para el **crecimiento socioeconómico** de un país. Sin embargo, dicho crecimiento debe encontrarse estrechamente ligado a un **desarrollo medioambiental sostenible** del mismo.

El consumo o demanda de energía a nivel mundial está experimentando un crecimiento progresivo, sin embargo las fuentes de energía disponibles son en su mayoría **fuentes de origen fósil** (petróleo, gas natural y carbón). Este modelo energético se hace insostenible a medio y largo plazo ya que el uso de estas fuentes presenta grandes inconvenientes como son el **agotamiento** de las mismas, el **riesgo en el abastecimiento** para países con pocos recursos naturales como es el caso de España y aspectos medioambientales relacionados con **emisiones contaminantes** (gases de efecto invernadero responsables del cambio climático). Además, estos recursos fósiles están concentrados mayoritariamente en ciertas regiones inestables políticamente, lo que podría afectar a su producción y comprometer aún más la **seguridad en el suministro** global de energía. Todo ello hace que existan grandes fluctuaciones y tensiones al alza en el **precio** de estas energías de origen fósil. Si nos referimos a la energía consumida en España, más de la mitad (54 %) proviene del petróleo [1] y no existen perspectivas reales de que este porcentaje vaya a disminuir a corto plazo, lo que genera una **enorme dependencia energética externa** para nuestro país.

En cuanto a la **problemática medioambiental** asociada al empleo de combustibles fósiles es necesario mencionar el calentamiento global y la contaminación por SO₂, CO, CH₄, NO_x y partículas, entre otros. De todos estos aspectos, destacan las emisiones de gases causantes del efecto invernadero. Como consecuencia de esta preocupación a nivel internacional, se adoptaron una serie de regulaciones y acuerdos para reducir su impacto. Entre estos hay que destacar: (i) el *Protocolo de Kyoto*, cuyo objetivo es ejecutar una serie de medidas de reducción de emisiones; (ii) el *Libro Blanco de las Energías Renovables*, cuyo objetivo era alcanzar en 2010 una penetración mínima del 12 % de las fuentes de energía renovables en la Unión Europea; (iii) más recientemente el “paquete 20/20/20”, que compromete a los países de la UE con la *Directiva 2009/28/CE* [2] relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE, a reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero en un 20 % y a incrementar el uso de fuentes de energía renovables de modo que supongan el 20 % del uso total de energía. Asimismo, esta Directiva compromete a los países de la UE, también para el 2020, a reducir en un 20 % el consumo de energía mediante la mejora de su eficiencia energética y al uso del 10 % de biocarburantes. Por último y a nivel nacional (iv) el *Plan de Energías Renovables 2011-2020* cuyo objetivo se basa en que las fuentes renovables representen al menos el 20 % del consumo de energía final en el año 2020 (mismo objetivo que para la media de la UE), junto a una contribución mínima del 10 % de fuentes de energía renovables en el transporte para ese año [3].

Por tanto y con objeto de solucionar los problemas que genera el uso de las energías fósiles, se hace necesario cada vez más, **promover el uso y comercialización de fuentes de energía renovables**, que no se agoten, que produzcan menores emisiones contaminantes (balance mucho más favorable para el CO₂) y que se encuentren más **deslocalizadas geográficamente**, asegurando así en mayor medida su abastecimiento.

1.1.2. *La biomasa como fuente alternativa de carbono*

Considerando toda la problemática asociada al empleo de las fuentes fósiles para obtener productos químicos y energía y teniendo en cuenta perspectivas de futuro, es necesario desarrollar otras fuentes alternativas capaces de hacer frente aunque sea parcialmente al consumo creciente mundial de energía y productos químicos. Por tanto, se requiere encontrar otras vías para producir productos químicos y combustibles desde un punto de vista medioambientalmente más sostenible, siendo la **biomasa** una alternativa atractiva y viable para ello. Según datos del *Plan de Energías Renovables 2011-2020*, las previsiones establecen que antes del 2100 la cuota mundial de participación de la biomasa en la producción mundial de energía debería estar entre un 25-46 %. Actualmente en España, se estima que anualmente se generan más de 88 millones de toneladas de biomasa potencial disponible que podría ser empleada para estos fines haciendo así frente a los retos energéticos vigentes [3, 4].

Se considera como **biomasa** a toda materia orgánica de origen vegetal o animal, incluyendo los residuos y desechos orgánicos, susceptible de ser aprovechada tanto energéticamente como para producir productos químicos de interés. Una de las formas más comunes de clasificar los distintos tipos de biomasa es en función de su procedencia. Así la **biomasa natural** es la que se produce en ecosistemas naturales sin la intervención del hombre para potenciarla o para modificarla y la **biomasa residual** es la generada en las actividades humanas que utilizan materia orgánica. La biomasa residual puede dividirse a su vez en *excedentes agrícolas* que no sean empleados en alimentación y que pueden ser utilizados con fines energéticos y por otro lado se encuentran los *cultivos energéticos* que son cultivos específicos dedicados exclusivamente a la producción de energía. A diferencia de los agrícolas tradicionales, destacan por su resistencia a la sequía y a las enfermedades, por su rápido crecimiento, su capacidad de rebrote y por su adaptación a terrenos marginales. Entre los cultivos energéticos se pueden incluir tanto cultivos tradicionales (cereales, caña de azúcar, semillas oleaginosas) como otros no convencionales (cardo, patata, sorgo dulce) [3].

Hoy en día existe un amplio consenso en considerar que de todos los tipos de biomasa existentes, la que tiene mayores perspectivas de éxito es la **biomasa lignocelulósica**. La lignocelulosa es el principal componente de la pared celular de los vegetales y su función es la de proporcionar la estructura rígida de los mismos. Se encuentra presente tanto en las raíces como en los tallos o troncos y hojas. Está constituida por celulosa, hemicelulosa y lignina [5]. Un esquema representativo de las diferentes fracciones de la biomasa lignocelulósica se representa en la Figura 1.1.

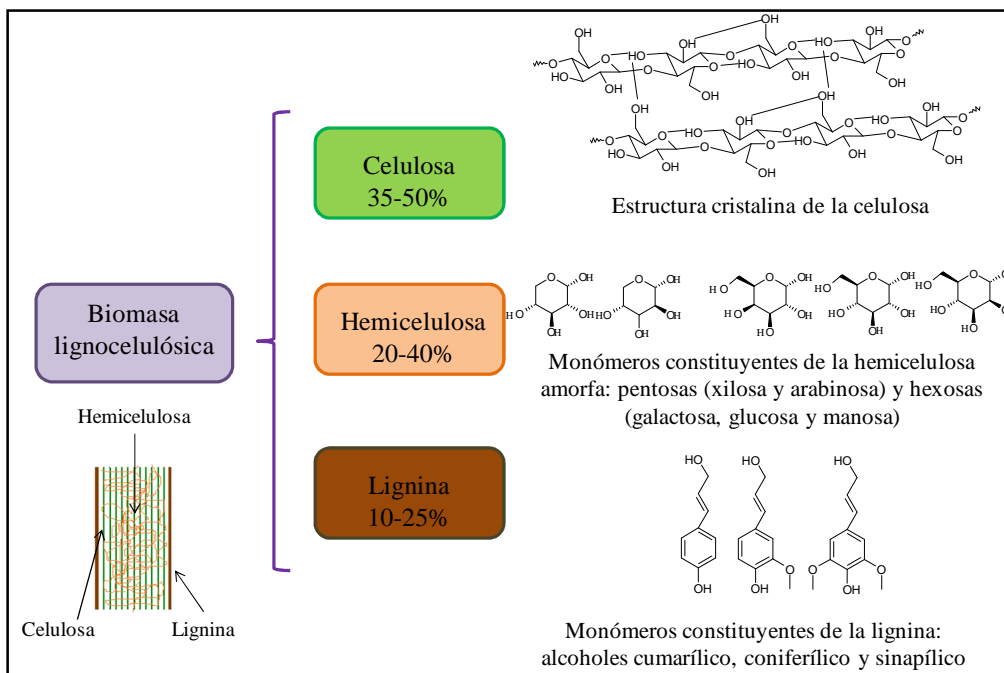


Figura 1.1. Estructuras de las diferentes fracciones de la biomasa lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina). Adaptada de Huber et al. [5].

La **celulosa** es el constituyente mayoritario de la biomasa lignocelulósica y representa un 35-50 % del total. Es un polisacárido con enlaces β-(1,4) de monómeros de D-glucopiranosos. La celulosa es un material cristalino con una conformación plana extendida de doble hélice. Los puentes de hidrógeno ayudan a mantener y reforzar la conformación en cadena. El grado de polimerización de la celulosa depende del tipo de celulosa pero en general es aproximadamente de 10.000 a 15.000 monómeros de

glucopiranosas. La **hemicelulosa**, que representa aproximadamente el 20-40 % en peso de la lignocelulosa, es un polisacárido de diferentes pentosas (xilosa y arabinosa) y hexosas (galactosa, glucosa y manosa). El componente más abundante de la hemicelulosa es el xilano (un polímero de xilas unidas por enlace β -(1,4)). La hemicelulosa es amorfa por su naturaleza ramificada por lo que, comparada con la celulosa, resulta relativamente más fácil su sacarificación.

Por otro lado, entre el 10-25 % en peso de la lignocelulosa está constituido por **lignina**, que es un polímero formado a base de monómeros fenilpropiónicos (alcoholes cumárico, coniferílico y sinapílico), muy ramificado y sustituido. Dependiendo del tipo de monómeros estructurales se obtienen diferentes tipos de lignina. La lignina se encuentra recubriendo todo el conjunto anterior, y es muy inerte químicamente, por lo que otorga al material una alta resistencia a los ataques químicos y/o biológicos.

1.1.3. Concepto de biorrefinería: procesos para transformar la biomasa

Una **biorrefinería** se define como una instalación industrial en la que la biomasa se emplea como materia prima y se procesa y transforma para producir productos de alto valor añadido (químicos y/o materiales) y vectores energéticos (combustibles y/o calor) [6]. El concepto de biorrefinería es análogo al de una refinería de petróleo actual, en la cual se producen diversos combustibles y productos químicos pero desde el petróleo. Los principales componentes de la biomasa de interés en biorrefinerías difieren respecto a los del petróleo crudo. En el caso de la biomasa predominan los compuestos oxigenados: carbohidratos (celulosa, hemicelulosa) y lignina y también aparecen cantidades menores de otros productos como proteínas, lípidos, terpenos, vitaminas, pigmentos, aromas y sales minerales que pueden tener un elevado valor añadido. Un esquema muy generalizado de una biorrefinería se representa en la Figura 1.2.

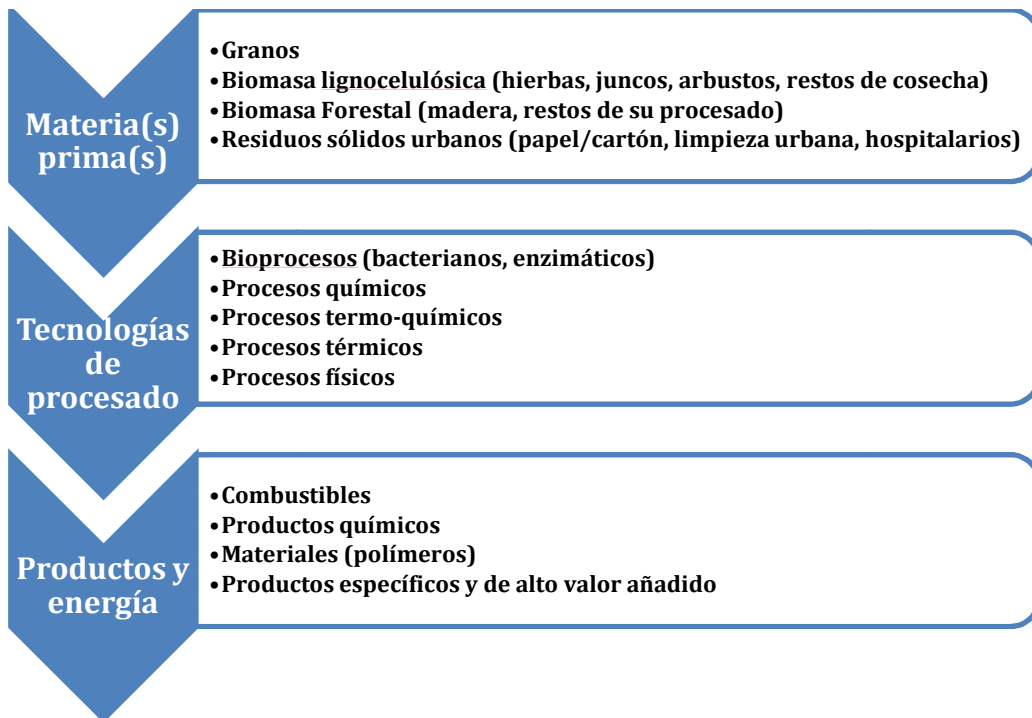


Figura 1.2. Esquema general de una biorrefinería. Adaptado de Kamm et al. [7].

Las **biorrefinerías se pueden clasificar** de forma general en función de la flexibilidad de adaptación a las distintas materias primas y productos finales generados (Figura 1.3). Las biorrefinerías de *Generación I* se caracterizan por su escasa flexibilidad en lo que respecta al tipo de materias primas que pueden procesarse y los productos que se pueden obtener. Las unidades de *Generación II* son más flexibles en los productos finales. Por último, las de *Generación III* permitirían procesar multitud de materias primas para obtener un amplio abanico de productos finales, al igual que las refinerías de petróleo actuales. Hoy en día, el concepto de biorrefinería está aún en su infancia. Solamente existen biorrefinerías muy primarias que procesan un determinado tipo de biomasa (aceite, caña de azúcar, maíz, etc.) a un determinado tipo de producto (biodiésel, bioetanol, etc.). Una biorrefinería madura sería una instalación muy flexible en cuanto a tipo de materia prima y a productos obtenidos en función de

la oferta y la demanda (tal y como sucede en una refinería convencional petroquímica) [7].

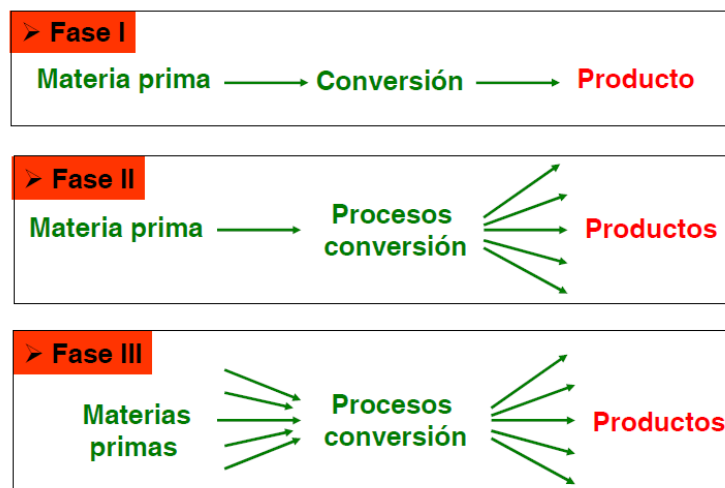


Figura 1.3. Clasificación de las biorrefinerías en función de su flexibilidad ante las materias primas y los productos generados.

Sin embargo, una clasificación rigurosa de los tipos de biorrefinería no es sencilla, y más teniendo en cuenta la creciente complejidad de las mismas. Recientemente la clasificación más común atendiendo a los trabajos publicados hace referencia al tipo de procesamiento que se lleva a cabo, así nos encontramos cuatro plataformas diferentes (i) la termoquímica, (ii) la bioquímica, (iii) la de procesamiento mecánico/físico y (iv) la de conversión química directa [8, 9].

1.1.4. Relevancia de la transformación de la biomasa lignocelulósica

En general, el uso de la biomasa lignocelulósica como fuente de carbono y energía presenta una serie de ventajas en comparación con las fuentes fósiles y principalmente frente al petróleo. Su empleo permite disminuir las emisiones de CO₂ y no se emiten contaminantes sulfurados o nitrogenados ni apenas partículas sólidas, además esta biomasa procede en ocasiones de materiales residuales que es necesario eliminar. Su

producción está totalmente descentralizada ya que se trata de un recurso disperso, presenta un bajo coste y a su vez puede tener gran incidencia social y económica en el mundo rural. Es una materia prima abundante, no comestible y por tanto no introduce tensiones con la industria agroalimentaria como otros tipos de biomasa (granos de cereal: como maíz, trigo, avena o cebada; oleaginosas; caña de azúcar, etc.) [5]. La tecnología para su aprovechamiento cuenta con un buen grado de desarrollo para muchas aplicaciones. Es un importante campo de innovación tecnológica y las investigaciones en curso están dirigidas a optimizar el rendimiento energético del recurso y a desarrollar nuevas vías de gran interés para la obtención de bioproductos y biocombustibles entre otros.

Sin embargo, el empleo de lignocelulosa como materia prima requiere solventar ciertas dificultades relacionadas con las características que presentan sus constituyentes principales (ver Figura 1.1). Es por esto que **para poder aprovechar los azúcares contenidos en la lignocelulosa son necesarios tratamientos fisicoquímicos previos** que permitan romper la barrera que supone el recubrimiento de lignina alrededor de la celulosa y la hemicelulosa y facilitar el acceso a estos compuestos. Además mediante dichos tratamientos se pretende al mismo tiempo disminuir la cristalinidad de la celulosa, aumentar el área superficial de la biomasa (disminuir el tamaño de partícula) e hidrolizar o prehidrolizar la hemicelulosa [10]. Entre estos procesos destacan los recogidos en la Tabla 1.1 pero presentan importantes problemas debido a la corrosión que pueden originar así como dificultades en la posterior separación de las fracciones obtenidas.

Tabla 1.1. Pretratamientos fisicoquímicos a los que se somete la lignocelulosa.

Tratamiento	Procedimiento	Ref
Tratamiento con vapor (Steam Explosion)	Se realiza en un reactor discontinuo, introduciendo la biomasa pulverizada a alta temperatura y presión. La presión se baja de forma violenta para descargar el contenido del reactor en un tanque receptor de forma que se produce una explosión de vapor que rompe la lignina (<i>steam explosion</i>). Si se realiza en presencia de H_2SO_4 o SO_2 se recupera completamente la hemicelulosa si no se denomina <i>autohidrólisis</i> y es el ácido acético liberado en la descomposición de la materia de partida el que cataliza el proceso.	[11] [12]
Ammonian Fiber Explosion (AFEX)	El material biomásico se somete a una atmósfera de amoníaco a altas presiones y temperaturas moderadas y se despresuriza rápidamente generando una explosión del gas amoníaco que favorece la disrupción de las fibras que conforman la biomasa.	[13]
Proceso Organosolv	Tratamiento con distintos disolventes orgánicos (metanol, etanol, acetona, EG) a temperaturas de 453-468 K y durante 30-90 min.	[13]
Liquid Hot Water (LHW)	Tratamiento con agua a altas temperaturas (453-513 K) y durante tiempos de cómo máximo 1 h.	[13]
Tratamiento en medio ácido	Tratamiento con ácidos como H_2SO_4 diluido, HNO_3 , HCl o H_3PO_4 durante períodos de tiempo largos y presiones y temperaturas moderadas.	[13]
Tratamiento en medio básico	Tratamiento con bases como $NaOH$ y $Ca(OH)_2$ durante períodos de tiempo largos y presiones y temperaturas moderadas.	[13]
Líquidos Iónicos	Se trata de sales orgánicas con bajos puntos de fusión, química y térmicamente muy estables y con bajas presiones de vapor. Estos compuestos fomentan la ruptura de los enlaces intra e intermoleculares de la celulosa favoreciendo su hidrólisis y haciéndola menos cristalina.	[14]

De entre las posibles tecnologías de procesamiento de la biomasa lignocelulósica predominan dos de ellas [15, 16]. La primera incluye **rutas termoquímicas** que permiten procesar la lignocelulosa a altas temperaturas y/o presiones, sin necesidad de los tratamientos previos que acaban de ser descritos. Estos procesos permiten la ruptura de la biomasa y son:

- *Gasificación*: tratamiento a altas temperaturas (> 973 K) en ausencia de oxígeno con adición de vapor.
- *Pirólisis*: tratamiento a temperaturas moderadas (573-873 K) en ausencia de oxígeno que permite la descomposición anaerobia de la biomasa.
- *Licuefacción*: proceso alternativo a la pirólisis en el que la biomasa se mezcla con agua y catalizadores básicos (como carbonato sódico) y se lleva a cabo a temperaturas algo menores (525-725 K) empleando presiones más elevadas (5-20 atm) y mayores tiempos de residencia.

El primero de los tratamientos, la gasificación, da lugar a gas de síntesis (mezcla de CO y H₂) que se emplea a continuación en síntesis de Fischer-Tropsch y permite producir una amplia variedad de hidrocarburos. La pirólisis y la licuefacción dan lugar a lo que se denomina biocrudos (bio-oils) que son una mezcla líquida con más de 350 compuestos, como ácidos, aldehídos, alcoholes, azúcares, ésteres, cetonas y aromáticos. Estos biocrudos se han probado con éxito en motores, turbinas y quemadores con pequeñas modificaciones. Aunque generalmente requieren procesos de mejora, como hidrodeshidrogenación o reformado.

La segunda estrategia de procesamiento de la biomasa lignocelulósica es el **fraccionamiento e hidrólisis**. En esta opción, los azúcares y la lignina se separan y se procesan selectivamente por los siguientes medios:

- *Fermentación*: procesado bioquímico utilizando microorganismos y/o reacciones enzimáticas para convertir un sustrato fermentable en productos recuperables.

➤ **Conversión química:** utilización de diferentes catalizadores en medio acuoso para despolimerizar los polisacáridos en los azúcares que los componen y transformarlos en productos de utilidad. Será en esta vía en la que se englobe el trabajo desarrollado en esta tesis (ver Figura 1.4).

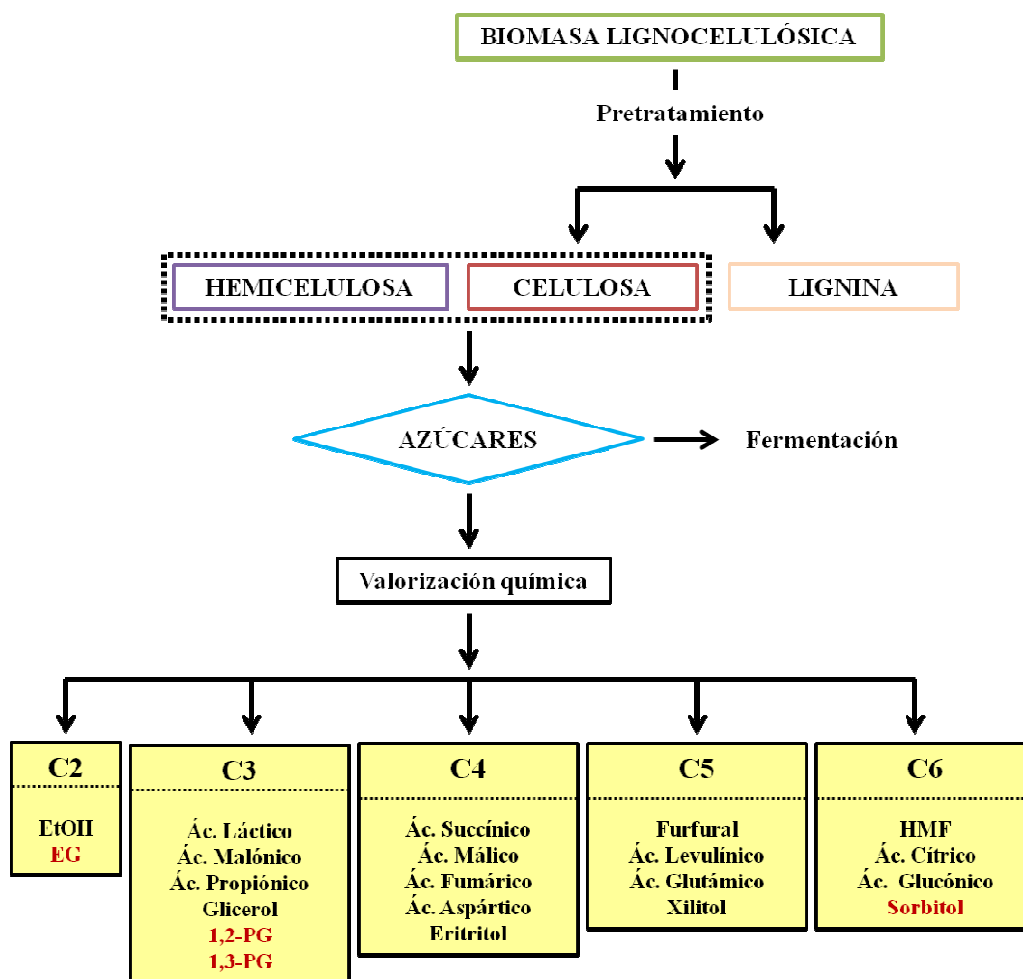


Figura 1.4. Estrategia de procesado desde la biomasa lignocelulósica hasta los glicoles.

Esta estrategia ofrece la posibilidad de realizar un procesado selectivo y de obtener productos químicos con alto valor añadido y de gran interés. En la Figura 1.4 se representan algunos de los productos potenciales que se podrían obtener mediante

procesamiento químico de la biomasa lignocelulósica. Se han resaltado en rojo el EG, 1,2-PG, 1,3-PG y el sorbitol ya que además de ser de especial interés en este trabajo, se engloban dentro de los llamados productos químicos de partida (“*platform chemicals*”) que están adquiriendo una creciente relevancia en la actualidad en el contexto de las biorrefinerías lignocelulósicas. Son compuestos que figuran en la lista revisada de los 14 productos con mayor potencial de valorización obtenidos a partir de carbohidratos [17].

1.2. Importancia de los glicoles

Tal y como se ha descrito, la conversión química de la lignocelulosa permite obtener una amplia variedad de productos químicos. Entre todos ellos para este trabajo destaca el **sorbitol** que industrialmente se produce por hidrogenación de glucosa ya que sirve de intermedio para obtener entre otros los **glicoles** (EG, 1,2-PG y 1,3-PG). Este trabajo se centra en la producción de glicoles ya que como se detallará en los siguientes apartados, son productos que actualmente se producen a partir de fuentes de origen no renovable y presentan una creciente demanda mundial debido a su multitud de aplicaciones directas en la industria química.

1.2.1. Propiedades, usos y producción mundial

Para el desarrollo de este trabajo, se ha empleado el nombre de **glicoles** para englobar al 1,2-PG, 1,3-PG y al EG. En general los glicoles son compuestos químicos que se caracterizan por presentar dos grupos hidroxilo en su estructura.

En cuanto a las propiedades del **1,2-PG** se trata de un líquido (a temperatura ambiente) incoloro, inodoro e insípido. Es altamente higroscópico, de baja toxicidad y presenta una elevada estabilidad térmica. Su elevado punto de ebullición y su baja presión de vapor le convierten en un intermedio químico de gran importancia. En la Tabla 1.2 se recogen algunas de sus **propiedades físicas** [18].

Tabla 1.2. Propiedades físicas del 1,2-PG.

Peso molecular (g/mol)	76,09
Punto de ebullición (K)	460
Punto de fusión (K)	214
Punto de autoignición (K)	644
Presión de vapor (Pa, 20°C)	10.6
Densidad relativa (agua = 1)	1.04
Solubilidad en agua (g/100 ml, 20°C)	Miscible

El 1,2-propanodiol es un compuesto de gran interés industrial ya que presenta numerosas **aplicaciones**. Muchas de ellas se deben a sus propiedades físicas como su uso como anticongelante en aviones y automóviles. También presenta aplicaciones indirectas a través de la transformación química de los hidroxilos estructurales. Entre las aplicaciones más importantes cabe destacar su uso como aditivo en productos de nutrición, como disolventes de colorantes y saborizantes, como agente humectante en tabacos, como aditivo en cosméticos, lubricantes, textiles, pinturas, fluidos hidráulicos, en la industria papelera, como aditivo en adhesivos, en detergentes y fármacos, entre otros [19-21].

En cuanto a las **propiedades del 1,3-PG** es un compuesto orgánico viscoso, incoloro y miscible y sus principales propiedades físicas se recogen en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Propiedades físicas del 1,3-PG.

Peso molecular (g/mol)	76.09
Punto de ebullición (K)	487
Punto de fusión (K)	241
Punto de autoignición (K)	673
Presión de vapor (Pa, 20°C)	10.6
Densidad relativa (agua = 1)	1.06
Solubilidad en agua (g/100 ml, 20°C)	Miscible

Dadas sus características se emplea igualmente en multitud de **aplicaciones** pero destaca por su empleo como monómero para la síntesis de polímeros confiriéndoles

una mayor estabilidad térmica e hidrolítica. También se usa en otras aplicaciones como en la fabricación de refrigerantes y tintas acuosas, en la síntesis de detergentes y cosméticos y en la industria farmacéutica [22-23].

Por último, el **EG** es también un diol, es un líquido transparente, incoloro, ligeramente viscoso y poco volátil a temperatura ambiente. Sus principales **características físicas** se registran en la Tabla 1.4 [18].

Tabla 1.4. Propiedades físicas del EG.

Peso molecular (g/mol)	62.1
Punto de ebullición (K)	471
Punto de fusión (K)	260
Punto de autoignición (K)	671
Presión de vapor (Pa, 20°C)	7
Densidad relativa (agua = 1)	1.1
Solubilidad en agua (g/100 ml, 20°C)	Miscible

Entre sus **aplicaciones** destaca su uso como anticongelante en los circuitos de refrigeración de motores de combustión interna y en la fabricación de fibras y resinas de poliéster. Además es un ingrediente en líquidos para revelar fotografías, fluidos para frenos hidráulicos y en tintas usadas en almohadillas para estampar, bolígrafos, y talleres de imprenta [24-25].

En cuanto a la **producción de glicoles** hay que decir que se ha registrado un incremento del consumo de estos glicoles en los últimos años y se espera según las previsiones existentes, un aumento de entre el 3-7 % anual. Por ello además, dada la creciente demanda, se precisa encontrar otras fuentes de partida con capacidad suficiente para garantizar la demanda existente cuando las fuentes actuales sean insuficientes o su escasez origine un incremento desorbitado de los precios. Atendiendo a los datos disponibles (ver Tabla 1.5) registrados en el proyecto “*Development of advanced biorefinery schemes to be integrated into existing industrial fuel producing complexes*” [26] englobado dentro de BIOREF-INTEG y realizado por doce entidades Europeas en las que se incluyen empresas privadas

universidades y centros de investigación, se observa que la producción anual de estos glicoles es muy elevada.

Tabla 1.5. Estimación de la producción anual y precio de los glicoles [26].

Compuesto	Toneladas/año	€/tonelada
1,2-PG	1200000	900
1,3-PG	110000	1300
EG	20000000	1400

Si evaluamos cada compuesto por separado, se estima que la **producción anual de 1,2-PG** ronda entre 1.18-1.58 millones de toneladas al año. Su producción actual se realiza a partir de óxido de propileno y su precio ha experimentado una subida considerable en los últimos años. Ya existen algunas plantas para obtener 1,2-PG con una pureza superior al 99 % a partir de glicerina, un subproducto recuperable de la industria del biodiesel. Si esta nueva tecnología se llegara a implantar como fuente de partida para producirlo, se estima que su precio se vería reducido en un 85 % frente al precio actual. Los principales productores son las empresas DOW, Ashland, Huntsman, Zhenhai Chemicals y LyonellBosell y su mercado se centra principalmente en EEUU, Asia y Europa. El precio medio en Europa ronda los 900 euros la tonelada. En la Figura 1.5 se recoge la producción mundial de 1,2-PG en los últimos años observando una tendencia creciente debido a la demanda global de este producto [26].

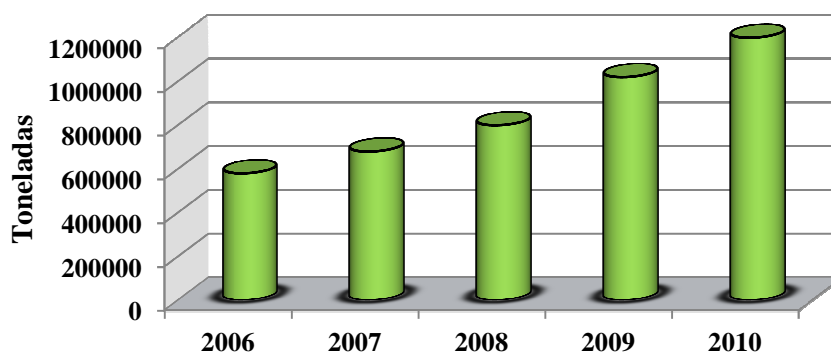


Figura 1.5. Producción mundial estimada de 1,2-PG en los últimos años.

El **mercado del 1,3-PG** está experimentando un rápido crecimiento registrando una producción anual actual de 130000 toneladas. Esto se debe a que su principal aplicación como ya se mencionó, es cómo componente fundamental de las resinas de poliéster *Sorona* y *CPD NatureWorks* de *Dupont* o *Corterra™* de *Shell Chemical*. Su precio actual ronda los 1100-1500 euros la tonelada pero tienden a la baja dado las nuevas tecnologías en desarrollo para producirlo desde glicerina. Los principales productores son Shell, Degussa y Dupont y su mercado se centra principalmente en EEUU y Europa. De nuevo en la Figura 1.6 se registra la misma tendencia creciente en la producción de 1,3-PG que la anteriormente observada para el 1,2-PG en los últimos años [26].

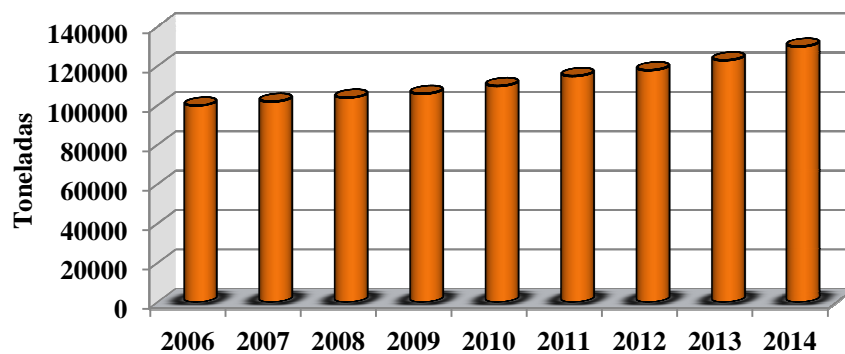


Figura 1.6. Producción mundial estimada de 1,3-PG en los últimos años.

De los tres glicoles de interés en este trabajo es **el EG el que registra una mayor producción** y su precio oscila entre los 1300-1400 euros la tonelada siendo el 55 % del EG producido destinado al mercado de las fibras de poliéster y el 25 % para la obtención de PET para envases y botellas [27]. La principal empresa productora es Shell y su mercado se centra en EEUU, Europa y Asia siendo el 45 % del total producido consumido sólo por China. La demanda de EG era de 20 millones de toneladas anuales en 2010 y se espera que esa cifra ascienda a 28 millones de toneladas para el año 2015.

Considerando todas estas cifras y la panorámica actual de mercado de estos productos químicos, se refuerza la necesidad de desarrollar nuevos procesos respetuosos con el medioambiente, capaces de hacer frente a esta fuerte demanda y competitivos a su vez con los procesos actuales de producción.

1.2.2. Procesos de producción convencionales y alternativos

Los métodos de **obtención de 1,2-PG** descritos en la literatura son varios y entre ellos destacan la reacción de acetoxidación de propeno o la hidroxilación de propeno con catalizadores de osmio. Sin embargo, la principal ruta de síntesis consiste en la hidrólisis del óxido de propileno a temperaturas entre 398 y 473 K y presiones de 2 MPa [28]. Sin embargo este método presenta una serie de desventajas: (i) después de la reacción es necesario separar el 1,2-PG mediante destilación; (ii) los procesos comerciales por los que se obtiene el óxido de propileno son altamente contaminantes, ya sea mediante el método de la clorhidrina, en el que se trata propileno con cloro y agua o, a partir de la oxidación de propileno con hidroperóxidos orgánicos. Además, hay que tener en cuenta que el mercado de 1,2-PG está bajo una gran presión como consecuencia de que el propileno, precursor de óxido de propileno, ha experimentado un aumento de su precio. Esta fluctuación en los precios es debida a que el propileno se obtiene a partir de hidrocarburos (mediante craqueo con vapor de agua) o de gasóleos (por craqueo catalítico en lecho fluidizado).

Existen dos procesos generales para la **producción química de 1,3-PG**, la hidratación de acroleína (proceso Degussa-DuPont) y la hidroformilación de óxido de etileno (Shell) [26, 27]. Sin embargo, presentan el inconveniente de tener varios pasos de reacción lo que disminuye el rendimiento de producción y encarece el proceso ya que necesita de instalaciones muy costosas. Además, en estos procesos los subproductos generados son tóxicos.

La **producción del EG** deriva del etileno por hidratación directa de su derivado el óxido de etileno. Esta reacción suele llevarse a cabo a pH ácido o neutro en presencia

de abundante cantidad de agua. Se logran así rendimientos del 90 % a EG pudiéndose generar además subproductos como el dietilenglicol y el trietilenglicol [27].

Tal y como se describió en el apartado 1.1.4 de este capítulo, la **conversión química de la biomasa para producir glicoles** se plantea como una opción alternativa y viable en fuerte desarrollo en la actualidad. Por ello, a continuación se describen brevemente algunos aspectos básicos de posibles rutas de producción de glicoles desde la lignocelulosa o alguno de sus derivados y será en el apartado siguiente donde se exponga en detalle cuales han sido los reactivos de partida seleccionados en este trabajo y la justificación de su elección.

- *Biocatálisis*. Algunos de los procesos catalíticos alternativos para la obtención de glicoles a partir de fuentes renovables, se han basado en procesos biocatalíticos como la hidrogenolisis de azúcares u otros polialcoholes mediante reacciones de fermentación aerobia o anaerobia [29-35]. Sin embargo, estos procesos no consiguen elevados volúmenes de producción por lo que no son competitivos frente a los procesos actuales.

- *Catálisis heterogénea*. El desarrollo de procesos químicos basados en catalizadores heterogéneos para la obtención de glicoles a partir de la biomasa presenta sin embargo grandes atractivos. La catálisis heterogénea ha alcanzado un gran auge en los últimos años debido a las ventajas que ofrecen los catalizadores sólidos frente a la catálisis homogénea. Entre estas ventajas hay que destacar que los catalizadores sólidos pueden ser diseñados a medida de tal forma que modificando sus componentes (fase activa o soporte) se pueden mejorar sus características permitiendo obtener mayores conversiones y rendimientos. Además los catalizadores sólidos se pueden separar de los productos de reacción lo que supone un ahorro importante en el proceso ya que el catalizador puede ser reutilizado en más de un ciclo. Una posibilidad de obtener los glicoles es mediante reacciones catalíticas de deshidratación e hidrogenolisis de la lignocelulosa o sus derivados.

Entre estos procesos catalíticos heterogéneos para la producción de glicoles, es la reacción de **hidrogenolisis de glicerol** uno de los más estudiados y desarrollados hasta el momento. Este hecho se debe al desarrollo en paralelo de la industrial del biodiesel ya que la glicerina es uno de los subproductos de este proceso en el que se generan grandes excedentes. Por tanto, su disponibilidad así como su bajo precio han convertido al glicerol en una fuente de partida importante. En las Tabla 1.6 se recogen algunos ejemplos de los sistemas catalíticos utilizados así como las condiciones de reacción empleadas en la conversión de glicerol a glicoles.

Tabla 1.6. Sistemas catalíticos empleados en la conversión de glicerol a glicoles.

Catalizador	Condiciones	X _{Glicerol} (%)	S _{EG} (%)	S _{1,2-PG} (%)	S _{1,3-PG} (%)
Ru/C + Al₂O₃	393K, 8 MPa, 10h	79.3	6.8	74.9	-
Ru/C + Nb₂O₅	453K, 6 MPa, 8h	44.6	29.1	60.9	-
Ru/CsPW	453K, 0.5 MPa, 10h	21.0	-	96.0	-
Pt/Hidrotalcita	493K, 3 MPa, 20h	92.1	3.9	93.0	-
Rh/SiO₂	393K, 8 MPa, 10h	19.6	-	34.6	-
PdCoO	453K, 4 MPa, 24h	70.7	86.5	9.2	-
Ni-Ce/AC	473K, 5 MPa, 6h	90.4	10.7	65.7	-
Cu/SiO₂	473K, 9 MPa, 12h	73.4	3.6	94.3	-
Cu-ZnO	473K, 4.2 MPa, 12h	22.5	1.3	83.6	-
Ag/Al₂O₃	493K, 1.5 MPa, 10h	46.0	2.0	96.0	-
Pt/WO₃/ZrO₂	403K, 4MPa	70.2	-	-	45.6
Pt/WO₃/ZrO₂/SiO₂	453K, 5.5 MPa	15.2	-	-	50.5
Pt/H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂	473K, 5MPa	88.6	-	-	27.2

X: Conversión, S: Selectividad.

En general los catalizadores más utilizados se basan en metales nobles principalmente (Ru, Rh, Pt y Pd) soportados. Sin embargo, algunos metales no nobles como el Ni o el Cu están adquiriendo una gran importancia debido a su alta capacidad

hidrogenante (Ni), a su alta selectividad (Cu) y a su menor precio [36-48]. Los mecanismos de reacción propuestos para este proceso se representan en la Figura 1.7.

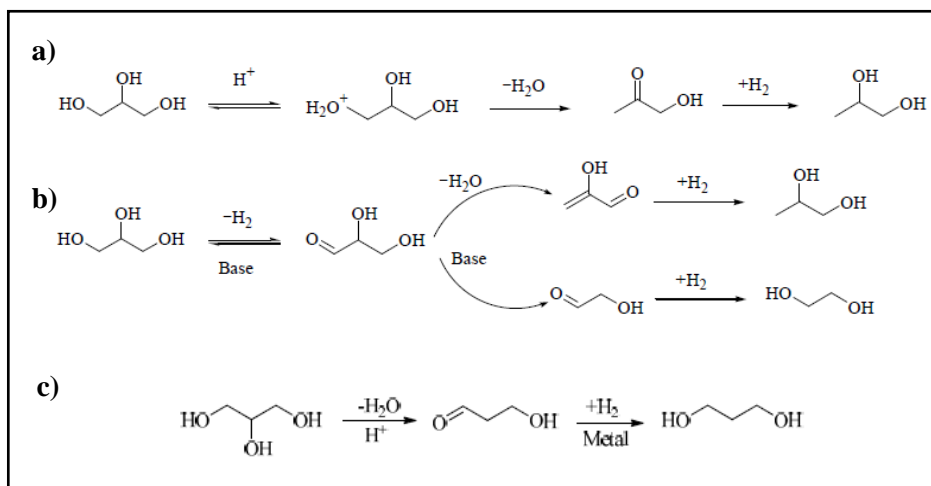


Figura 1.7. Mecanismos de reacción propuestos para la conversión de glicerol a glicoles [49].

El primero consiste en un mecanismo en medio ácido (a) en el que el glicerol se deshidrata a acetol en los centros ácidos del catalizador siendo luego hidrogenado a 1,2-PG en presencia de los centros metálicos. Pero también se ha propuesto un mecanismo en medio básico (b) en el cual el glicerol se deshidrogena formando un intermedio carbonilo en los centros metálicos y promovido por la base presente en el medio y a continuación se forma el 1,2-PG o el EG por hidrogenación del intermedio formado. El mecanismo propuesto para la conversión catalítica de glicerol a 1,3-PG consiste (c) en una primera deshidratación en medio ácido para formar el 3-hidroxipropanal el cual se hidrogena en presencia de los centros metálicos del catalizador para obtener así el 1,3-PG [49].

Como se observa, esta reacción está ya muy estudiada con mecanismos de reacción conocidos y una gran variedad de sistemas catalíticos capaces de convertir el glicerol en glicoles con altos rendimientos. El glicerol de origen renovable no proviene mayoritariamente de la lignocelulosa, procede de la fracción oleaginosa (aceites vegetales) de la biomasa, por tanto desde un punto de vista académico e incluso industrial supone un mayor reto el poder convertir la lignocelulosa (sólida) altamente

resistente al ataque químico en lugar del glicerol (líquido y con una estructura menos compleja) para producir glicoles.

1.3. Procesos catalíticos heterogéneos para transformar la lignocelulosa y sus derivados en glicoles

El uso de la lignocelulosa y sus derivados como materia de partida para la obtención de productos químicos y combustibles está en pleno desarrollo para fomentar la implantación de procesos químicos industriales más sostenibles. Entre sus derivados, los alcoholes azucarados se plantean como una posible alternativa para producir glicoles destacando entre ellos el sorbitol y el xilitol ya que son los más abundantes, baratos y los que presentan mayor número de átomos de carbono en su estructura. Estos polialcoholes pueden obtenerse desde la celulosa por reacciones de hidrólisis para formar el azúcar correspondiente seguido de una hidrogenación para obtener el alcohol azucarado [49]. Un esquema de las posibles rutas de conversión de la biomasa lignocelulósica y sus derivados para producir glicoles se representa en la Figura 1.8.

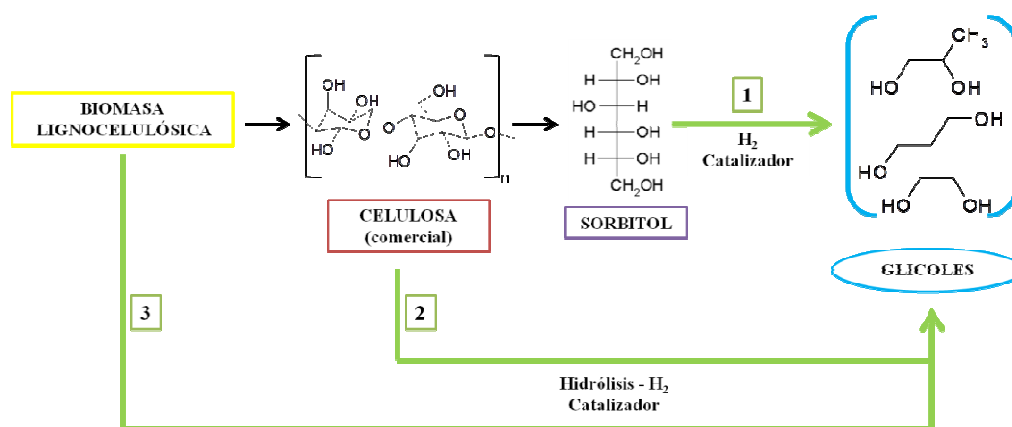


Figura 1.8. Posibles rutas de obtención de glicoles a partir de lignocelulosa, celulosa o alcoholes azucarados.

Puesto que la utilización de estas materias primas resulta muy interesante ya que la sustitución de las fuentes de origen fósil por estas fuentes renovables supondría una serie de ventajas en todos los campos, se han seleccionado para este trabajo el **sorbitol, la celulosa y la biomasa lignocelulósica como reactivos de partida para la obtención de 1,2-PG, 1,3-PG y EG por conversión química mediante catálisis heterogénea** (rutas 1,2 y 3 de la Figura 1.8).

1.3.1. Proceso de conversión de sorbitol a glicoles

Un alcohol azucarado es una forma hidrogenada de los hidratos de carbono donde un grupo carbonilo ha sido reducido a un grupo alcohol. Su forma general es $H(HCHO)_{n+1}H$ y estos alcoholes azucarados clasificados en función del número de átomos de carbono son: etilenglicol (2C); glicerol (3C); eritritol y treitol (4C): arabitol, ribitol y xilitol (5C); manitol, galactitol y sorbitol (6C) y maltitol (12C). Todos estos compuestos presentan numerosos grupos hidroxilo en su estructura susceptibles de ser convertidos a otros productos químicos, sin embargo se han descartado todos ellos excepto el sorbitol para ser utilizados como moléculas modelo de partida en función de ciertos parámetros como el precio, el tipo de azúcar de procedencia, el proceso de obtención o las reacciones y aplicaciones asociadas a cada uno de ellos.

La arabinosa es un azúcar rico en nutrientes lo que hace que el arabitol sea aproximadamente 9 veces más caro que el resto por lo que no resulta atractivo valorizar este polialcohol. El glicerol ya se mencionó que es una fuente de partida utilizada incluso a nivel industrial, pero depende de la fracción oleaginosa de las plantas y de la industria del biodiesel por lo que tal y como se justificó anteriormente resulta menos interesante su valorización. El maltitol es un alcohol azucarado con doce átomos de carbono por lo que supone una materia prima complicada para llevar a cabo la reacción de hidrogenolisis dada la multitud de posibles productos que se podrían obtener y por tanto la baja selectividad hacia glicoles. El eritritol y su isómero el treitol (4 átomos de carbono) se obtienen por fermentación de la glucosa [50], proceso por el cual se obtiene al mismo tiempo etanol por lo que la selectividad a estos alcoholes

azucarados es baja y su precio prácticamente el doble de los de 5 y 6 átomos de carbono

Por tanto, por su abundancia, estructura química y bajo precio lo más adecuado es la valorización de los polialcoholes de 5 y 6 átomos de carbono. En resumen, en este trabajo **se ha seleccionado el sorbitol como molécula modelo** en lugar de los polialcoholes de cinco átomos de carbono ya que procede de la glucosa y la concentración de este azúcar en la naturaleza es mayor que el de la xilosa, la arabinosa o la ribosa por lo que su precio es menor dada la mayor abundancia de su fuente de procedencia.

El sorbitol es un alcohol azucarado de 6 átomos de carbono y es uno de los considerados “*building blocks*” o moléculas plataforma de mayor interés en la actualidad [51]. Industrialmente se obtiene por hidrogenación de la glucosa con catalizadores de Ni Raney y se estima que su **producción anual** ronda las 500000 toneladas, aunque dadas sus múltiples aplicaciones la demanda actual de este producto está experimentando un crecimiento importante en los últimos años [16]. Las principales **propiedades físicas del sorbitol** se recogen en la Tabla 1.7 [52].

Tabla 1.7. Propiedades físicas del sorbitol.

Peso molecular (g/mol)	182.17
Punto de ebullición (K)	569
Punto de fusión (K)	368
Densidad (g/cm³)	1.489
Solubilidad en agua (g/ml, 20°C)	0.182

Entre sus **aplicaciones** hay que resaltar su uso directo como edulcorante y aditivo en derivados farmacéuticos para dietas dado su bajo contenido calórico. Es el material de partida para la síntesis de productos químicos de alto valor añadido como el *isosorbide* que se utiliza para aumentar el punto de transición cristalina del polietileno, el *1,4-sorbitan* usado como surfactante, el *ácido láctico* empleado recientemente para la obtención de plásticos biodegradables, la *L-sorbosa* que es el precursor de la Vitamina C o los *glicoles* cuyas aplicaciones se detallan en el apartado 1.2.1 de este

capítulo. Puede además fermentarse para producir bioetanol o biocombustibles. Un esquema de las múltiples aplicaciones de este producto se adjunta en la Figura 1.9.

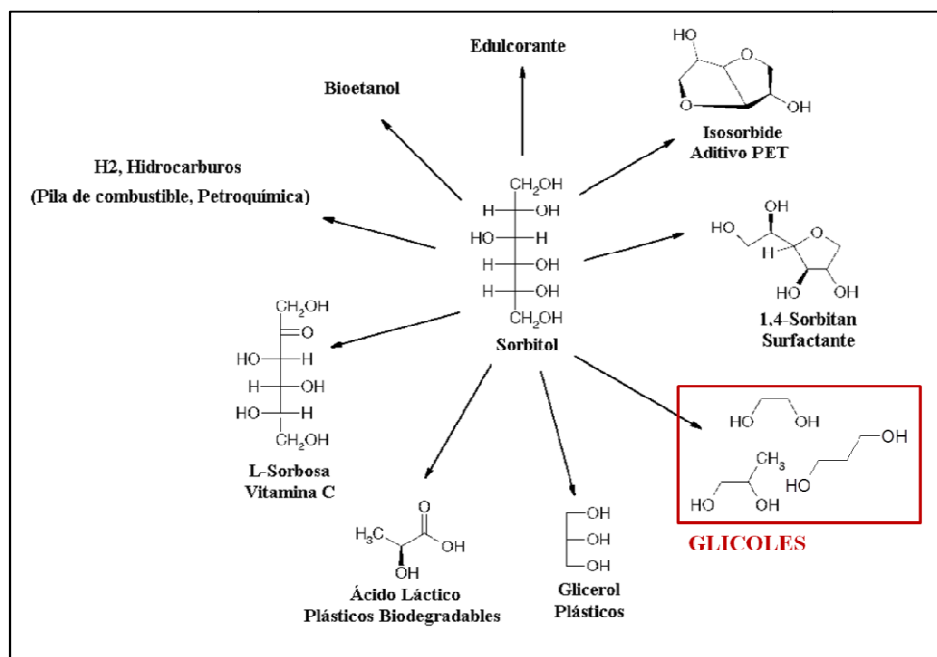


Figura 1.9. Principales aplicaciones del sorbitol y sus derivados.

De todas las reacciones posibles de valorización química del sorbitol se ha seleccionado para este trabajo la **reacción catalítica de hidrogenolisis para la obtención de glicoles** ya que como se ha descrito anteriormente se trata de una vía de producción sostenible y prometedora además de por la demanda y la multitud de aplicaciones que a su vez presentan estos productos.

Mediante la reacción de **hidrogenolisis de sorbitol** se pueden obtener una amplia variedad de productos dependiendo de donde tenga lugar la ruptura del enlace C-C (ver Figura 1.10) o del C-O. En dicha figura se muestran los principales productos que se pueden obtener y se trata de alcoholes de menor tamaño como el 1,2-PG, 1,3-PG, EG y el glicerol además de alcoholes azucarados de menor número de átomos de carbono como el xilitol y el eritritol y sus isómeros correspondientes. Como productos

minoritarios debido a estas rupturas de enlace pueden además obtenerse otros como el ácido láctico, el propanol, el etanol o el metanol.

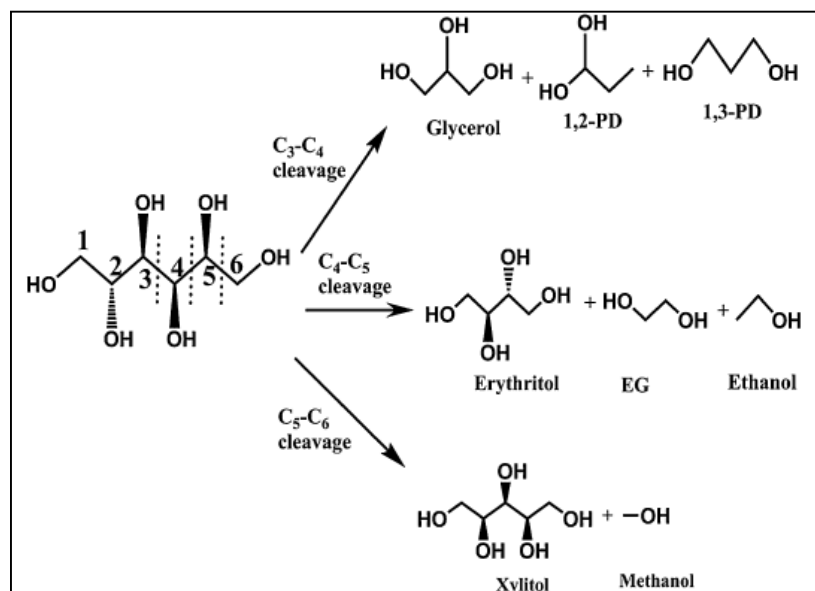


Figura 1.10. Principales productos obtenidos de la hidrogenólisis de sorbitol en función de la posición de ruptura del enlace C-C [53].

El **principal inconveniente** que presenta la reacción de hidrogenólisis de sorbitol es la **amplia distribución de productos** que se puede obtener, lo que conlleva una pérdida de selectividad hacia los productos de interés. Por ello es necesario evaluar las **condiciones de reacción** utilizadas como presión de hidrógeno, temperatura, alimentación, carga de catalizador, tiempo de reacción y la utilización de aditivos incorporados al medio de reacción, para conseguir llevar a cabo la reacción de hidrogenólisis en las condiciones más favorables para obtener altos rendimientos a glicoles. En la Tabla 1.8 se recogen algunos de los trabajos más relevantes descritos en la literatura sobre catalizadores empleados en la hidrogenólisis de sorbitol.

En general predominan los **sistemas catalíticos** basados en fases activas de metales nobles como el Ru o el Pt soportados sobre distintos soportes. *Zhou et al.* [54] apuestan por el empleo de catalizadores basados en rutenio y soportados sobre

nanofibras de carbono modificadas para llevar a cabo la reacción de hidrogenolisis del sorbitol.

Tabla 1.8. Sistemas catalíticos empleados en la conversión de sorbitol a glicoles.

Catalizador	Alimentación	Promotor	Condiciones de reacción	X (%)	S _{EG} (%)	S _{1,2-PG} (%)	Ref
Ru/CNFs-GF	72 g Sorbitol 288g H ₂ O (2cm x 1cm)	10 g CaO	493K 8 MPa H ₂ 6h	35.8	23.6	40.8	[54]
Ru/CNFs	66 g Sorbitol 264 g H ₂ O 0.5 g Cat	10 g CaO	493K 4 MPa H ₂ 10h	32.6	25.3	39.8	[55]
Ru/CNFs	66 g Sorbitol 264 g H ₂ O 0.5 g Cat	5 g CaO	493K 8 MPa H ₂ 4h	44.3	26.4	33.7	[56]
Ru/NaY	15 g Sorbitol 85 g H ₂ O 0.5 g Cat	0.5 g Ca(OH) ₂	493K 6 MPa H ₂ 6h	43.0	7.0	54.0	[57]
Pt/NaY	15 g Sorbitol 85 g H ₂ O 0.5 g Cat	0.5 g Ca(OH) ₂	493K 6 MPa H ₂ 6h	42.0	2.0	40.0	[57]
Ni/NaY	15 g Sorbitol 85 g H ₂ O 0.5 g Cat	0.5 g Ca(OH) ₂	493K 6 MPa H ₂ 6h	75.0	7.0	69.0	[57]
Pt/SiO₂-Al₂O₃	11.6 g Sorbitol 220.4 g H ₂ O 3.3 g Cat	-	518K 2.93 MPa H ₂	81.0%	16.4	38.2	[58]
Ce-Ni/Al₂O₃	6 g Sorbitol 14 g H ₂ O 0.8 g Cat	0.1 g Ca(OH) ₂	493K 7 MPa H ₂ 12h	98.5	18.4	41.6	[59]
Ni/MgO	10 g Sorbitol 40 g H ₂ O 0.5 g Cat	-	473K 4 MPa H ₂ 4h	67.8	26.0	33.7	[60]

X: Conversión del Sorbitol, S: Selectividad, Cat: Catalizador.

El soporte de CNF/GF lo sintetizan por crecimiento in situ de las nanofibras de carbono sobre grafito, impregnando posteriormente bajas cargas de Ru. La reacción se lleva a cabo a 493 K durante 6 h y con altas presiones de H₂ (8 MPa) y en presencia de CaO en el medio de reacción. La conversión alcanzada no es muy alta (35.8 %) sin embargo se obtienen altas selectividades a EG y 1,2-PG. Justifican esa elevada selectividad por la estructura del catalizador empleado ya que el soporte es un material

mesoporoso con alta área superficial que permite dispersar homogéneamente el rutenio por su superficie. *Zhao et al.* [55] proponen también el empleo de sistemas catalíticos basados en rutenio sobre nanofibras de carbono pero centrándose en el estudio del efecto de la temperatura de calcinación de dichos sistemas. La reacción la llevan a cabo a la misma temperatura (493 K) pero durante 10 h y en presencia de 4 MPa de H₂ adicionando además CaO al medio de reacción. Activando los catalizadores por calcinación a 513 K seguido de reducción en H₂ a 573 K se logran bajas conversiones de sorbitol pero buena selectividad a EG (25.3 %) y 1,2-PG (39.8 %). Sugieren que la buena actividad catalítica mostrada por este sistema se debe a la aparición de un gran número de grupos oxigenados en la superficie de las nanofibras de carbono que favorece la reducción de las especies de rutenio que se dispersan uniformemente sobre la superficie con tamaños de partículas de 1nm. En cambio *Zhou et al.* [56] han estudiado estos sistemas más recientemente pero evaluando en lugar de la temperatura de calcinación, el papel de la adición de promotores básicos al medio de reacción. Estudian la incorporación de NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ba(OH)₂ y CaO y observan que en las condiciones estudiadas favorecen la conversión del sorbitol pero la selectividad a productos depende de la base utilizada. Se alcanzan los mejores resultados con el CaO registrando un 26.4 % y 33.7 % de selectividad a EG y 1,2-PG respectivamente para una conversión de sorbitol del 44.3 %. *Banu et al.* [57] llevan a cabo la reacción de hidrogenolisis a 493 K, 6 MPa de H₂ y durante 6 h en presencia de Ca(OH)₂ en el medio de reacción. Emplean sistemas catalíticos basados en la zeolita NaY sobre la que se impregnan distintos metales. En dichas condiciones el catalizador más activo es el Ni/NaY registrando valores del 75 % de conversión y selectividades del 7 % y 69 % a EG y 1,2-PG respectivamente. En presencia de los de Ru o Pt se obtienen también buenos resultados de actividad pero las diferencias mostradas por el níquel pueden deberse a que la carga metálica de este catalizador es cinco veces mayor que la del Ru o Pt. *Huber et al.* [58] estudian un catalizador basado en Pt en lugar de Ru sobre SiO₂-Al₂O₃ y realizan la reacción en condiciones más suaves de presión y en ausencia de aditivos. Con este sistema se alcanza una conversión del 81 % y selectividades del 16.4 % y 38.2 % a EG y 1,2-PG.

Dado que el empleo de catalizadores basados en metales nobles supone un encarecimiento de los precios del proceso, se han propuesto en bibliografía sistemas catalíticos basados en Ni debido a su gran capacidad hidrogenante. Así *Ye et al.* [59] estudian el efecto promotor del Ce en catalizadores de Ni/Al₂O₃ y observan una conversión del 98.5 % y un rendimiento conjunto del 60 % tras 12 h en presencia de Ca(OH)₂. Por otro lado *Chen et al.* [60] analizan los sistemas basados en Ni pero soportados sobre MgO y obtienen conversiones de sorbitol del 67.8 % y selectividades del 26 % y 33.7 % a EG y 1,2-PG bajo las condiciones utilizadas.

En general, se puede concluir que se precisan en esta reacción **catalizadores basados en metales nobles** como el Ru o el Pt u otros metales con alta capacidad hidrogenante como el Ni. La alimentación al reactor varía dependiendo del tipo de catalizador empleado pero en general se trata de disoluciones acuosas al 10-30 wt.% de sorbitol junto con la cantidad de catalizador que varía entre un 1-30 wt. % respecto al sorbitol. Las **condiciones de reacción** requeridas son severas ya que se precisan temperaturas superiores a los 473 K y presiones de hidrogeno en el rango de 2-10 MPa. El tiempo de reacción depende también de los sistemas empleados ya que a pesar de que la conversión se favorece al aumentar el tiempo, tiempos excesivamente largos afectan negativamente a la selectividad hacia los glicoles. El pH del medio de reacción parece jugar un papel importante en la hidrogenolisis de sorbitol ya que condiciona el mecanismo de la misma tal y como se detalla a continuación. En aquellas reacciones en las que se trabaja en medio básico la cantidad de promotor añadida oscila entre un 1-20 wt. % con respecto al sorbitol siendo el CaO y el Ca(OH)₂ los más utilizados.

Dada la amplia variedad de productos que se pueden obtener a partir del sorbitol, resulta muy útil conocer el **mecanismo de reacción** de la hidrogenolisis de sorbitol de tal forma que se puedan diseñar sistemas catalíticos más acordes para favorecer la selectividad a glicoles. Sin embargo, son escasos los trabajos publicados en los que se evalúe el mecanismo de la transformación de sorbitol a glicoles mediante catálisis heterogénea. Por ello, los primeros estudios se basaron en la extrapolación de los mecanismos propuestos para la reacción de hidrogenolisis de glicerol a glicoles. Así Montassier et al. [61] proponen un primer mecanismo para los sistemas de Ni-Cu y

Ru/C (ver Figura 1.11) basado en una primera deshidrogenación catalizada por un centro electrofílico siguiendo la *ruta E1* representada en esa figura. Pero en un entorno básico la deshidrogenación es catalizada por los OH⁻ presentes en el medio de reacción siguiendo la *ruta E2*. Así las especies insaturadas originadas por una vía u otra son por último hidrogenadas en los centros metálicos del catalizador capaces de disociar el hidrógeno [62].

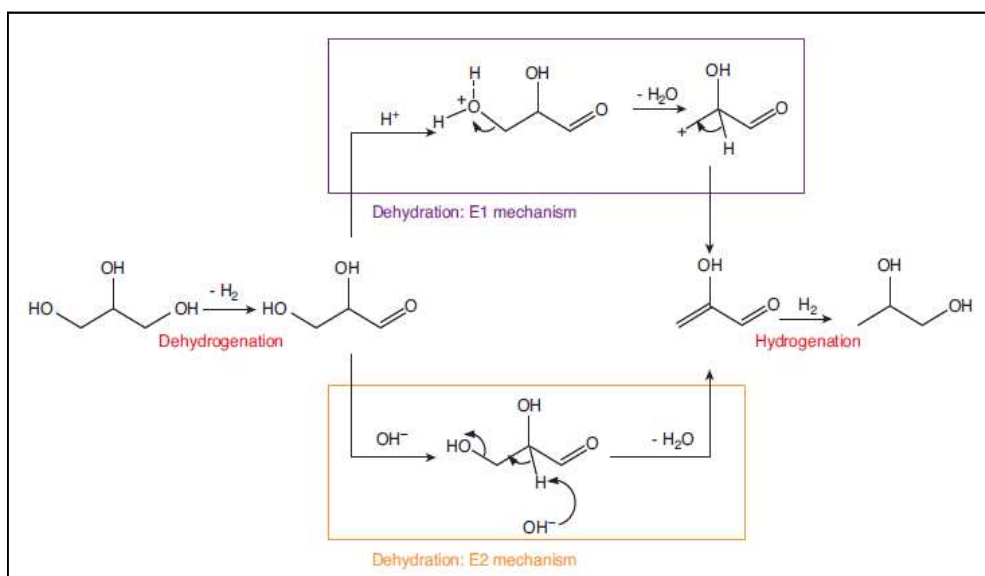


Figura 1.11. Mecanismo de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación del glicerol propuesto por Montassier et al. [61].

Atendiendo a los trabajos publicados recientemente, es la *ruta E2* la que ha evolucionado y se ha establecido como mecanismo de reacción para explicar la hidrogenólisis de sorbitol a glicoles. Por ello y dada la necesidad de que existan OH⁻ en el medio de reacción se precisa incorporar aditivos que generen el entorno básico necesario para convertir selectivamente el sorbitol en glicoles. En la Figura 1.12 se representa el mecanismo de la reacción de hidrogenólisis de sorbitol a glicoles.

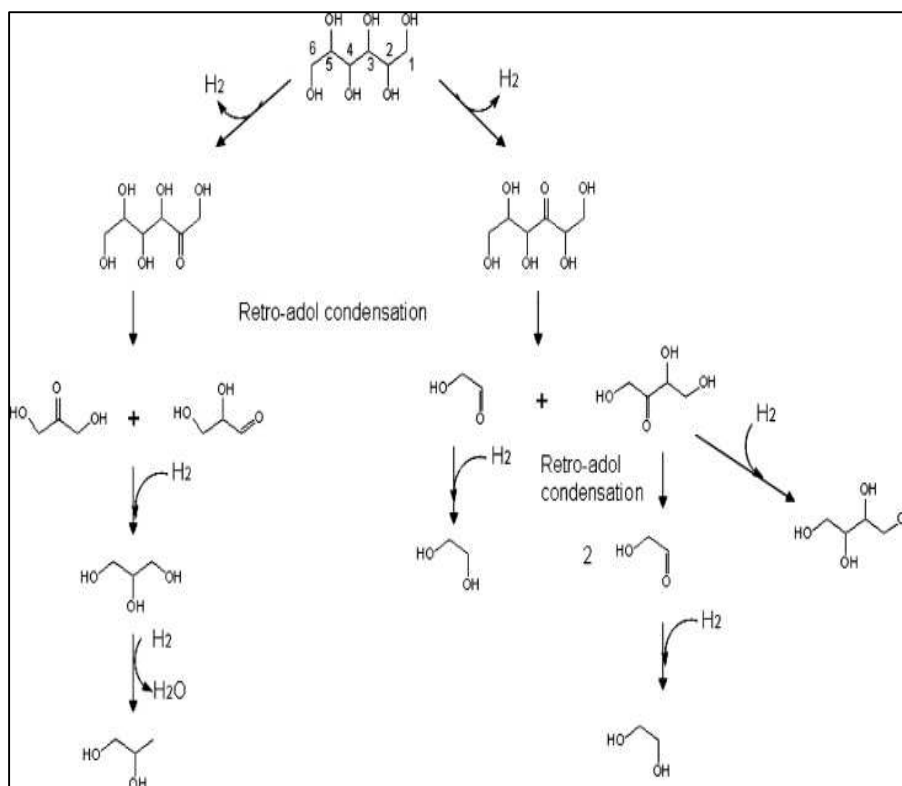


Figura 1.12. Mecanismo de reacción de la hidrogenólisis de sorbitol en medio básico [58].

Este mecanismo se basa en una primera deshidrogenación del sorbitol en los centros metálicos del catalizador para obtener un intermedio insaturado. A continuación se produce la ruptura del enlace C-C mediante el mecanismo de condensación retroaldólica y favorecida por los OH⁻ del medio, del carbono adyacente a donde se formó el doble enlace. Si se forma en el C2, da lugar a gliceraldehído y hidroxiacetona que pueden ser nuevamente hidrogenados para formar el glicerol que puede a su vez convertirse en 1,2-PG o 1,3-PG mediante una deshidratación/hidrogenación. Si el doble enlace se forma en el C3 se forma un hidroxi-acetilaldehído y la eritrosa por condensación retroaldólica. La eritrosa puede hidrogenarse a eritritol o sufrir una nueva condensación para formar otro hidroxi-acetilaldehído que puede ser hidrogenado para dar EG.

Un tercer mecanismo para explicar la ruptura de los enlaces C-C terminales del sorbitol para formar los alcoholes azucarados de cinco átomos de carbono debe ser considerado. Este mecanismo es la decarbonilación (ver Figura 1.13) y compite con la condensación retroaldólica en medio básico en la reacción de hidrogenolisis [63].

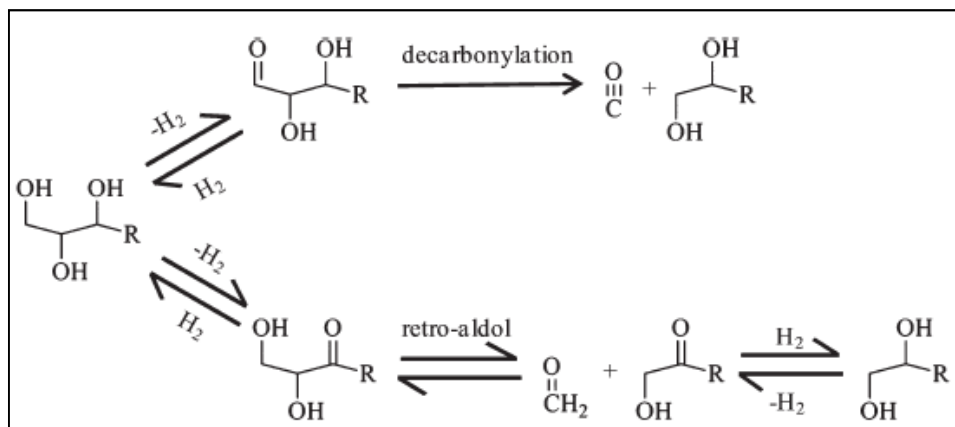


Figura 1.13. Mecanismo de ruptura del enlace C-C terminal por decarbonilación o condensación retroaldólica [63].

Una vez discutidas las condiciones de reacción más adecuadas para llevar a cabo la reacción de hidrogenolisis del sorbitol, los sistemas catalíticos más idóneos descritos en la literatura y las diferentes propuestas del mecanismo de reacción por el que se rige la misma, es preciso prestar atención a la **estabilidad de los catalizadores** ya que permitirían ser reutilizados en más de un ciclo de reacción haciendo aún más rentable este proceso.

Los catalizadores metálicos empleados en reacciones en fase líquida pueden sufrir desactivación principalmente por las siguientes causas [64-65]: (i) *oxidación (reducción) superficial* dependiendo de la composición, estructura y propiedades texturales del catalizador; (ii) *sinterización de las partículas* debido al crecimiento y aglomeración de las mismas siendo una causa irreversible de desactivación que provoca la disminución de los centros activos y a su vez de la superficie específica del catalizador; (iii) *ensuciamiento* del catalizador por absorción o deposición de productos

en su superficie causando el bloqueo parcial de sus centros activos y (iv) *lixiviación de las especies del catalizador al medio de reacción* siendo ésta la principal causa de la desactivación de los catalizadores metálicos en fase líquida.

Todas estas causas de desactivación pueden afectar a los catalizadores sólidos empleados en la reacción de hidrogenolisis de sorbitol, sin embargo es escasa la atención prestada en la literatura a este aspecto y cuando se hace se trata de estudios poco rigurosos. *Chen et al.* [60] a pesar de obtener buenos resultados con el catalizador de Ni/MgO en la hidrogenolisis de sorbitol, este catalizador es hidrotermalmente inestable y se desactiva por **lixiviación** de sus componentes dando lugar a la transformación del MgO a MgCO₃ y a la aglomeración de las partículas de Ni. *Ye et al.* [59] observan un efecto promotor del Ce en la actividad mostrada por el catalizador Ni/Al₂O₃ pero al llevar a cabo los estudios de reutilización de estos sistemas observan que pierde su actividad rápidamente debido a la **sinterización de las partículas** de Ni. *Soták et al.* [66] analizan la estabilidad de catalizadores basados en Ni₂P soportados sobre carbón activo en la hidrogenolisis de sorbitol y xilitol a altas temperaturas (473 K) y bajo estas condiciones de reacción el catalizador pierde su actividad por lixiviación del níquel en el medio de reacción.

En general, prácticamente la totalidad de los estudios que se han comentado en este apartado se centran en describir el comportamiento catalítico de los catalizadores y el efecto de los parámetros de reacción sin prestar especial atención a la estabilidad y a la reutilización de los mismos. Pero aún existe cierto desconocimiento en cuanto a la influencia de las propiedades fisicoquímicas en la actividad catalítica así como una escasa comparación tras la caracterización de los catalizadores frescos y usados que pudiera aportar mayor información sobre las causas de su desactivación.

Existen por tanto **importantes retos** para adquirir un mejor conocimiento sobre la reacción de hidrogenolisis de sorbitol. En esta tesis se abordarán aquellos puntos que se han considerado más relevantes dentro de este campo como son encontrar catalizadores activos bajo condiciones de reacción desfavorables, es decir, en medio neutro y empleando bajas cargas de catalizador (5 wt.% respecto el sorbitol), para poder evaluar

el papel del soporte en estos catalizadores. Se analizarán las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores frescos y usados para correlacionar éstas con la actividad catalítica que presentan. Se estudiará también la hidrogenólisis del sorbitol en medio básico pero con bajas cargas de promotor (5 wt. % respecto al sorbitol) o mediante el empleo de catalizadores con carácter básico sin la adición de promotores. Finalmente, se evaluarán las causas de desactivación de los catalizadores utilizados en este proceso mediante la realización de un estudio de estabilidad.

1.3.2. Proceso de conversión directa de celulosa y lignocelulosa a glicoles

Dada toda la problemática relacionada con el empleo de fuentes fósiles para la producción de energía y productos químicos detallada a lo largo de este capítulo, se precisan encontrar soluciones y alternativas sostenibles a estos problemas, desarrollándose así la conversión catalítica de la biomasa y especialmente de la celulosa o la lignocelulosa como fuente de partida (ver Figura 1.8).

La celulosa es la principal materia prima utilizada en la producción de todo tipo de papeles y cartones siendo ésta su principal aplicación directa. En el año 2008 se produjeron en el mundo unas 391 millones de toneladas de papel y cartón para lo que se consumieron 193 millones de toneladas de celulosa “virgen” y 210 millones de papel reciclado. Sin embargo, se estima que la mitad del carbono orgánico presente en la biosfera se encuentra en forma de celulosa por lo que además de su aplicación directa para la industria del papel, cada vez con menor demanda por la utilización de nuevas tecnologías, puede emplearse como materia de partida para otros procesos [67]. Pero se trata de un polímero natural de alto peso molecular con una estructura lineal o fibrosa en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas lo que le confiere una gran resistencia y lo hace insoluble en agua y otros disolventes [68].

La celulosa puede ser hidrolizada en medio ácido para obtener glucosa que en presencia de catalizadores de Ni Raney darían sorbitol, producto utilizado como materia prima en la primera parte del trabajo realizado en esta tesis. Pero en los últimos

años se han descrito estudios en los que se **produce el sorbitol directamente desde la celulosa** con altos rendimientos sin pasar por la glucosa como intermedio de reacción.

Zhu et al. [69] mediante el empleo de catalizadores bifuncionales de Ru soportado sobre una sílica sulfonada son capaces de obtener rendimientos a sorbitol del 61.2 % por conversión directa de celulosa a 423 K tras 10 h. *Wang et al.* [70] apuestan por catalizadores de Pt soportados sobre óxidos de grafeno para llevar a cabo esta reacción a 463 K obteniendo rendimientos del 58.9 % a las 24 h de reacción. *Xi et al.* [71] estudian los sistemas catalíticos basados en Ru y soportados sobre NbOPO₄ y evalúan la influencia de los distintos parámetros de reacción en la actividad registrada por estos catalizadores. Con estos sistemas obtienen rendimientos del 69 % a sorbitol cuando realizan la reacción a 433 K durante 24 h y en presencia de 4 MPa de H₂.

Considerando su abundancia y disponibilidad, el material celulósico se ha convertido en una importante fuente de partida en la actualidad para la producción no solo de sorbitol sino de otros muchos productos químicos y biocombustibles. Sin embargo la conversión catalítica directa de la celulosa presenta ciertas dificultades ya que presenta una estructura muy resistente al ataque químico lo que interfiere en el grado de conversión de la misma y a su vez debido a su alto contenido en C, H y O puede dar lugar a una amplia variedad de productos con la consecuente pérdida de selectividad. Por ello, en este proceso son especialmente importantes las condiciones de reacción empleadas así como los sistemas catalíticos utilizados para poder dirigir esta reacción hacia elevados rendimientos a glicoles en lugar de obtener polialcoholes de cadena más larga como el sorbitol. En la Tabla 1.9 se muestra un resumen de los **tipos de catalizadores y condiciones de reacción** utilizadas atendiendo a la bibliografía disponible sobre la reacción de conversión directa de celulosa a glicoles.

Tabla 1.9. Sistemas catalíticos empleados en la conversión directa de celulosa a glicoles.

Catalizador	Alimentación	Aditivo	Condiciones de reacción	X (%)	Y _{EG} (%)	Y _{1,2-PG} (%)	Ref
Ru/NENU-3	0.05 g Celulosa 8 g H ₂ O 0.03 g Cat	-	518 K 4 MPa H ₂ 4 h	96.2	50.2	-	[72]
Raney Ni	0.5 g Celulosa 50 g H ₂ O 0.082 g Cat	0.051 g H ₂ WO ₄	518 K 6 MPa H ₂ 0.5 h	100	65.0	3.3	[73]
CuCr	3 g Celulosa 30 g H ₂ O 0.3 g Cat	0.06 g Ca(OH) ₂	518 K 6 MPa H ₂ 5 h	100	31.6	42.6	[74]
Ru/C	1 g Celulosa 40 g H ₂ O 0.02 g Cat	0.016 g WO ₃	518 K 6 MPa H ₂ 0.5 h	100	48.9	7.4	[75]
WC_xMC	1 g Celulosa 100 g H ₂ O 0.3 g Cat	-	518 K 6 MPa H ₂ 0.5h	100	72.9	5.1	[76]
Ni-WP/AC	0.5 g Celulosa 50 g H ₂ O 0.15 g Cat	-	518 K 6 MPa H ₂ 0.5 h	87.3	46.0	6.4	[77]
Ni-W/SBA-15	1 g Celulosa 100 g H ₂ O 0.3 g Cat	-	518 K 6 MPa H ₂ 0.5 h	100	76.1	3.2	[78]

X: Conversión de celulosa, Y: Rendimiento, Cat: Catalizador.

Wang *et al.* [72] estudian la conversión de celulosa a glicoles con catalizadores de Ru soportados sobre ácidos fosfotúngsticos (NENU-3). Bajo las condiciones detalladas en la tabla obtienen un rendimiento a EG del 50.2 % para una conversión casi total de la celulosa de partida sin tratar. Los altos rendimientos alcanzados lo justifican por el carácter bifuncional del catalizador ya que combina acidez para la hidrólisis previa de la celulosa y centros metálicos para la hidrogenación final a EG. Tai *et al.* [73] apuestan por un catalizador binario de bajo coste basado en Ni Raney y ácido túngstico y en presencia de este sistema a pesar de alcanzar bajos rendimientos a 1,2-PG, el rendimiento a EG es elevado (65 %) para una conversión total de la celulosa. Xiao *et al.* [74] estudian la conversión de celulosa en presencia de otro tipo de catalizadores basados en CuCr y proponen que la reacción con estos sistemas debe llevarse a cabo en presencia además de Ca(OH)₂ para mejorar aún más los rendimientos a EG y 1,2-PG, siendo del 31.4 % y 42.6 % respectivamente. Liu *et al.*[75] evalúan la influencia de la

adición de WO_3 al medio de reacción cuando realizan la conversión de celulosa con catalizadores de Ru/C y observan que la presencia de este óxido favorece la hidrólisis de la celulosa así como la ruptura selectiva del enlace C-C de los azúcares formados. Por lo que estos efectos combinados con el poder hidrogenante del catalizador de rutenio permiten obtener altos rendimientos a EG (48.9 %) principalmente. *Zhang et al.* [76] proponen como sistema catalítico para la conversión de celulosa carburos de tungsteno soportados sobre un carbón mesoporo ya que este soporte favorece tanto la dispersión del WC como el transporte de los reactivos y productos formados favoreciendo así su rendimiento. *Zhao et al.* [77] apuestan por catalizadores basados en WP soportados sobre carbón activo y estudian la incorporación de Ni a estos sistemas observando un efecto promotor de este metal y alcanzando rendimientos a glicoles del 52.4 % a la media hora de reacción. *Zhen et al.* [78] estudian la conversión de celulosa a glicoles con catalizadores bimetálicos de Ni-W soportados sobre SBA-15 ya que proponen que el W es el responsable de la ruptura del enlace C-C mientras que el Ni actúa en las reacciones de hidrogenación de los intermedios insaturados para alcanzar rendimientos finales del 76.1 % a EG.

Atendiendo a la información proporcionada en la Tabla 1.9, en cuanto a las **condiciones de reacción** requeridas, se observa que para alcanzar altos rendimientos a glicoles y en especial a EG (producto predominante en este proceso), se precisan elevadas temperaturas de trabajo para lograr altas conversiones de celulosa. En general la cantidad de celulosa alimentada al reactor es baja tratándose de disoluciones acuosas al 0.5-10 wt. %. Sin embargo, la carga de catalizador es elevada y se requiere entre un 10-60 wt.% respecto de la celulosa para lograr altas conversiones de la misma. Los tiempos de reacción empleados son en general cortos ya que tiempos de reacción excesivamente largos favorecen la formación de subproductos disminuyendo el rendimiento a glicoles. Se requieren además presiones de H_2 elevadas para favorecer el ataque de la celulosa. En cuanto a los **sistemas catalíticos** utilizados se basan en soportes inertes químicamente como el carbón o la SBA-15 junto con un metal hidrogenante como el Ru, Ni o el Cu combinado con especies ácidas como los derivados del W que aporten acidez al sistema para favorecer la degradación previa de la celulosa.

En la mayoría de los trabajos descritos en la literatura sobre la conversión de celulosa a glicoles, la celulosa de partida utilizada se trata de un reactivo comercial ya que resulta más simple su conversión que si se emplea celulosa o incluso lignocelulosa real. Pero existen ya algunos trabajos en los que se estudia la **conversión directa de lignocelulosa a glicoles** ya que estos procesos podrían competir directamente a nivel industrial con los procesos actuales de producción de los mismos. Por ello, uno de los restos de esta Tesis Doctoral es lograr **convertir directamente la lignocelulosa real en glicoles**. En la Tabla 1.10 se muestran los **sistemas catalíticos** y las **condiciones de reacción** empleadas en la conversión directa de lignocelulosa.

Tabla 1.10. Sistemas catalíticos empleados en la conversión directa de lignocelulosa a glicoles.

Catalizador	Biomasa	Alimentación	Aditivo	Condiciones de reacción	X (%)	Y _{EG} (%)	Y _{1,2-PG} (%)	Ref
Ni/W ₂ C	Tallo del maíz	0.5 g Biomasa 50 g H ₂ O 0.15 g Cat	-	518 K 6 MPa H ₂ 2 h	96.1	18.3	13.9	[79]
Ni-W ₂ C/CSAS	Tallo del maíz	0.5 g Biomasa 50 g H ₂ O 0.25 g Cat	-	518 K 6 MPa H ₂ 2h	100	20.4	-	[80]
Ni Raney	Miscanthus	2.8 g Biomasa 25 g H ₂ O 0.33 g Cat	0.33 g WO ₃	518 K 6 MPa H ₂ 2h	100	39.0	-	[81]
Ni Raney	Tallo de la patata	0.5 g Biomasa 50 g H ₂ O 0.15 g Cat	0.15 g WO ₃	518 K 6 MPa H ₂ , 2 h	100	37.6	6.3	[82]
Ni-W ₂ C/AC	Abedul	1 g Biomasa 100 g H ₂ O 0.4 g Cat	-	508 K 6 MPa H ₂ 4 h	100	51.4	14.2	[83]
Ni-W ₂ C/AC	Tallo del maíz	1 g Biomasa 100 g H ₂ O 0.4 g Cat	-	508 K 6 MPa H ₂ 4 h	100	7.8	10.8	[83]

X: Conversión, Y: Rendimiento, Cat: Catalizador.

Pang et al. [79] estudian la conversión del tallo del maíz a glicoles en presencia de catalizadores de Ni/W₂C. Para ello evalúan distintos tratamientos de la biomasa siendo los tratamientos con NaOH, H₂O₂ o amonía los que permiten obtener rendimientos más altos (18.3 % a EG y 13.9 % a 1,2-PG). *Sun et al.* [80] también analizan la conversión del tallo del maíz a glicoles en presencia de catalizadores de Ni-

W₂C pero soportado en carbón activo realizando un pretratamiento de “steam explosion” y con un agente básico (NaOH) para eliminar la hemicelulosa y la lignina y conseguir así rendimientos del 20.4 % a EG. *Pang et al.* [81] utilizan catalizadores de Ni Raney junto con la adición de ácido tungstico para estudiar la conversión de *Miscanthus* a glicoles. Bajo sus condiciones de reacción alcanzan rendimientos del 39 % a EG cuando la biomasa de partida se pretrata previamente con una disolución de etanol-NaOH. *Zhou et al.* [82] analizan la conversión de otro tipo de biomasa, el tallo de la pataca en presencia también de catalizadores de Ni Raney con WO₃. Con estos sistemas y realizando un pretratamiento de la biomasa en agua caliente consiguen alcanzar un rendimiento conjunto a glicoles del 43.9 %. *Li et al.* [83] desarrollan un catalizador de Ni-W₂C soportado sobre carbón activo y estudian la conversión de distintos tipos de biomasa a glicoles. De todos los materiales de partida evaluados y sin ser sometidos a ningún tipo de pretratamiento previo, es con el abedul con la biomasa que obtienen mayores rendimientos a glicoles registrando valores del 51.4 % y 14.2 % a EG y 1,2-PG respectivamente. Analizan además la sustitución del Ni por otros metales como el Pt, Pd, Ir o el Ru pero en todos los casos la actividad catalítica es inferior a la mostrada por el Ni-W₂C/AC en la conversión de la biomasa del abedul.

Cuando se reemplaza la celulosa por biomasa lignocelulósica real se observa que las **condiciones de reacción** utilizadas para su conversión en glicoles son similares a las requeridas en el proceso anterior. En cuanto a la alimentación, la cantidad de biomasa utilizada es inferior que en el caso de la celulosa predominando disoluciones acuosas al 1-2 wt. % de biomasa. Pero igual que sucedía en la reacción anterior, las cargas de catalizador son muy elevadas en torno a un 10-50 wt. % respecto a la biomasa de partida. En general se precisan temperaturas altas superiores a 508 K y altas presiones de H₂ (6 MPa) para favorecer la conversión de la misma. Los tiempos de reacción utilizados son algo superiores a los empleados en la reacción de conversión de celulosa pero no excesivamente largos por el mismo problema, la generación de subproductos para tiempos de reacción prolongados. Los **sistemas catalíticos** estudiados hasta el momento se centran en su mayoría en la combinación de un metal (Ni principalmente) con especies de tungsteno bien soportadas o incorporadas directamente al medio de reacción. Sin embargo, a diferencia de la reacción de

conversión de celulosa donde únicamente y en escasas ocasiones se pretrata físicamente la misma antes de llevar a cabo las medidas de actividad catalítica, en el caso de la **biomasa real se requieren pretratamientos químicos severos** para mejorar el rendimiento a glicoles.

No existe hasta el momento un **mecanismo de reacción** aceptado para describir la reacción de conversión de celulosa o lignocelulosa a glicoles, sin embargo existen algunas propuestas atendiendo a los productos intermedios y finales obtenidos en esta reacciones.

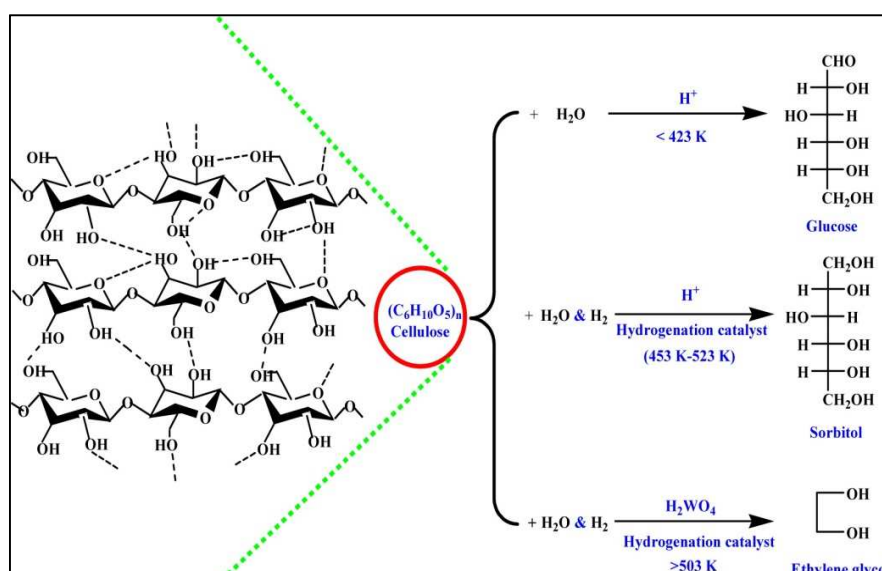


Figura 1.14. Conversión hidrolítica de la celulosa en función del catalizador empleado y las condiciones de reacción [84].

Así *Wang et al.* [84] presentan distintas rutas para esta reacción en función de los sistemas catalíticos y las condiciones de reacción utilizadas (ver Figura 1.14). Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de catalizadores ácidos y temperaturas inferiores a 423 K predomina la reacción de hidrólisis de celulosa a glucosa. Para que tenga lugar además esta ruta se precisan largos tiempos de reacción (12–48 h) y altas relaciones catalizador/celulosa dado el difícil ataque de la celulosa de partida. Si la

reacción se realiza en presencia de H_2 , con catalizadores hidrogenantes y en el rango de temperaturas de 453-523 K, el producto principal es el sorbitol. Bajo estas condiciones tiene lugar la hidrólisis de la celulosa favorecida por la presencia de centros ácidos del catalizador o procedentes del agua caliente, seguido de la hidrogenación de la glucosa a sorbitol debido a la presencia de los centros metálicos. Sin embargo y tal como se ha mostrado en la serie de trabajos publicados, en presencia de catalizadores basados en derivados del tungsteno y para temperaturas superiores a 503 K el principal producto obtenido de la conversión de celulosa es el EG.

Esta reacción requiere no sólo la hidrólisis de la celulosa sino además la ruptura del enlace C-C. Así *Zheng et al.* [85] proponen un mecanismo de reacción para la conversión de celulosa o lignocelulosa a glicoles cuando se emplean catalizadores basados en tungsteno (ver Figura 1.15).

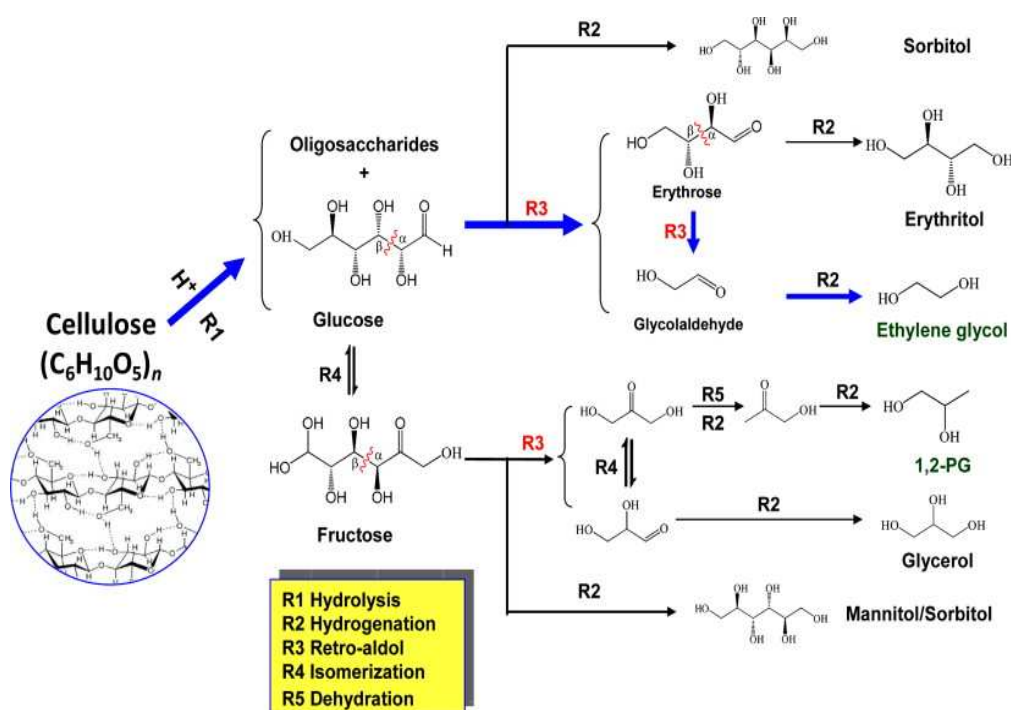


Figura 1.15. Mecanismo de reacción propuesto para la conversión de celulosa o lignocelulosa en presencia de especies de W junto con un metal hidrogenante [85].

En primer lugar la celulosa o lignocelulosa se hidroliza para formar oligosacáridos y glucosa debido a la presencia de centros ácidos en el medio de reacción. La glucosa puede hidrogenarse a sorbitol o formar eritrosa y glicolaldehído mediante la ruptura del enlace C-C en posiciones α - β por condensación retroaldólica. La glucosa además puede isomerizar a fructosa la cual por condensación retroaldólica igualmente formaría otros dos intermedios insaturados, el gliceraldehído y la hidroxiacetona. Mediante la combinación de esas especies de tungsteno que aportaban acidez al sistema con un metal hidrogenante tendrían lugar finalmente las reacciones de hidrogenación de estos intermedios insaturados para dar los glicoles.

Como ya se mencionó con anterioridad, una de las principales características que deben presentar los sistemas catalíticos además de una elevada actividad es la **estabilidad** de los mismos en las condiciones de operación empleadas para poder reutilizarse en varios ciclos de reacción. A pesar de que existen sistemas catalíticos activos en la conversión de celulosa o lignocelulosa a glicoles, no son muchos los trabajos en los que se preste excesiva atención a si estos sistemas son estables y permiten reproducir los valores de conversión y rendimiento en ciclos sucesivos. Además resulta de gran importancia en el caso de que estos catalizadores no fueran estables, conocer con exactitud las causas de desactivación para diseñar nuevos sistemas en los que se solventen estos problemas.

Así para la reacción de **celulosa a glicoles** los catalizadores más utilizados como se ha visto se basan en WC_x soportados sobre carbón activo, carbón mesoporoso, etc, incorporando níquel en algunas ocasiones. Estos sistemas a pesar de ser activos, no son estables en esta reacción y se desactivan. Las **principales causas de desactivación** de estos catalizadores son el **leaching** de las especies de W y de Ni y a la **oxidación parcial o total de los WC_x a WO_x** [76]. Si los catalizadores usados se basan en WP o Ru soportado sobre ácidos fosfotúngsticos la única causa de desactivación encontrada es la lixiviación de las especies de tungsteno o bien de la fase activa o bien del soporte respectivamente [72, 77]. Para el catalizador bimetálico de Ni-W soportado sobre SBA-15, la pérdida de estabilidad no se debe al leaching de sus componentes sino al **colapso de la estructura mesoporosa de la SBA-15** utilizada como soporte [78]. El

rendimiento a 1,2-PG cae de forma importante a lo largo de tres ciclos de reutilización cuando la reacción se realiza en presencia de catalizadores de CuCr. Observan un leve leaching del Cu y Cr al medio de reacción pero las principales causas de desactivación son la **sinterización de sus partículas** y el **bloqueo de las especies activas por depósitos carbonosos** en su superficie [74].

Son varias las causas de desactivación que se han identificado en los sistemas catalíticos utilizados en la reacción de celulosa a glicoles y algunas de éstas se vuelven a registrar para los catalizadores utilizados en la **conversión directa de lignocelulosa real a glicoles** a pesar de que en general no se estudia en profundidad la estabilidad de los mismos en los trabajos publicados sobre este proceso. *Li et al.* [83] analizan la estabilidad de un catalizador de Ni-W₂C/AC en la conversión de biomasa de abedul y observan como se va desactivando progresivamente el catalizador con el número de ciclos de reacción. Esto se debe principalmente al **leaching de Ni o de WC_x** así como por la **oxidación del W₂C a WO_x**. Pero además en este proceso se va formando un lodo al ir aumentando el número de reacciones debido a la incompleta degradación de la biomasa de partida (especialmente la lignina) o por reacciones de polimerización de los intermedios de reacción que dificulta la recuperación y la reutilización del catalizador. *Zhou et al.* [82] estudian la conversión del tallo de la patata en presencia de catalizadores de Ni Raney adicionando además WO₃ al medio de reacción y a pesar de que se desactivan de forma lenta al aumentar el número de ciclos, lo hacen nuevamente por el leaching de Ni y de las especies de tungsteno pero además por la aparición de **impurezas solubles en agua** (Ca²⁺ procedentes de la biomasa) que reaccionan formando CaWO₃. *Pang et al.* [81] emplean también sistemas catalíticos basados en la combinación de Ni Raney con WO₃ pero en la conversión de la biomasa de Miscanthus y concluyen que a pesar de producirse un leve leaching de Ni, la principal causa de desactivación se debe a la **absorción de compuestos orgánicos en la superficie** de los mismos.

Así, los principales **desafíos** que se presentan en esta segunda línea de trabajo son el diseño de catalizadores sólidos activos y estables capaces de convertir la celulosa o la lignocelulosa real directamente en glicoles identificando las especies activas en estos

procesos y fomentando la presencia de las mismas mediante los procedimientos de activación. Además se pretende mejorar la eficiencia de la conversión de la lignocelulosa real mediante la optimización de los pretratamientos (*exsitu/in-situ*) de la misma.

1.4. Bibliografía

- [1] Ministerio de Industria, Energía y Turismo; *Consumo de energía primaria por tipo de energía, período e indicador*. 2012.
- [2] Ministerio de Industria, Energía y Turismo. *Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía*. 2014.
- [3] Ministerio de Industria, Energía y Turismo. *Plan de Energías Renovables 2011-2020*.
- [4] A.M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 2564-2601.
- [5] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044-4098.
- [6] R.W.R. Zwart, R. Van Ree, E. Annevelink, E. De Jong. *The results of the 1st year of the Dutch Network on Biorefinery*, BioRef 0606, December 2006.
- [7] B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008.
- [8] F. Cherubini, *Energy Convers. Manage.* 51 (2010) 1412-1421.
- [9] B. Kamm, *Pure Appl. Chem.* 86 (2014) 821-831.
- [10] A.S. Mamman, J.M. Lee, Y.C. Kim, I.T. Hwang, N.J. Park, Y.K. Hwang, J.S. Chang, J.S. Hwang, *Biofuel Bioprod. Biorefining* 2 (2008) 438-454.
- [11] I. De Bari, D. Cuna, V. Di Matteo, F. Liuzzi, *New Biotechnol.* 31 (2014) 185-195.
- [12] W. Sui, H. Chen, *Chem. Eng. Sci.* 116 (2014) 254-262.
- [13] Z. Xu, F. Huang, *Appl. Biochem. Biotechnol.* (2014).
- [14] M. Montalbo-Lomboy, D. Grewell, *Ultrason. Sonochem.* 22 (2015) 588-599.
- [15] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Green Chem.* 12 (2010) 1493-1513.
- [16] G. Centi, R.A. van Santen, *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production*, John Wiley and Sons, 2007.
- [17] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.* 12 (2010) 539-554.
- [18] <http://www.insht.es>
- [19] E.S. Vasiliadou, E. Heracleous, I.A. Vasalos, A.A. Lemonidou, *Appl Catal B-Environ.* 92 (2009) 90-99.

- [20] I. Gandarias, P.L. Arias, S.G. Fernández, J. Requies, M. El Doukkali, M.B. Güemez, *Catal Today* 195 (2012) 22-31.
- [21] A. Martin, U. Armbruster, I. Gandarias, P.L. Arias, *Eur J Lipid Sci Tech* 115 (2013) 9-27.
- [22] A. Drożdżyńska, J. Pawlicka, P. Kubiak, A. Kośmider, D. Pranke, A. Olejnik-Schmidt, K. Czaczyk, *New Biotechnol.* 31 (2014) 402-410.
- [23] G.P. da Silva, C.J.B. de Lima, J. Contiero, *Catal Today* (2014).
- [24] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, Y. Shu, A.L. Stottlemeyer, J.G. Chen, *Catal Today* 147 (2009) 77-85.
- [25] L. Zhou, J. Pang, A. Wang, T. Zhang, *Chinese J Catal* 34 (2013) 2041-2046.
- [26] <http://www.bioref-integ.eu>
- [27] <http://www.shell.com>
- [28] C.J. Sullivan, in: W. Wiley-VCH (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7 th ed., 2005.
- [29] R. Lin, H. Liu, J. Hao, K. Cheng, D. Liu, *Biotechnol. Lett.* 27 (2005) 1755-1759.
- [30] T. Dishisha, L.P. Pereyra, S.H. Pyo, R.A. Britton, R. Hatti-Kaul, *Microb. Cell Fact.* 13 (2014).
- [31] A.J.J. Straathof, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1871-1908.
- [32] A. Duque, P. Manzanares, I. Ballesteros, M.J. Negro, J.M. Oliva, A. González, M. Ballesteros, *Bioresource Technol* 158 (2014) 262-268.
- [33] T.J. Schwartz, B.J. O'Neill, B.H. Shanks, J.A. Dumesic, *ACS Catal.* 4 (2014) 2060-2069.
- [34] X. Chen, L. Zhou, K. Tian, A. Kumar, S. Singh, B.A. Prior, Z. Wang, *Biotechnol. Adv.* 31 (2013) 1200-1223.
- [35] K.K. Hong, J. Nielsen, *Cell. Mol. Life Sci.* 69 (2012) 2671-2690.
- [36] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl Catal A Gen* 318 (2007) 244-251.
- [37] M. Balaraju, V. Rekha, P.S.S. Prasad, B.L.A.P. Devi, R.B.N. Prasad, N. Lingaiah, *Appl Catal A Gen* 354 (2009) 82-87.

-
- [38] A. Alhanash, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Catal Lett* 120 (2008) 307-311.
- [39] Z. Yuan, P. Wu, J. Gao, X. Lu, Z. Hou, X. Zheng, *Catal Lett* 130 (2009) 261-265.
- [40] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shimao, K. Kunimori, K. Tomishige, *Green Chem.* 9 (2007) 582-588.
- [41] M.G. Musolino, L.A. Scarpino, F. Mauriello, R. Pietropaolo, *ChemSusChem* 4 (2011) 1143-1150.
- [42] W. Yu, J. Zhao, H. Ma, H. Miao, Q. Song, J. Xu, *Appl Catal A Gen* 383 (2010) 73-78.
- [43] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, *Chem Mater* 20 (2008) 5090-5099.
- [44] S. Wang, H. Liu, *Catal Lett* 117 (2007) 62-67.
- [45] J. Zhou, J. Zhang, X. Guo, J. Mao, S. Zhang, *Green Chem.* 14 (2012) 156-163.
- [46] L.Z. Qin, M.J. Song, C.L. Chen, *Green Chem.* 12 (2010) 1466-1472.
- [47] L. Gong, Y. Lu, Y. Ding, R. Lin, J. Li, W. Dong, T. Wang, W. Chen, *Appl Catal A Gen* 390 (2010) 119-126.
- [48] S. Zhu, Y. Zhu, S. Hao, L. Chen, B. Zhang, Y. Li, *Catal Lett* 142 (2012) 267-274.
- [49] J. Ma, W. Yu, M. Wang, X. Jia, F. Lu, J. Xu, *Cuihua Xuebao Chin. J. Catalysis* 34 (2013) 492-507.
- [50] S.W. Yang, J.B. Park, N.S. Han, Y.W. Ryu, J.H. Seo, *Biotechnol. Lett.* 21 (1999) 887-890.
- [51] A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, *Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas* (2004).
- [52] J. Zhang, J.B. Li, S.B. Wu, Y. Liu, *Ind Eng Chem* 52 (2013) 11799-11815.
- [53] M. Banu, P. Venuvanalingam, R. Shanmugam, B. Viswanathan, S. Sivasanker, *Top Catal* 55 (2012) 897-907.
- [54] J.H. Zhou, M.G. Zhang, L. Zhao, P. Li, X.G. Zhou, W.K. Yuan, *Catal Today* 147, Supplement (2009) S225-S229.

- [55] L. Zhao, J. Zhou, H. Chen, M. Zhang, Z. Sui, X. Zhou, *Korean J Chem Eng* 27 (2010) 1412-1418.
- [56] J. Zhou, G. Liu, Z. Sui, X. Zhou, W. Yuan, *Cuihua Xuebao Chin. J. Catalysis* 35 (2014) 692-702.
- [57] M. Banu, P. Venuvanalingam, R. Shanmugam, B. Viswanathan, S. Sivasanker, *Top Catal* 55 (2012) 897-907.
- [58] N. Li, G.W. Huber, *J Catal* 270 (2010) 48-59.
- [59] L. Ye, X. Duan, H. Lin, Y. Yuan, *Catal Today* 183 (2012) 65-71.
- [60] X. Chen, X. Wang, S. Yao, X. Mu, *Catal Commun* 39 (2013) 86-89.
- [61] C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier, in: J.B.C.B.D.D.C.M. M. Guisnet, G. Pérot, *Stud Surf Sci Catal* (1988) 165-170.
- [62] L. Vilcoq, A. Cabiach, C. Especel, E. Guillon, D. Duprez, *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energies nouvelles* 68 (2013) 841-860.
- [63] K.L. Deutsch, D.G. Lahr, B.H. Shanks, *Green Chem.* 14 (2012) 1635-1642.
- [64] C. Montassier, J.M. Dumas, P. Granger, J. Barbier, *Appl Catal A Gen* 121 (1995) 231-244.
- [65] M. Besson, P. Gallezot, *Catal Today* 81 (2003) 547-559.
- [66] T. Soták, T. Schmidt, M. Hronec, *Appl Catal A Gen* 459 (2013) 26-33.
- [67] <http://www.atcp.cl>
- [68] S. Dutta, S. Pal, *Biomass Bioenerg* 62 (2014) 182-197.
- [69] W. Zhu, H. Yang, J. Chen, C. Chen, L. Guo, H. Gan, X. Zhao, Z. Hou, *Green Chem.* 16 (2014) 1534-1542.
- [70] D. Wang, W. Niu, M. Tan, M. Wu, X. Zheng, Y. Li, N. Tsubaki, *ChemSusChem* 7 (2014) 1398-1406.
- [71] J. Xi, Y. Zhang, Q. Xia, X. Liu, J. Ren, G. Lu, Y. Wang, *Appl Catal A Gen* 459 (2013) 52-58.
- [72] S. Wang, J. Chen, L. Chen, *Catal Lett* (2014).
- [73] Z. Tai, J. Zhang, A. Wang, J. Pang, M. Zheng, T. Zhang, *ChemSusChem* 6 (2013) 652-658.
- [74] Z. Xiao, S. Jin, M. Pang, C. Liang, *Green Chem.* 15 (2013) 891-895.
- [75] Y. Liu, C. Luo, H. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 3249-3253.

- [76] Y. Zhang, A. Wang, T. Zhang, *Chem Commun* 46 (2010) 862-864.
- [77] G. Zhao, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang, *Cuihua Xuebao Chin. J. Catalysis* 31 (2010) 928-932.
- [78] M.Y. Zheng, A.Q. Wang, N. Ji, J.F. Pang, X.D. Wang, T. Zhang, *ChemSusChem* 3 (2010) 63-66.
- [79] J. Pang, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang, *Ind Eng Chem* 50 (2011) 6601-6608.
- [80] Y.G. Sun, Y. Ma, Z. Wang, J. Yao, *Bioresource Technol* 158 (2014) 307-312.
- [81] J. Pang, M. Zheng, A. Wang, R. Sun, H. Wang, Y. Jiang, T. Zhang, *AIChE J* 60 (2014) 2254-2262.
- [82] L. Zhou, J. Pang, A. Wang, T. Zhang, *Cuihua Xuebao Chin. J. Catalysis* 34 (2013) 2041-2046.
- [83] C. Li, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang, *Energ Environ Sci* 5 (2012) 6383-6390.
- [84] A. Wang, T. Zhang, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1377-1386.
- [85] M. Zheng, J. Pang, A. Wang, T. Zhang, *Chinese J Catal* 35 (2014) 602-613.

Capítulo 2

Objetivos y metodología

El **objetivo principal** de la presente memoria es **identificar y desarrollar catalizadores sólidos activos, selectivos y estables en la transformación de biomasa lignocelulósica y derivados (celulosa y sorbitol) para obtener glicoles (1,2-PG, 1,3-PG y EG) de manera eficiente y competitiva**. Esto implica obtener dichos productos desde fuentes alternativas al petróleo de manera sostenible lo que supone una serie de mejoras frente a los procedimientos actuales. Además los catalizadores desarrollados deben ser estables en el proceso para poder ser reutilizados de manera simple en la reacción.

El éxito de este trabajo no es sólo de interés académico sino que es muy atractivo desde el punto de vista medioambiental, industrial o económico. En cuanto al **interés académico** hay que resaltar el conocimiento alcanzado en la reacción de hidrogenolisis de sorbitol y de conversión de celulosa, ya que pueden resultar útiles para aplicarse a otros polialcoholes de origen renovable y polímeros de origen natural. De igual modo, el conocimiento y la optimización de los procesos *exsitu* de extracción de azúcares de la lignocelulosa son aplicables a otras transformaciones que no estén dirigidas a la producción de glicoles. En relación a las consideraciones **medioambientales** se ha de tener en cuenta que tal y como se ha descrito, la mayor parte de la producción actual de estos glicoles se basa en materias primas de origen fósil, de manera que las propuestas planteadas en este trabajo y principalmente los estudios realizados sobre la conversión química directa de biomasa real, se presentan como una alternativa renovable que podría desplazar al menos parcialmente los procesos convencionales. Desde el punto de vista **industrial o económico**, el desarrollo de catalizadores sólidos con elevado rendimiento y estables en estos procesos supondría una reducción de los costes de producción de estos glicoles haciéndolos muy competitivos. Además se conseguiría valorizar materias primas destinadas a otros fines o consideradas como residuos sin utilidad.

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

- Identificar **catalizadores sólidos con elevado rendimiento en la hidrogenolisis de sorbitol a glicoles**. El sorbitol es un derivado comercial que se obtiene por reducción selectiva de la glucosa, la cual a su vez se deriva de la hidrólisis de la celulosa.

- Desarrollar catalizadores sólidos **estables en la hidrogenolisis de sorbitol a glicoles**.

- Identificar **catalizadores sólidos activos y selectivos** así como condiciones de reacción apropiadas en la **transformación directa** (en una sola etapa) **de celulosa a glicoles**.

- Desarrollar **catalizadores sólidos estables** en la obtención de glicoles mediante transformación directa de celulosa.

- Desarrollar **catalizadores sólidos eficientes y estables** para la **conversión de biomasa real en glicoles**. Para este propósito la biomasa se debería utilizar sin tratar, pero si es necesario para alcanzar elevados rendimientos, se debe desarrollar un proceso simple y competitivo de extracción de azúcares de la lignocelulosa.

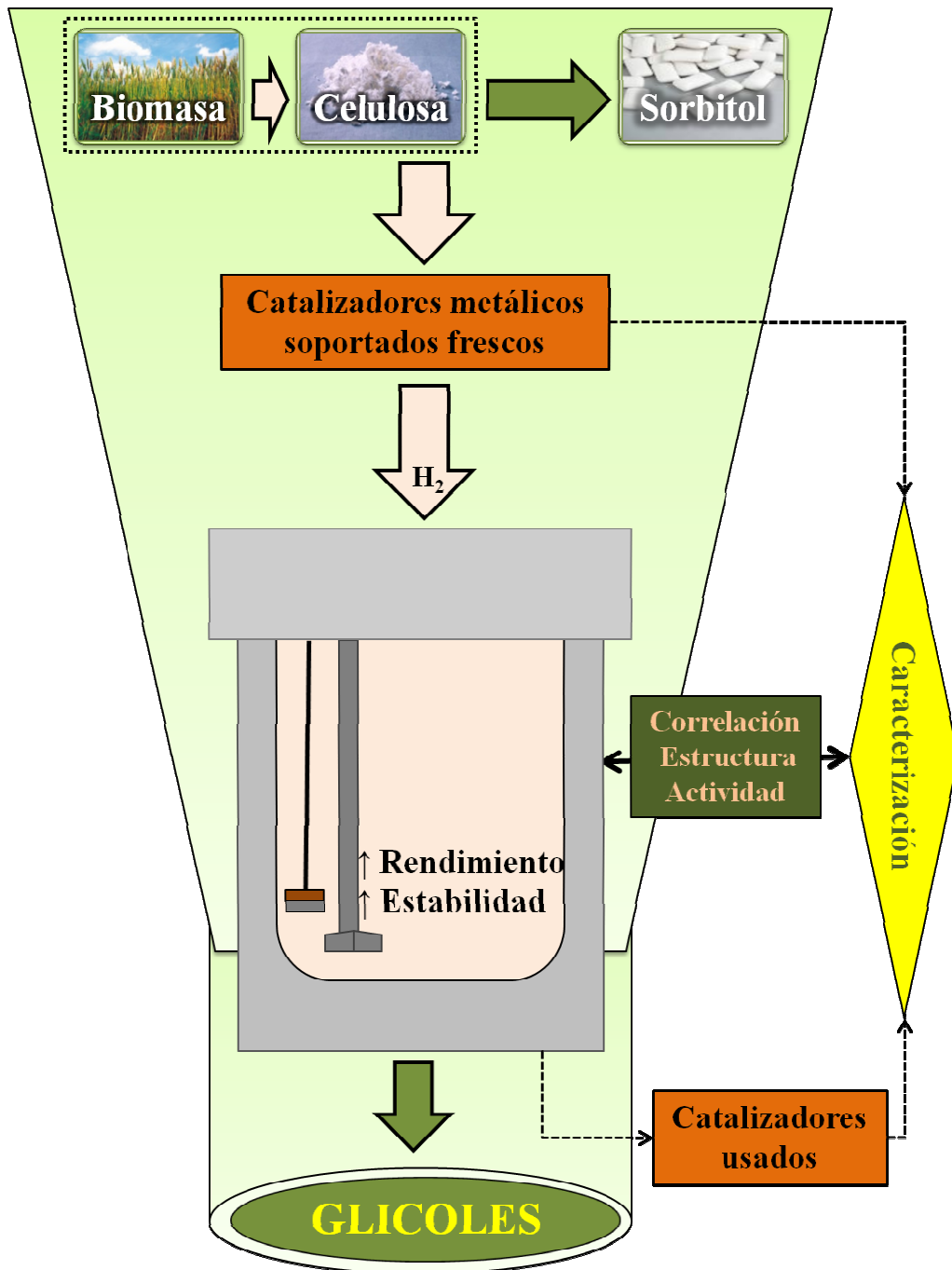


Figura 2.1. Esquema de la metodología utilizada para alcanzar los objetivos propuestos.

Un esquema de la **metodología experimental** seguida para alcanzar los objetivos propuestos en esta memoria se presenta en la Figura 2.1. Las actividades realizadas para los distintos sistemas catalíticos estudiados en esta memoria en general se pueden estructurar de la siguiente manera:

1. **Preparación y activación** de los diferentes catalizadores, seleccionando los reactivos de partida, la metodología de preparación y las condiciones de activación más apropiadas.

2. Estudio del **comportamiento catalítico** (conversión, selectividad y rendimiento) de los catalizadores activados, eligiendo cuidadosamente las condiciones de reacción más adecuadas para llevar a cabo estos ensayos.

3. **Caracterización de los catalizadores frescos** mediante diferentes técnicas con objeto de correlacionar sus propiedades fisicoquímicas con las propiedades catalíticas mostradas por los mismos.

4. Estudio de la **estabilidad** de los catalizadores más activos en los distintos procesos realizando varios ensayos consecutivos con dichos catalizadores. Si no se observa desactivación se puede decir que, en principio, el catalizador es estable. Pero especial atención requiere en estas reacciones en fase líquida la posible **lixiviación de las especies activas** en el medio de reacción y por tanto su contribución homogénea. En cualquier caso es necesario proceder con la **caracterización de los catalizadores usados** y comparar dicha información con la de los catalizadores frescos, de forma que se intenten identificar las posibles causas de desactivación.

Capítulo 3

Materiales y técnicas experimentales

3.1. Reactivos comerciales empleados	75
3.2. Actividad Catalítica	78
3.2.1. <i>Equipo de activación de los catalizadores</i>	78
3.2.2. <i>Equipo y condiciones de reacción</i>	80
3.2.3. <i>Análisis de los productos de reacción por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)</i>	84
3.2.4. <i>Determinación del balance de carbono mediante un analizador de Carbono Orgánico Total (TOC)</i>	87
3.3. Técnicas de caracterización	88
3.3.1. <i>Análisis Químico</i>	90
3.3.1.1. <i>Análisis del contenido de C, H, N</i>	90
3.3.1.2. <i>Análisis Químico por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)</i>	90
3.3.2. <i>Caracterización Estructural</i>	92
3.3.2.1. <i>Difracción de rayos X (XRD)</i>	94
3.3.2.2. <i>Análisis de los gases desprendidos por espectrometría de masas (EGA-MS)</i>	94
3.3.2.3. <i>Reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂)</i>	96
3.3.3. <i>Caracterización Textural y Morfológica</i>	98
3.3.3.1. <i>Isotermas de adsorción-desorción de N₂</i>	98
3.3.3.2. <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía de rayos X de energía dispersa (EDXS)</i>	100
3.3.4. <i>Caracterización Superficial</i>	101
3.3.4.1. <i>Quimisorción de H₂</i>	101
3.3.4.2. <i>Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)</i>	106
3.3.4.3. <i>Desorción a temperatura programada de NH₃ (TPD-NH₃)</i>	109
3.4. Bibliografía	111

El presente capítulo ha sido estructurado en tres apartados generales que corresponden a: (i) la relación de **reactivos comerciales** que se han utilizado en esta Tesis Doctoral. Por otro lado, se ha decidido no incluir en este capítulo los catalizadores y el método empleado para su preparación, ya que parece más idónea su inclusión en los correspondientes capítulos para facilitar su seguimiento. La (ii) descripción detallada del **equipo de reacción**, donde se especifica el **procedimiento y las condiciones de reacción** seguidas para estudiar el comportamiento catalítico, así como el **análisis de los productos de reacción** en la hidrogenolisis de sorbitol y en la conversión directa de celulosa y biomasa lignocelulósica para producir glicoles. Finalmente, (iii) se enumeran las **técnicas de caracterización** utilizadas, mencionando el propósito de su empleo y a que muestras se han aplicado, así como un breve comentario sobre su fundamento teórico, cuando se considere oportuno, dando una descripción detallada del procedimiento y de las condiciones experimentales seguidas para obtener los resultados. Se ha considerado oportuno, desde un punto de vista didáctico, agruparlas en función de la información que proporcionan. Así, el objetivo de la inclusión de este capítulo no es otro que aportar la información necesaria y suficiente que permita la reproducción experimental de los resultados descritos en la presente memoria en cualquier otro laboratorio.

3.1. Reactivos comerciales empleados

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

- **Reactivos Sólidos:**

- $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ (Alfa-Aesar, 31,3 wt. % Ru).
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, Crystalline).
- $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 98,0 %).

- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Sigma Aldrich, $\geq 99,995$ %).
- $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99,99 %).
- $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99,99 %).
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, BioUltra, $\geq 99,0$ %).
- $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NbO}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, Powder).
- $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (Sigma Aldrich, puriss. p.a., Anhydrous).
- Al_2O_3 (Alfa-Aesar, catalyst support, high surface area).
- SiO_2 (Sigma Aldrich, 99,8 %).
- TiO_2 (Degussa P25, 80,0 % Anatasa).
- ZrO_2 (Sigma Aldrich, nanopowder).
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Sigma Aldrich, ACS reagent, $\geq 95,0$ %).
- KOH (Sigma Aldrich, 90,0 %).
- NaCl (Sigma Aldrich, 98,0 %).
- D-sorbitol (Sigma Aldrich, BioUltra, $\geq 99,5$ %).
- Dianhidro-D-glucitol (Sigma Aldrich, 98,0 %).
- Xilitol (Sigma Aldrich, $\geq 99,0$ %).
- Ribitol (Sigma Aldrich, $\geq 99,0$ %).
- DHA (Sigma Aldrich, pharmaceutical standard).
- Celulosa (Sigma Aldrich, Microcrystalline, Powder).

- D-(+)-Celobiosa (Sigma Aldrich, $\geq 99,0$ %).
- D-Glucosa (Sigma Aldrich, $\geq 99,5$ % (CG)).
- Rutenio 5% en alúmina (Sigma Aldrich, 5 % Ru).

- **Reactivos Líquidos:**
 - 1,2-propanodiol (Sigma Aldrich, puriss. p.a., ACS reagent, $> 99,5$ % (CG)).
 - 1,3-propanodiol (Fluka, puriss. p.a., $> 99,0$ % (CG)).
 - Etilenglicol (Fluka, puriss. p.a., $> 99,5$ % (CG)).
 - Glicerol (Sigma Aldrich, reagent plus, $> 99,0$ %).
 - Acetol (Sigma Aldrich, technical grade, 90,0 %).
 - Metanol (Sigma Aldrich, puriss. p.a., ACS reagent, $> 99,8$ % (CG)).
 - Etanol (Sigma Aldrich, ACS reagent, $> 99,5$ %).
 - γ -valerolactona (Sigma Aldrich, reagent plus, $> 99,0$ %).
 - 2,2,4-trimetilpentano (Sigma Aldrich, Anhydrous, $> 99,8$ %).
 - Meso-eritritol (Sigma Aldrich, $\geq 99,0$ %).
 - H_2SO_4 (Panreac, 96,0 %).

- **Gases** (todos los gases han sido suministrados por la casa *Air Liquid*, la pureza se cita en porcentaje en volumen):
 - O_2 (N-40), 99,99 %.
 - H_2 (N-50), 99,999 %.

- N₂ (N-45), 99,995 %.
- He (N-50), 99,999 %.
- Ar (N-50), 99,999 %.
- NH₃/He (N-38), 4,98 % NH₃ en He.
- H₂/He/Ar (N-38), 0,32 % H₂.

3.2. Actividad Catalítica

En este apartado se ha incluido la descripción del equipo de activación de los precursores catalíticos para obtener los catalizadores activados, el reactor catalítico y las condiciones de reacción empleadas para evaluar la conversión, selectividad, rendimiento y estabilidad de los diferentes catalizadores, y además se detallan los sistemas para el análisis de los productos de reacción obtenidos, tanto en la hidrogenólisis del sorbitol como en la conversión directa de celulosa y biomasa lignocelulósica.

3.2.1. Equipo de activación de los catalizadores

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

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

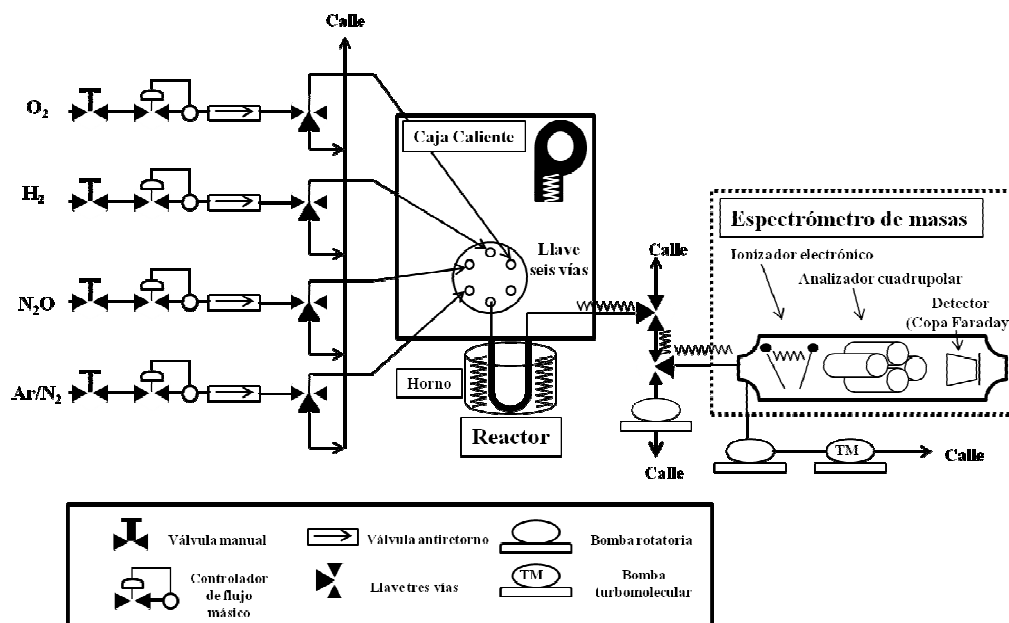


Figura 3.1. Esquema del equipo de activación conectado a un espectrómetro de masas.

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

3.2.2. Equipo y condiciones de reacción

Las reacciones tanto de hidrogenolisis de sorbitol como de conversión directa de celulosa o biomasa lignocelulósica para obtener 1,2-PG, 1,3-PG y EG, fueron llevadas a cabo en un **reactor Parr Autoclave** de acero inoxidable de 100 mL de volumen tal y como se describe en la Figura 3.2. El reactor está equipado con un controlador de presión, un agitador mecánico, un tubo buzo para toma de muestras, la entrada-salida de gases, un controlador de temperatura con un termopar tipo K y una manta calefactora. Los productos líquidos fueron extraídos directamente del medio de reacción utilizando la toma de muestras que contiene un filtro adaptado con un tamaño de poro de 2 μm (*Upchurch Scientific*).

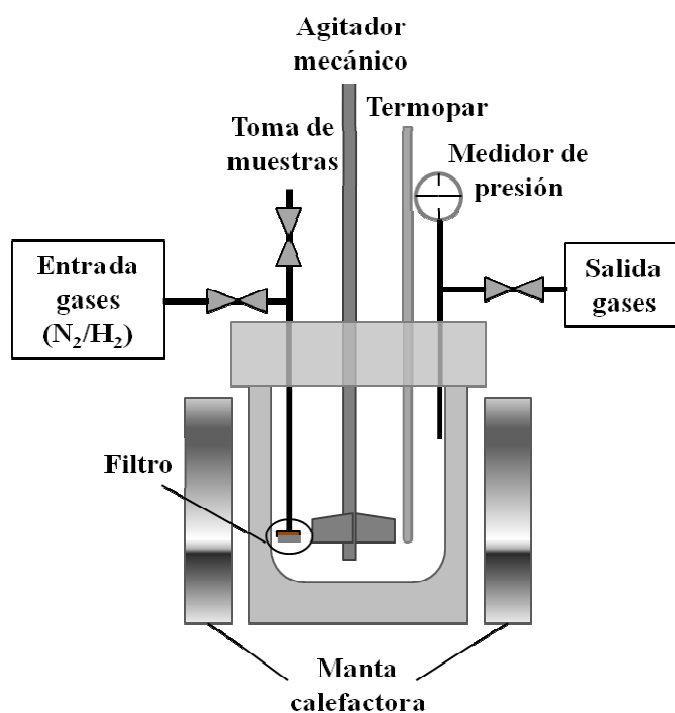


Figura 3.2. Esquema del reactor Parr empleado para las medidas de actividad catalítica.

En cuanto a las **condiciones de reacción**, en un experimento típico de **hidrogenolisis de sorbitol** se alimentan al reactor 30 g de una disolución acuosa de

sorbitol (6 g de sorbitol y 24 g de agua desionizada; 20 wt. % de sorbitol) y sobre ésta se añaden 0,3 g de catalizador activado (5 wt. % respecto al sorbitol). El reactor se sella y se purga tres veces con nitrógeno. La mezcla se calienta con una rampa de temperatura de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta la temperatura de reacción (493 K) y se agita mecánicamente con una velocidad de 100 rpm. Durante el proceso de calentamiento cuando se alcanzan 393 K, el sistema se presuriza con 4.0 MPa de hidrógeno. La presión autógena del reactor a esta temperatura fue de unos 0.8-1.0 MPa alcanzando una presión final de trabajo de 4.8-5.0 MPa que se mantuvo constante durante el transcurso de la reacción gracias al controlador de presión del sistema. El tiempo de reacción fue de 4 h en todos los casos, la agitación aplicada una vez alcanzada la presión y temperatura de trabajo fue de 500 rpm y se midió el valor de pH al inicio y al final de cada reacción.

El procedimiento experimental para la **reacción de conversión directa de celulosa** fue el mismo que se detalla anteriormente para la hidrogenolisis de sorbitol, sin embargo las condiciones de operación utilizadas fueron diferentes. En este caso se alimentan al reactor 30.5 g de una disolución acuosa de celulosa la cual no se somete a ningún tratamiento físico previo (0.5 g de celulosa y 30 g de agua desionizada; 1.64 wt. % de celulosa) y sobre ésta se añaden 0,1 g de catalizador activado (20 wt. % respecto a la celulosa). Del mismo modo se sella el reactor y se purga con nitrógeno. Se comienza a calentar con una rampa de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ agitando a 200 rpm. Cuando la temperatura es de 373 K se introducen al reactor 5.0 MPa de H_2 , presión que se mantiene constante gracias al controlador de presión durante toda la reacción. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo (518 K), se aumentan las revoluciones del agitador a 700 rpm y se mantienen durante las 2 h de reacción. El pH del medio de reacción se mide tanto al inicio como al final para cada uno de los experimentos realizados.

Se pueden distinguir dos procedimientos para la **reacción de biomasa lignocelulósica**:

✓ Las reacciones llevadas a cabo **sin pretratamiento** previo de la biomasa se realizaron en el mismo equipo Parr Autoclave y con la misma metodología y

condiciones de operación que en el caso de las reacciones de conversión directa de celulosa. Para ello se carga en el reactor una disolución acuosa constituida por 0.5 g de biomasa secada previamente en estufa durante la noche a 383 K y 30 ml de agua desionizada (1.64 wt. % de biomasa) junto con 0.1 g de catalizador activado previamente (20 wt. % respecto a la biomasa). A continuación se comienza a calentar agitando a 200 rpm y cuando la temperatura es de 373 K se introducen en el reactor 5.0 MPa de presión de H₂. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo (518 K) se aumentan las revoluciones hasta 700 rpm, se fija la presión con el controlador de presión considerando la presión total a la temperatura de reacción (autógena e hidrógeno) en unos 6.5 - 7.0 MPa de H₂ (dependiendo de cada reacción) y se mantiene en esas condiciones durante las 4 h de reacción. Igualmente se mide el pH inicial y final del medio de reacción.

✓ Por otro lado, los experimentos realizados con **biomasa previamente tratada** se realizan siguiendo el mismo procedimiento y en las mismas condiciones de operación que se describen anteriormente. La única diferencia es el *pretratamiento de deslignificación* al que se somete la biomasa antes de ser introducida en el reactor. Para la realización de dichos experimentos se utiliza un dispositivo como el mostrado en la Figura 3.3. Para llevar a cabo dichos experimentos se introducen en el matraz de fondo redondo 0.5 g de biomasa real previamente secada a 383 K junto con 50 ml de una disolución acuosa al 100 wt. % de agua o de GVL (Sigma-Aldrich, Reagent Plus 99 %) en agua al 80 wt. % o al 90 wt. % dependiendo de cada experimento (ver Tabla 7.4 del Capítulo 7). Además se introduce en el matraz una concentración 5 mM de H₂SO₄ (Panreac, 96 %). Se realiza el montaje descrito en la Figura 3.3 y se mantiene el contenido del matraz durante 12 h a 453 K y a 850 rpm. Se emplea el baño termostatzado para suministrar el agua de refrigeración que recorre el serpentín y que permite la condensación tanto del agua como de la GVL (punto de ebullición 480 K).

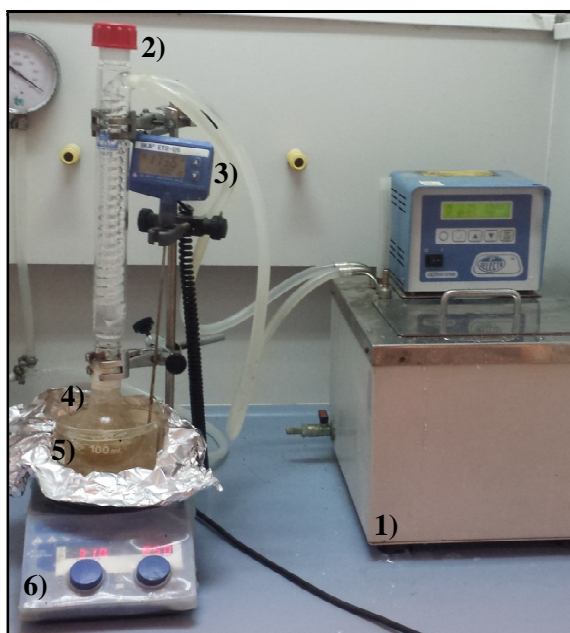


Figura 3.3. Equipo de pretratamiento de la biomasa real. 1) Baño termostático para el H₂O de refrigeración, 2) Serpentín de condensación, 3) Controlador de temperatura, 4) Matraz de fondo redondo, 5) Baño con silicona, 6) Placa calefactora y agitadora.

Tras dicho tratamiento se separa por filtración la biomasa sólida del líquido tratado. El sólido se lava con agua y se seca a 383 K antes de ser introducido en el reactor. Si el tratamiento se realizó con agua únicamente, se neutraliza el líquido tratado añadiendo Ca(OH)₂ (Sigma-Aldrich, ACS Reagent) bajo agitación para pasar de un pH inicial de 1 a un pH final de 7. Una vez neutralizado, se filtra nuevamente para retirar el CaSO₄ que ha precipitado y se introduce en el reactor junto con la biomasa sólida tratada para llevar a cabo la reacción. Si la biomasa se trata con disoluciones acuosas de GVL, el procedimiento es el mismo, se trata dicha biomasa durante 12 h a 453K y 850 rpm. Según se recoge en bibliografía, al tratar la biomasa con GVL se deslignifica la misma consiguiendo que los carbohidratos presentes queden en la fase acuosa y la lignina en la fase orgánica [1]. Por ello, es necesario realizar una extracción para separar ambas fases. El líquido tratado se mezcla con 20 ml de una disolución acuosa al 12 wt. % de NaCl (Sigma-Aldrich, 98 %). Dicha mezcla se introduce

nuevamente en el dispositivo descrito en la Figura 3.3 y se mantiene durante 2 h a 390 K y 800 rpm. Tras ese tiempo se observan dos fases claramente diferenciadas, una acuosa más densa que queda en el fondo del matraz y una más ligera y coloreada que queda en la parte superior que es la fase orgánica. Ambas fases se separan de forma sencilla por centrifugación y la fase acuosa se neutraliza con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ filtrando finalmente el CaSO_4 que precipita. La fase acuosa recuperada se mezcla con el sólido tratado y se introducen en el reactor para llevar a cabo la reacción de producción de glicoles. Un esquema detallado del procedimiento ex-situ realizado a la lignocelulosa se recoge en la Figura 7.7 del Capítulo 7.

3.2.3. Análisis de los productos de reacción por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Los productos líquidos obtenidos tras estas reacciones fueron analizados mediante el empleo de un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (Agilent Technologies 1200 Series) equipado con una columna capilar Rezex RHM-Monossaccharide H^+ (8 %) (300 x 7,80 mm) con detectores de índice de refracción (RID) y ultravioleta (DAD). Cada muestra de reacción se filtró mediante una jeringa acoplada a un filtro con diámetro de poro 0.22 μm de Millipore. Se incorporan al vial de análisis unos 0.7-0.8 g de muestra de reacción ya filtrada y 0.003-0.005 g de celobiosa (Sigma-Aldrich) empleada como estándar interno. Se inyectan al cromatógrafo 0,5 μl de muestra y el análisis se realiza con un flujo de 0.45ml/min con H_2SO_4 (0.005 M) como fase móvil a 313 K durante 40 min. Los principales productos detectados fueron 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, etilenglicol y sorbitol. Además de éstos, se identificaron otros en menor cantidad como glucosa, otros alcoholes azucarados (xilitol, ribitol, eritritol), glicerol, DHA, acetol, sorbitan y etanol. Para determinar el factor de respuesta de los diferentes compuestos de interés analizados se realizó un calibrado previo con diferentes disoluciones preparadas con concentraciones conocidas de los mismos. De este modo es posible calcular la conversión, la selectividad y el rendimiento hacia los productos de interés. En la reacción de **hidrogenolisis del sorbitol**, la conversión se define como la relación entre los moles consumidos de sorbitol y el número de moles de sorbitol cargados inicialmente. Mientras que la selectividad a productos es la

relación entre los moles de producto obtenido y los moles consumidos de sorbitol considerando la estequiometría hacia dicho producto. El rendimiento a un producto fue definido como la relación entre el número de moles obtenidos de ese producto y el número de moles de sorbitol al inicio de reacción considerando igualmente la estequiometría.

$$\text{Conversión de sorbitol}(\%) = \frac{\text{moles de sorbitol convertidos}}{\text{moles de sorbitol iniciales}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.1})$$

$$\text{Selectividad A} (\%) = \frac{\text{moles de producto A obtenidos}}{(\text{moles de sorbitol convertidos}) \cdot (\text{Estequiometría})} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.2})$$

$$\text{Rendimiento A} (\%) = \frac{\text{moles de producto A obtenidos}}{(\text{moles de sorbitol iniciales}) \cdot (\text{Estequiometría})} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.3})$$

En las **reacciones de conversión directa de celulosa** a glicoles, la conversión se determina mediante la pérdida de peso entre el sólido alimentado inicialmente al reactor (celulosa o biomasa real) y el que queda sin reaccionar y se recupera después de reacción, dividido por el peso inicial. En cuanto al cálculo del rendimiento de los productos en la *reacción con celulosa*, se realiza mediante la determinación del contenido de carbono de la misma por análisis elemental aplicando la siguiente ecuación:

$$Y_A (\%) = \frac{m_{cA}}{Y_C \cdot m_{\text{celulose}_i}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Donde Y_A es el rendimiento obtenido para el producto A, m_{cA} es la masa de carbono presente en el producto A, Y_C es el contenido de carbono de la celulosa determinado por análisis elemental ($Y_C = 0.424$ en nuestro caso) y m_{celulose_i} es la cantidad de celulosa inicialmente cargado en el reactor.

En el caso de la **lignocelulosa** al conocer su composición (ver Tabla 7.3), es posible determinar la cantidad total de moles de azúcares de 5 y 6 átomos de carbono que contienen cada una de ellas y con ellos calcular el número total de moles de carbono ($\text{moles } C_{\text{Biomasa}}$) en dichos azúcares (los pertenecientes a la lignina no se consideran) que serán los susceptibles de ser convertidos en glicoles. Mediante el

análisis cromatográfico se determinan los moles de cada producto obtenido tras reacción y se calcula el número de moles de carbono presentes en cada uno de ellos (*moles C_A*). Con estos datos y mediante el empleo de la siguiente ecuación se determina en base carbono el rendimiento a cada producto:

$$Y_A (\%) = \frac{\text{moles } C_A}{\text{moles } C_{\text{Biomasa}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.5})$$

donde Y_A es el rendimiento obtenido para el producto A, $\text{moles } C_A$ son los moles de C presentes en el producto A y determinados por HPLC y $\text{moles } C_{\text{Biomasa}}$ son los moles de C presentes en la biomasa de partida susceptibles de convertirse en glicoles.

A modo de ejemplo en la Figura 3.4. y en la Figura 3.5 se muestran dos cromatogramas de una disolución modelo de productos de la reacción de hidrogenolisis de sorbitol y de la reacción de conversión directa de celulosa o lignocelulosa respectivamente. Además de los productos de interés (1,2-PG, 1,3-PG y EG) se han incluido otros posibles subproductos (glucosa, xilitol, eritritol, glicerol, DHA, acetol, EtOH, etc) que podrían formarse en el medio de reacción.

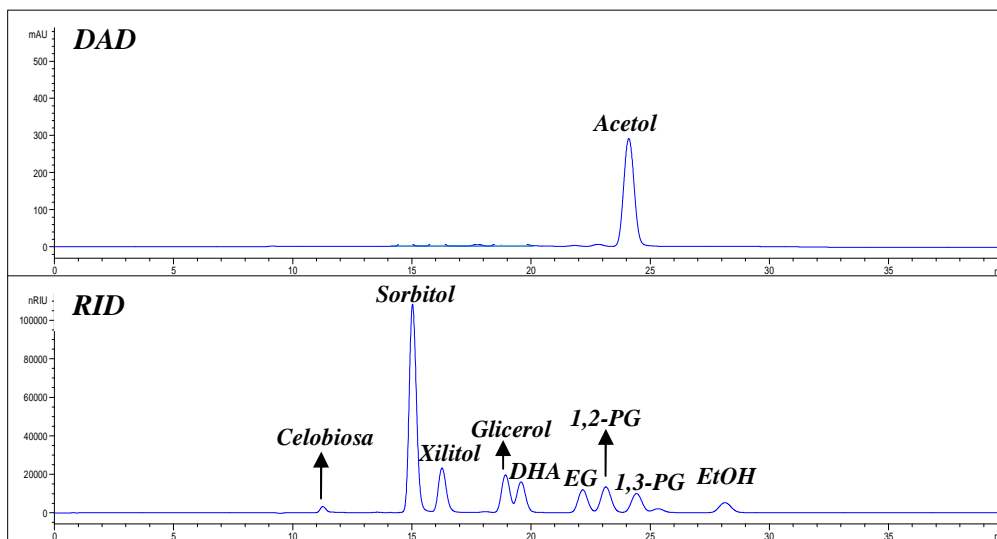


Figura 3.4. Cromatograma modelo de una muestra de reacción de hidrogenolisis de sorbitol.

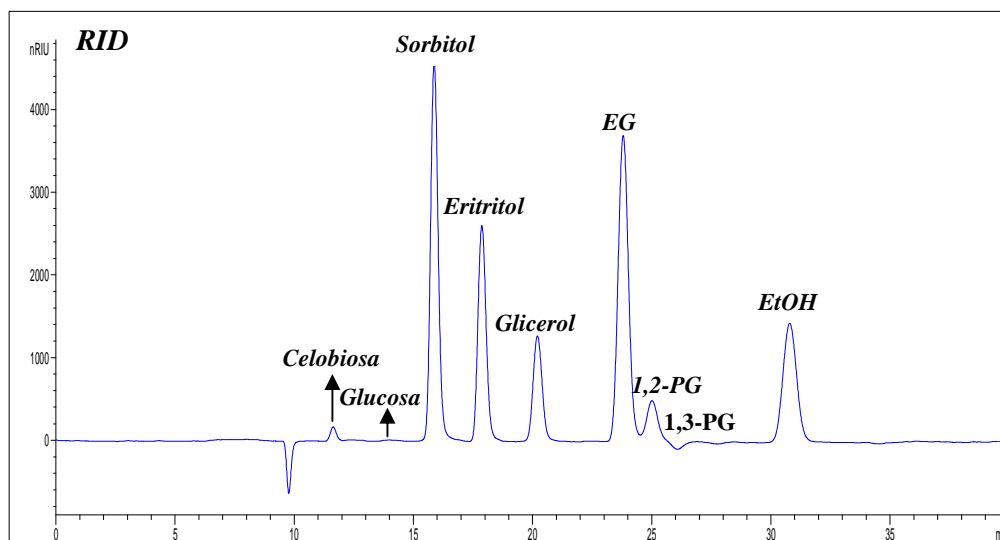


Figura 3.5. Cromatograma modelo de una muestra de reacción de conversión directa de celulosa o lignocelulosa real.

3.2.4. Determinación del balance de carbono mediante un analizador de Carbono Orgánico Total (TOC)

Se determinó el balance de carbono para cada una de las reacciones de hidrogenólisis de sorbitol llevadas a cabo, comparando el balance obtenido en la fase líquida de reacción determinado por HPLC con el balance de carbono orgánico total determinado mediante el analizador TOC. La concentración de carbono orgánico total en disolución fue determinada mediante un Analizador de Carbono Orgánico Total TOC- V_{SCH} de Shimadzu que mide la concentración de Carbono Total (CT), Carbono Inorgánico (CI) y Carbono Orgánico Total (TOC) por diferencia de los dos anteriores. Para ello se determinó (i) el CT oxidando la muestra a analizar con aire a 953 K en un reactor de cuarzo en presencia de un catalizador de Pt/Al_2O_3 . El CO_2 formado en el proceso es cuantificado por un analizador IR; y para cuantificar (ii) el CI se inyecta una nueva alícuota de muestra en un depósito en el cual, por acidificación con ácido fosfórico al 25 %, todos los carbonatos y bicarbonatos disueltos se desprenden en forma de CO_2 , cuya concentración es cuantificada en el detector IR.

Para la realización de estos análisis, se filtraron las muestras con una columna Captiva™ de Varian con un diámetro de poro de 0.45 μm . Se diluyeron las muestras preparando disoluciones de 1ml en 100 ml de agua destilada. Una vez preparadas, se inyectan 14 ml en el analizador y comienza el análisis cuya duración es de 15 min.

3.3. Técnicas de caracterización

En este apartado se describen las técnicas de caracterización que se han utilizado en esta memoria y que han servido para caracterizar los catalizadores empleados. En primer lugar, se explica la importancia de la técnica aplicada y la información que proporciona, haciendo a continuación una breve descripción del fundamento teórico. Se describe el equipo y el procedimiento experimental seguido para la obtención de los datos, incluyendo el pretratamiento realizado si procede. También se indicará a que muestras se han aplicado cada una de las técnicas en la presente memoria. En la Tabla 3.1 se recoge un resumen de las técnicas utilizadas incluyendo la información que proporciona cada una de ellas. Para hacerlo más didáctico se han agrupado por el tipo de información que facilita cada técnica: análisis químico, estructural, textural y morfológico y superficial.

Tabla 3.1. Técnicas de caracterización fisicoquímicas empleadas.

Tipo de Caracterización	Técnica de Caracterización	Información Proporcionada
Análisis químico	Análisis del contenido de C, H, N	Análisis químico elemental para C, H, N.
	Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)	Análisis químico
Estructural	Difracción de Rayos X (XRD)	Fases cristalinas y tamaño medio de partículas.
	Análisis de los gases desprendidos por espectrometría de masas (EGA-MS)	Gases desprendidos y temperatura de descomposición de los precursores catalíticos.
	Reducción a temperatura programada con H ₂ (TPR-H ₂)	Temperatura de reducción de los óxidos metálicos.
Textural y Morfológica	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	Área superficial y textura porosa.
	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa (EDXS)	Tamaño y forma de partículas. Composición de la muestra.
Superficial	Quimisorción de H ₂	Área superficial metálica, dispersión y tamaño de partícula.
	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	Análisis químico superficial, dispersión y estado de oxidación.
	Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH ₃)	Tipos, fortaleza y densidad superficial de centros ácidos.

3.3.1. Análisis Químico

En esta memoria se han empleado dos técnicas analíticas cuya selección se ha fundamentado en sus peculiaridades y sensibilidad, teniendo en cuenta los elementos a analizar, composición y estado de agregación (sólido y líquido) de la muestra.

3.3.1.1. Análisis del contenido de C, H, N

Esta técnica permite determinar el contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno de una gran variedad de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, independientemente de su estado de agregación (sólidos, líquidos). En esta memoria se ha llevado a cabo el análisis del contenido en C de la celulosa utilizada como reactivo de partida para la reacción de conversión directa a glicoles con el objetivo de determinar el rendimiento a productos en base carbono tal y como se detalla en el apartado 3.2.3.

Esta técnica se basa en la oxidación total de la muestra por combustión instantánea y completa que la transforma en productos de combustión (CO_2 , H_2O y N_2) que mediante un gas portador (He) son arrastrados hasta unos detectores específicos e individuales de CO_2 y H_2O . Posteriormente, estos gases son evacuados para poder medir el N_2 por conductividad térmica diferencial [2]. Las muestras sólidas fueron analizadas en un analizador elemental LECO CHNS-932, que dispone de una autobalanza AD-4 Perkin-Elmer (resolución de 0,1 μg y rango de pesada hasta 1000 mg) y una microbalanza MX5 Mettler Toledo (resolución de 0,1 μg y rango de pesada hasta 5,1 g). Para preparar la muestra se molió exhaustivamente en un mortero de ágata con objeto de homogeneizarla y se tomó 1 mg para su análisis.

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

La Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total es una técnica microanalítica que permite el análisis de aleaciones, catalizadores, cerámicas y nuevos materiales, siendo capaz de analizar cualitativa y cuantitativamente elementos comprendidos entre el Si ($Z=14$) y el U ($Z=92$) [3], tanto a niveles mayoritarios como de elementos traza

(ppb). Esta técnica se ha aplicado a los precursores de los catalizadores basados en Ru sintetizados para la reacción de hidrogenolisis de sorbitol para averiguar la composición másica de sus elementos constituyentes y a partir de estos datos calcular las relaciones atómicas. También se han analizado los líquidos obtenidos tras reacción y reutilización de los catalizadores NiRuCa-HT y NiWSi-800-873 en la hidrogenolisis de sorbitol y conversión de celulosa respectivamente para determinar si ha tenido lugar la lixiviación de sus elementos constituyentes siendo esta la causa de la desactivación de los mismos.

En cuanto al **aspecto teórico**, esta técnica se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generados después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. Los rayos X pueden provocar la expulsión de electrones internos en los átomos que han absorbido la radiación. Al caer electrones externos en los huecos creados se produce una radiación X de fluorescencia, de longitud de onda mayor que la incidente, que es característica de los átomos que la producen. Asimismo, la intensidad de esa emisión de fluorescencia depende directamente de la concentración del átomo en la muestra. Esta emisión de fotones se adquiere con un detector de Si (Li) de alta resolución. El tiempo característico de este proceso es de 10^{-8} segundos. El resultado de la excitación y relajación de los átomos presentes en un sólido se refleja en un espectro de dispersión de energía. En dicho espectro aparecen simultáneamente todas las transiciones asociadas a los elementos químicos presentes en la muestra. Si se analiza la posición de los máximos de intensidad se identifican los elementos constitutivos del material (análisis cualitativo), mientras que si se deconvoluciona e integra cada uno de los perfiles elementales se obtienen las proporciones másicas de los elementos presentes (análisis semicuantitativo). Además, añadiendo un elemento patrón de concentración conocida se obtiene la cuantificación absoluta de dichos elementos (análisis cuantitativo). Como ya se ha indicado, esta técnica posee un rango dinámico de $1:10^5$, es decir, en aquellas muestras en las que la concentración del elemento mayoritario no se encuentre en una proporción superior a 10^5 veces el elemento minoritario, no será posible analizar simultáneamente ambos elementos.

Los análisis de TXRF se llevaron a cabo en un espectrómetro Atomika 8030C (Cameca Germany) equipado con una fuente de rayos-X con ánodos de Mo y W, detector de Si (Li) con un área activa de 80 mm² y una resolución de 157 eV a 5.9 KeV (Mn K α). El equipo dispone de un sistema de procesamiento electrónico para su posterior tratamiento informático. En cuanto al **procedimiento experimental**, se tomaron 10 mg de muestra sólida y se molieron en un mortero de ágata hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a 30 μ m. En el caso de las muestras líquidas se filtraron mediante una jeringa acoplada a un filtro con diámetro de poro 0.22 μ m previo al análisis de las mismas.

3.3.2. Caracterización Estructural

3.3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Una de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Esta técnica se ha aplicado a prácticamente la totalidad de las muestras sintetizadas en esta memoria **con el fin de elucidar la estructura cristalina de los diferentes catalizadores frescos y usados**. También permite calcular el tamaño medio de partícula de las fases cristalinas utilizando la ecuación de Scherrer (ver Ec. 3.6. más adelante). Dicha ecuación se aplicó para conocer el tamaño de partícula de los catalizadores de RuX para ser contrastados con los valores obtenidos mediante otras técnicas de caracterización.

En relación al **fundamento teórico**, la técnica de difracción de rayos X se basa en que gran parte de los sólidos están compuestos por sustancias cristalinas cuyos átomos forman redes tridimensionales periódicas que actúan como rejillas de difracción para rayos incidentes monocromáticos (Figura 3.6).

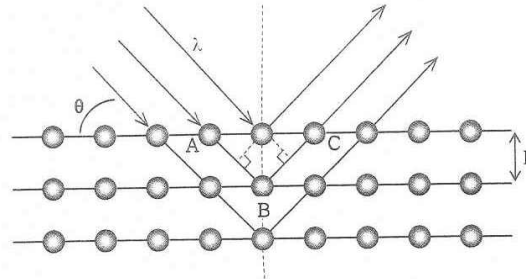


Figura 3.6. Difracción de rayos-X producida por los diferentes planos de un cristal [4].

Para que ocurra el fenómeno de la difracción, la longitud de onda del haz incidente debe ser del orden de la distancia entre átomos. En idénticas condiciones, de acuerdo con la ley de Bragg [5] cada sustancia cristalina da lugar a un difractograma único que se considera como una “huella dactilar” del sólido ordenado. En una mezcla de componentes, cada sustancia producirá su difractograma independientemente de las otras y por lo tanto puede emplearse para la identificación de tales mezclas.

Los catalizadores heterogéneos no suelen consistir en monocristales, sino que contienen fases microcristalinas, por lo que usualmente se analizan por el método convencional de polvo [6]. Esta técnica permite determinar el tamaño de partícula de las fases cristalinas, el cual puede calcularse mediante la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec.3.6})$$

donde K es una constante dependiente de las condiciones (0,89-1,39), λ es la longitud de onda de la radiación empleada, B representa la anchura del pico a la mitad de altura, θ es la posición angular del máximo de la línea de difracción y d es el tamaño medio del cristal.

La interpretación de esta ecuación establece que los picos de difracción muy estrechos se corresponden con partículas grandes y cristalinas, mientras que los picos

ensanchados corresponden a partículas pequeñas o amorfas. El desarrollo de la expresión anterior supone que el único factor que afecta al ensanchamiento de la línea de difracción es el tamaño de cristal. En partículas pequeñas el número de planos paralelos disponibles es insuficiente para conseguir una línea de difracción aguda, por lo que los picos se ensanchan. Sin embargo, existen más factores que contribuyen al ensanchamiento como factores instrumentales (desalineaciones del difractómetro, fuente de rayos X no monocromática, etc.) y factores causados por la no idealidad de los cristales (tensiones y deformaciones cristalinas) [7]. Además, las líneas de difracción pueden sufrir desplazamientos a causa de la formación de disoluciones sólidas en las que el átomo original en la red cristalina se sustituye por otro de diferente tamaño. Esta situación produce cambios en los parámetros de red, en las distancias interplanares d_{hkl} y en la posición angular de los máximos de difracción (θ).

Para la obtención de los diagramas de difracción de rayos-X recogidos en la presente memoria se ha empleado un difractómetro X'Pert Pro PANalitical, equipado con monocromador secundario de grafito que emplea la radiación Cu-K $_{\alpha}$ ($\lambda=0,15418$ nm, valor promedio entre Cu-K $_{\alpha 1}$ y Cu-K $_{\alpha 2}$). Las condiciones de trabajo de la fuente fueron de 40 kV y 40 mA. El **procedimiento experimental** seguido consistió en moler las muestras y depositarlas sobre un portamuestras de acero. Los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 0 y 90°, paso de 0,02° y un tiempo de acumulación de 2 s. El equipo tiene acoplado un sistema informático de tratamiento de diagramas de difracción (X'Pert Highscore Plus). La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). El tamaño promedio de partícula se determinó aplicando la ya mencionada ecuación de Scherrer (Ec. 3.6.).

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

La determinación de los gases desprendidos térmicamente por medio de espectrometría de masas permite conocer la naturaleza de los compuestos volátiles

presentes en los materiales analizados. Esta técnica se emplea para evaluar los procesos de descomposición inducidos térmicamente en los precursores catalíticos.

En relación al **fundamento teórico** en el que se basa esta técnica, consiste en analizar los gases que se desprenden de una muestra en función de la temperatura mediante espectrometría de masas. La técnica no permite identificar compuestos en sí mismos, sino que mide la temperatura a la que una determinada masa se desprende. Cada compuesto tiene un patrón de descomposición que puede utilizarse para relacionarlo con las masas desprendidas. La espectrometría de masas se utiliza para la medida de la masa de los iones y su abundancia en la fase gaseosa. Para poder medir la masa es necesario generar las moléculas en la fase gaseosa (y fragmentos de moléculas y átomos), ionizarlas, separarlas según su masa y detectar el pico del ión. Las tres partes básicas de un espectrómetro de masas son la fuente de ionización, el analizador y el transductor/detector. La ionización se produce bombardeando con electrones de baja energía (70 eV) las moléculas que se desprenden de la muestra. A continuación, los iones pasan a la cámara del espectrómetro, la cual está en condiciones de ultra-alto vacío ($\leq 1,5 \cdot 10^{-5}$ Pa) gracias a la acción conjunta de una bomba rotatoria y otra turbomolecular. En la mayoría de los analizadores de masas se separan iones de acuerdo con la relación masa/carga, mediante un cuadrupolo eléctrico de alta frecuencia, de modo que diferentes tipos de iones llegan al transductor a diferentes tiempos. El cuadrupolo está formado por cuatro electrodos conectados a una fuente variable de corriente continua aplicados a cada pareja, con un desfase de 180° . Esta configuración origina superficies equipotenciales hiperbólicas paralelas al eje del analizador. La pequeña corriente de iones se amplifica mediante el transductor. La señal de salida de la corriente iónica frente al tiempo es transformada en corriente iónica frente a la relación m/z .

El **procedimiento experimental** que se siguió se describe a continuación. Se tomaron 100 mg del precursor catalítico, seleccionando partículas de tamaño comprendidos entre 0.150-0.300 mm y se colocaron en un reactor en forma de U, conectado en línea a un espectrómetro de masas cuadrupolar (BALZER Prisma QMS 200) que se empleó como analizador (software BALZER QuadstarTM 422). Se realizó

el análisis de los gases desprendidos pasando sobre la muestra una corriente de 100 mL.min⁻¹ (20 vol. % O₂/Ar) y calentando a temperatura programada ($\beta = 10$ K.min⁻¹). La señal $m/z = 40$ procedente del Ar se empleó para relativizar las intensidades de los diferentes fragmentos m/z .

El equipo empleado para realizar las medidas se muestra en la Figura 3.1 y cuenta además con un sistema propio de alimentación de gases, llaves de cuatro vías, caja caliente para los gases de entrada y salida y un horno. Este equipamiento permite realizar tratamientos termoquímicos en diferentes atmósferas, tanto isotérmicos como a temperatura programada.

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

La reducción a temperatura programada se ha utilizado para estudiar la reducibilidad de los óxidos metálicos y determinar la temperatura mínima a la que llevar a cabo la reducción de los catalizadores.

Respecto al **fundamento teórico**, esta técnica se basa en la detección de los gases desprendidos en una muestra después de someterla a un proceso térmico de reducción. El reductor más utilizado es H₂ diluido en gas inerte (Ar, N₂, He). Un perfil de TPR muestra el consumo de H₂ en función de la temperatura, junto a la emisión de otros gases generados en el proceso. Los perfiles TPR son sensibles a las distintas variables de operación, entre las que se encuentran la velocidad de calentamiento, la cantidad y el tamaño de grano de la muestra, la temperatura inicial, la concentración de gas reductor o la velocidad de flujo [8]. Por ello es importante encontrar las condiciones óptimas experimentales para poder comparar el grado de reducción de los óxidos metálicos en diferentes muestras [9, 10]. Los parámetros a optimizar serían (i) caudal de gas, (ii) relación gas reductor-inerte, (iii) cantidad de muestra, (iv) tamaño de grano de la misma, (v) geometría del reactor, (vi) control de la temperatura del horno, (vii) sensibilidad y estabilidad de la detección y (viii) desfase entre la posición en la que se mide la temperatura y la de la muestra. Los equipos comerciales están diseñados para

minimizar los efectos instrumentales, mientras que los efectos de las variables de operación requieren de un estudio previo. A continuación se presentan varios criterios para elegir las condiciones experimentales óptimas de los experimentos de *TPR*.

Monti y Baiker [10] estudiaron la influencia de las variables de operación empleadas en los perfiles de reducción. Definieron un parámetro característico para ayudar a seleccionar las condiciones óptimas:

$$K = \frac{S_H}{F \cdot \Phi_{H_2}} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

donde S_H es la cantidad de hidrógeno necesaria para reducir todas las especies reducibles, F es el caudal total de la corriente reductora y Φ_{H_2} es la fracción molar de hidrógeno en el gas portador. El criterio anterior establece que el parámetro K debe estar comprendido entre 55 y 140 segundos para velocidades de calentamiento entre 6 y 18 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Malet y Caballero [9] investigaron también el efecto de las condiciones experimentales en los perfiles de reducción que implican etapas múltiples. Encontraron que la incorrecta selección de las condiciones experimentales da lugar a perfiles distorsionados y con poca resolución entre etapas de reducción. A partir del balance de materia en la muestra, definieron un parámetro P :

$$P = \frac{\beta \cdot S_H}{F \cdot \phi_{H_2}} = \beta \cdot K \quad (\text{Ec. 3.8})$$

donde β es la velocidad de calentamiento y K es el parámetro anteriormente definido de Monti y Baiker. La recomendación de Malet y Caballero establece que el parámetro P debe ajustarse al valor más bajo posible dentro de la sensibilidad experimental y, en cualquier caso, siempre inferior a 20 K.

La selección adecuada de las condiciones experimentales a través de estos parámetros garantiza que la posición de los picos y la resolución de las diferentes etapas de reducción no están afectadas por las condiciones experimentales.

El **procedimiento experimental** consistió en colocar 100 mg de una muestra calcinada previamente, con un tamaño de partícula comprendido entre 0.150-0.300 mm en un reactor en forma de U. Se utilizó el equipo descrito en la Figura 3.1 y descrito en el apartado anterior (3.3.2.2). Se realizó el análisis de los gases desprendidos al hacer pasar sobre la muestra una corriente de 100 mL.min⁻¹ (5 vol. % H₂/Ar) calentando a temperatura programada ($\beta = 5 \text{ K.min}^{-1}$). La señal $m/z = 40$ procedente del Ar se empleó para relativizar las intensidades de los diferentes fragmentos m/z .

3.3.3. Caracterización Textural y Morfológica

3.3.3.1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂

La adsorción de gases es la técnica más empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos porosos, como son los catalizadores. El procedimiento más extendido se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K). En el presente trabajo de investigación, esta técnica se ha empleado para medir el área superficial específica (superficie por unidad de masa del sólido) de los catalizadores activados así como de los soportes utilizados.

En relación al **fundamento teórico** se puede decir que la determinación de dicha isoterma consiste en una representación del volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio. La presión se expresa normalmente como presión relativa (P/P_0), donde P_0 es la presión de saturación del N₂ a 77 K. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación de las leyes de los gases.

La superficie específica se determina por el método conocido como BET (Brunauer, Emmett y Teller) [11]. Éste consiste en calcular el volumen de monocapa del adsorbato. A partir de este valor, la superficie específica BET (S_{BET}) se puede deducir según la ecuación:

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{M \cdot g} \right) \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{Ec. 3.9})$$

donde V_m es el volumen de monocapa, M el volumen molar del adsorbato, g el peso de la muestra de adsorbente empleado, N_A el número de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ moléculas·mol⁻¹) y σ el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa. Para el caso del N₂ líquido, el valor de σ es de 0,162 nm². El valor de V_m se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V_{ads} \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

donde P es la presión parcial del gas que se adsorbe, P_0 la presión de vapor del gas a la temperatura a la que se realiza la adsorción, V_m es el volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa, C es una constante que depende del calor de condensación y adsorción del adsorbato (cuanto mayor sea su valor mayor es la interacción adsorbente-adsorbato) y V_{ads} es el volumen de gas adsorbido a la presión P . La aplicación de este método está limitada a un rango de presiones reducidas donde la ecuación se ajusta bien a los datos experimentales y, por tanto, suministra información útil. En la práctica, la linealidad se mantiene aproximadamente entre $0,05 < P/P_0 < 0,3$, que es donde el modelo BET tiene validez.

Las medidas se realizaron en un equipo automático ASAP 2010/TRISTAR 3000 de Micromeritics (error ≤ 5 %, según la superficie específica y la cantidad de muestra). El **procedimiento experimental** que se siguió para realizar los experimentos consistió en la desgasificación previa de las muestras a 413 K durante 12 h en un sistema de vacío para eliminar la mayor parte de las impurezas retenidas en los poros. Se emplearon las aplicaciones ASAP 2420 y Tristar 3000 para la adquisición y el análisis de los datos.

3.3.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía de rayos X de energía dispersa (EDXS)

Esta técnica permite obtener información topográfica de las superficies a nivel nanométrico, haciendo posible la determinación del tamaño y forma de partículas. También puede proporcionar información sobre la composición del catalizador. En esta memoria esta técnica se aplicó para estudiar la superficie de los catalizadores de **RuX** para determinar el tamaño medio de partícula y la dispersión del rutenio en los mismos.

Sobre los **aspectos teóricos** de esta técnica se puede decir que se fundamenta en la interacción con la materia de un haz monocinético de electrones, acelerado bajo una diferencia de potencial de varios cientos de kilovoltios (200-400 KV) producidos por una fuente emisora termoiónica (filamentos de W o LaB₆) o de emisión de campo (FEG) que es colimado, enfocado y orientado por distintas lentes electromagnéticas para ser proyectado sobre una muestra muy delgada (espesor ~ 0,1-0,5 μm) situada en una columna de alto vacío. Cuando el material es alcanzado por el haz de electrones tienen lugar dos tipos de procesos: (i) elásticos, donde los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía e (ii) inelásticos, donde éstos ceden parte de su energía a los electrones internos del material. El condensado y enfoque del haz por medio de campos electromagnéticos permite focalizar los electrones dispersados para formar una imagen debido a un fenómeno de difracción equivalente al producido por los rayos X.

La imagen que se obtiene por medio de esa técnica puede estar afectada por varios factores. Por un lado está la aberración esférica, la cual es debida a que los electrones que inciden paralelamente al eje óptico, aunque a cierta distancia de éste, son llevados a un foco diferente que los electrones próximos al mismo. Por otro lado se encuentra la aberración cromática, la cual se debe a variaciones de energía del electrón y la corriente de la lente objetivo. Otro factor a tener en cuenta es el astigmatismo producido cuando la lente objetivo no tiene la misma simetría rotacional.

Los catalizadores activados se analizaron en un **microscopio** JEOL modelo JEM-2100 F. Este equipo alcanza un voltaje de aceleración de 300 kV y una resolución máxima de 0,35 nm. Para el análisis de las muestras se realizaron fotografías de imágenes de campo claro y análisis de composición química mediante EDXS. El **procedimiento experimental** que se siguió para la preparación de la muestra consistió en moler una pequeña cantidad de ésta en un mortero de ágata, se dispersó en etanol con ayuda de un baño de ultrasonidos durante 10 minutos y a continuación, se depositó una gota de la suspensión en una rejilla de cobre que tiene su superficie recubierta con una capa de carbón como soporte eléctricamente conductor.

3.3.4. Caracterización Superficial

3.3.4.1. Quimisorción de H_2

La quimisorción selectiva de una molécula sonda es una de las técnicas más usadas en la caracterización de metales soportados. En sistemas catalíticos formados por partículas metálicas depositadas sobre óxidos inorgánicos, es posible conocer de esta forma el área superficial de la fase metálica, así como estimar la dispersión y el tamaño medio de las partículas metálicas.

En cuanto al **fundamento teórico**, el proceso de quimisorción se basa en la formación de un enlace químico entre las moléculas del adsorbato y la superficie metálica expuesta. La molécula sonda seleccionada debe quimisorberse bajo unas condiciones experimentales tales que permitan la formación de una monocapa de gas en la superficie metálica. Además, se debe evitar en lo posible la adsorción física y química en el soporte. La selección de una molécula adecuada y de las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso de quimisorción es un paso de gran importancia. El gas más usado para las medidas de quimisorción es el hidrógeno. Cuando se realiza la adsorción sobre un catalizador metálico soportado, se observa que el hidrógeno puede adsorberse de modo reversible e irreversible [12]. Es decir:

$$HT = H_{irrev} + H_{rev} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

donde HT es el hidrógeno total adsorbido, Hirrev el hidrógeno adsorbido irreversiblemente y Hrev el hidrógeno adsorbido reversiblemente. El hidrógeno irreversible es aquél que está formando un enlace químico con el metal, aunque también puede existir cierta contribución de hidrógeno spillover:

$$H_{irrev} = H_q + H_{sp} \quad (\text{Ec. 3.12})$$

donde Hq es el hidrógeno quimisorbido y Hsp el hidrógeno spillover. En el hidrógeno reversible contribuyen los siguientes componentes:

$$H_{rev} = H_f + H_{ss} + H_h + H_d + H_r \quad (\text{Ec. 3.13})$$

donde Hf es el hidrógeno débilmente adsorbido o fisorbido, Hss el hidrógeno bajo la superficie [13], Hh el hidrógeno en forma de hidruro, Hd el hidrógeno disuelto y Hr el hidrógeno residual [14].

Para el caso del rutenio soportado y en las condiciones habituales de adsorción, se puede considerar que $H_{ss} \approx 0$, $H_h \approx 0$, $H_d \approx 0$ y $H_r \approx 0$, por lo que el hidrógeno reversible es aquél que está fisorbido sobre la superficie metálica y/o soporte. El hidrógeno se quimisorbe principalmente en la función metálica de la superficie. La adsorción física de hidrógeno puede tener lugar tanto sobre las partículas metálicas como sobre la componente no metálica, pero llevando a cabo las medidas a presión y temperatura ambiente, la extensión de la capa físicamente adsorbida puede ser despreciada en algunos casos debido a la pequeña entalpía de adsorción del hidrógeno (menos de 8 kJ/mol). Una vez elegida la molécula adsorbato, la cantidad de gas adsorbido en la monocapa puede determinarse siguiendo una metodología estática o dinámica. La *técnica estática* (también llamada volumétrica) consiste en medir dos isothermas. En una primera medida se determina tanto el hidrógeno reversible como el irreversible, mientras que en la segunda (tras desgasificar en unas condiciones adecuadas) se mide solamente la fracción reversible. A partir de la diferencia de las dos isothermas se puede calcular el volumen de gas adsorbido irreversiblemente [15] tal y como se muestra en la Figura 3.7.

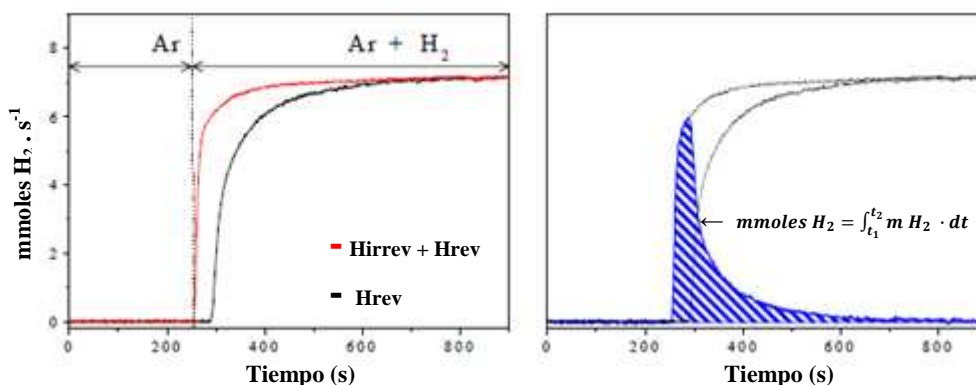


Figura 3.7. Determinación de la adsorción de H₂ mediante la técnica estática.

En el *método dinámico* se pueden distinguir dos variantes: de pulsos y de escalón. El *método dinámico de pulsos* consiste en saturar la superficie del catalizador con sucesivos pulsos de volumen conocido de hidrógeno [16]. La cantidad total (HT) expresada en unidades arbitrarias de hidrógeno adsorbido puede obtenerse a partir de la siguiente expresión:

$$H_T = \left[\sum_{i=1}^p (H_0 - H_i) \right] \quad (\text{Ec. 3.14})$$

donde p es el número de pulsos necesarios para saturar la superficie, H_0 es la cantidad de H₂ inyectada en cada pulso i y H_i es la cantidad de H₂ no adsorbido en cada uno de los mismos.

El método del escalón, también conocido con el nombre de *Cromatografía Frontal Reactiva (RFC)*, consiste en exponer la muestra a una mezcla diluida del gas sonda mediante el cambio de flujo de inerte a dicha mezcla [17]. La curva en forma de escalón obtenida se denomina curva RFC. El retraso producido en el escalón se debe al proceso de adsorción de hidrógeno, y por integración en el tiempo se obtiene el consumo del mismo.

Una vez determinado el H₂ irreversible adsorbido por alguna de estas técnicas, se puede conocer el área metálica superficial (A_m) siempre y cuando no se produzca el

fenómeno de spillover de hidrógeno ($H_{sp} = 0$), ya que en ese caso $H_{irrev} = H_q$. De este modo:

$$A_m = H_q \cdot X_m \cdot n_s^{-1} \quad (\text{Ec. 3.15})$$

donde H_q es el número total de moléculas de H_2 quimisorbidas, X_m la estequiometría de la quimisorción, definida como el número medio de átomos metálicos superficiales asociados con la adsorción de cada molécula de adsorbato y n_s el número de átomos metálicos superficiales por unidad de área.

El número de átomos superficiales por unidad de área (n_s) depende de la estructura superficial. Se suele suponer que la superficie metálica está formada por una misma proporción de los planos de bajo índice (111), (110) y (100). Para el caso del rutenio, $n_s = 1.1001 \cdot 10^{19}$ átomos/m² [18]. La estequiometría de quimisorción (X_m) para el hidrógeno se supone que es 2 puesto que dicha molécula se adsorbe disociativamente sobre los metales, de modo que cada átomo de hidrógeno se adsorbe en un sólo átomo metálico. Esta suposición no es totalmente cierta, en especial para aquellos átomos situados en algunas posiciones de la partícula metálica (esquinas, terrazas, etc.), pero se acepta como correcta.

Es conveniente definir el estado de subdivisión de un metal en términos de la relación entre el número de átomos superficiales y el total de los mismos presentes en la muestra. Así, la dispersión metálica (D) se define como:

$$D = M_E / M_T \quad (\text{Ec. 3.16})$$

donde M_E es el número de átomos metálicos expuestos por unidad de peso de catalizador y M_T el número total de átomos metálicos por unidad de peso del catalizador.

A partir del valor de dispersión (D) es posible conocer el diámetro medio de las partículas metálicas (d_m) [18]. Así, suponiendo partículas esféricas, se obtiene:

$$d_m = \frac{6 \cdot M}{\rho \cdot \sigma \cdot N_A \cdot D} \quad (\text{Ec. 3.17})$$

donde M es el peso atómico del metal ($M_{\text{Ru}} = 101.07 \text{ g/mol}$), ρ la densidad del mismo ($\rho_{\text{Ru}} = 12.3 \text{ g/cm}^3$), σ es la superficie de un átomo metálico ($\sigma_{\text{Ru}} = 0.0909 \text{ nm}^2/\text{át.}$), N_A es el número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ átomos/mol}$) y D la dispersión.

En cuanto al **procedimiento experimental**, los experimentos de quimisorción de H_2 se han realizado siguiendo el método estático en el mismo dispositivo experimental utilizado para los experimentos de EGA-MS y TPR- H_2 realizados en el equipo descrito en la sección 3.2.1 en la Figura 3.1. En un experimento típico la muestra se activa siguiendo el procedimiento de calcinación y reducción aplicado a dicho catalizador y descrito en cada capítulo correspondiente. A continuación se limpia la superficie con una corriente de Ar (50 ml.min^{-1}) y se sube la temperatura hasta 373 K y se mantiene a dicha temperatura durante 1h [19]. A continuación se sustituye el flujo de inerte por otro de una mezcla $\text{H}_2/\text{He}/\text{Ar}$ (50 ml.min^{-1} , 0.32 vol. % H_2) y se mantiene a 373 K. El retraso sufrido por el frente de H_2 se registra en un espectrómetro de masas y dicho retraso se debe a la adsorción (reversible e irreversible) del mismo sobre la muestra estudiada. Una vez que en el espectrómetro de masas se observa que la masa $m/z = 2$ (la correspondiente al H_2) se mantiene estable en el tiempo, se hace pasar por la muestra nuevamente un flujo de 50 ml.min^{-1} de Ar para eliminar el H_2 adsorbido reversiblemente. Por último se vuelve a cambiar el flujo de Ar por una corriente de 50 ml.min^{-1} de la mezcla $\text{H}_2/\text{He}/\text{Ar}$ al 0.32 vol. % H_2 y manteniendo la temperatura a 373 K se registra la segunda curva correspondiente únicamente al H_2 adsorbido reversiblemente sobre el catalizador. La substracción de ambas curvas y la integración en el tiempo del área comprendida entre ambas, proporciona la cantidad total de H_2 adsorbido irreversiblemente en la muestra (ver Figura 3.7.). Una vez cuantificada la cantidad de H_2 quimisorbido, es posible determinar el área metálica, la dispersión y el tamaño de partícula de los catalizadores estudiados, mediante el empleo de las fórmulas anteriormente descritas.

3.3.4.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Esta técnica se emplea para caracterizar la superficie de los diferentes catalizadores, activados y usados. Analizando los espectros XPS obtenidos puede conocerse la composición superficial de la muestra analizada, las relaciones atómicas superficiales, los diferentes estados de oxidación de los elementos presentes en el catalizador objeto de estudio y la proporción relativa entre las distintas especies de un mismo elemento (análisis semicuantitativo). Dada la amplia información que proporciona esta técnica se ha empleado para analizar la mayoría de los catalizadores sintetizados para esta memoria.

En cuanto al **fundamento teórico**, esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico (Figura 3.8). Cuando una muestra se irradia con un haz de rayos X, al poseer éstos una elevada energía, arrancan electrones de los niveles internos de los átomos de la muestra. Aquellos electrones cuya energía de ligadura sea inferior a la energía contenida en los rayos X de excitación serán emitidos con un cierto valor de energía cinética que debe cumplir la ecuación del efecto fotoeléctrico:

$$E_c = h\nu - E_b - \phi \quad (\text{Ec. 3.18})$$

donde E_c es la energía cinética del electrón emitido, $h\nu$ corresponde a la energía de excitación, E_b es la energía de ligadura del electrón excitado y Φ es la función de trabajo del espectrómetro.

En un espectro XPS se representa la intensidad de flujo de electrones emitidos por la muestra en función de su energía cinética o, más frecuentemente, frente a la energía de ligadura de los mismos. Una vez se ha producido la emisión del fotoelectrón, el átomo ionizado debe relajarse. Esta relajación se puede producir por el efecto de relajación *Auger* (Figura 3.8). Este proceso consiste en la pérdida del exceso de energía por la emisión de otro electrón (electrón *Auger*). La energía cinética de dicho electrón corresponde a la diferencia entre la energía liberada durante la relajación del ión excitado [$E_b(K) - E_b(L1)$] y la energía necesaria para extraer el segundo electrón [$E_b(L2)$]. El hecho de no depender de la energía de la fuente de excitación ($h\nu$) sino de

las diferencias de energías de ligadura entre los niveles implicados, permite la discriminación de los picos Auger de los fotoelectrónicos.

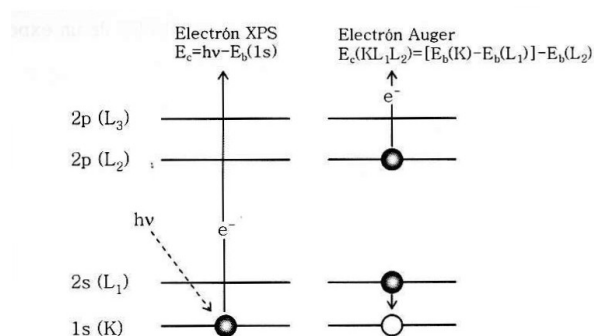


Figura 3.8. Efecto fotoeléctrico y posterior proceso Auger [4].

Aunque un fotón de rayos X puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y de ser finalmente detectados y medidos.

La mayoría de las determinaciones XPS de muestras sólidas generan información útil sólo hasta una profundidad de 2-3 nm desde la superficie del material, aspecto de gran importancia para el estudio superficial de catalizadores.

Las energías de ligadura de los electrones internos se ven afectadas por los electrones de valencia y, consecuentemente, por el entorno químico del átomo. Cuando se cambia la distribución atómica que rodea a un átomo sometido a la excitación, se altera el ambiente de carga local en ese sitio atómico. A su vez, tal cambio se refleja como una variación en la energía de ligadura de todos los electrones de ese átomo en particular. De esta manera, no sólo los electrones de valencia, sino también las energías de ligadura de los electrones internos experimentan un desplazamiento característico. Estos desplazamientos resultan inherentes a las especies químicas implicadas y constituyen la base de la aplicación químico-analítica de la técnica XPS. En el sentido más simple, los desplazamientos de las líneas fotoelectrónicas en los espectros XPS

reflejan el aumento de las energías de ligadura a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Por tanto, la técnica XPS permite identificar las especies presentes en una muestra, su estado de oxidación y su entorno químico. Desde el punto de vista cuantitativo, la intensidad de una línea fotoelectrónica es proporcional no sólo a la sección eficaz fotoelectrónica de un elemento en particular, sino también al número de átomos de ese elemento presentes en la muestra. Teniendo en cuenta el factor de respuesta característico de cada átomo, la señal de XPS se puede utilizar para determinación cuantitativa de especies químicas en superficie.

Un problema específico del análisis de catalizadores no metálicos es el efecto de carga de la muestra como resultado de la emisión continua de electrones en muestras poco conductoras. Así, la muestra se carga positivamente y las energías de ligadura observadas se desplazan a valores más altos. Bajo la hipótesis de que el efecto de carga es homogéneo en toda la muestra, y por tanto que todos los picos XPS deben estar desplazados un mismo valor, el problema se resuelve con el uso de un patrón interno. Es habitual tomar como tal la energía de ligadura de los electrones 1s del carbono ($E_b = 284.6$ eV) procedentes de los hidrocarburos ambientales adsorbidos, aunque también se pueden elegir otras referencias.

El equipo utilizado para analizar los catalizadores activados y usados tras reacción es un **espectrómetro** VG ESCALAB 200R (*VG-Scientific*) provisto de un analizador de electrones semiesférico, cinco detectores tipo *channeltron* y una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo, Mg ($K_\alpha = 1253,6$ eV) y Al ($K_\alpha = 1486,6$ eV), que opera a 12 kV y 10 mA, la presión de trabajo en la cámara de análisis se sitúa alrededor de $7 \cdot 10^{-7}$ Pa.

En cuanto al **procedimiento experimental**, las muestras, en forma de polvo, se colocan en un portamuestras cilíndrico de cobre (8 mm de diámetro y 1 mm de altura). En el caso de los catalizadores activados se incorporó a la muestra una pequeña cantidad de isooctano con el fin de evitar la oxidación de la misma tras su activación. Una vez eliminado el isooctano y mediante un disco de teflón, la muestra se somete a presión a fin de proporcionar una superficie plana y homogénea. Además, de esta

forma se evita el arrastre de material en la etapa de desgasificación. Posteriormente, el portamuestras se introduce en la cámara de pretratamiento, donde se realiza el acondicionamiento de la muestra. El tratamiento aplicado a las muestras fue en general una desgasificación a temperatura ambiente, y por último, la muestra se transfirió a la cámara de análisis. El registro de espectros fue realizado con una energía de paso de 50 eV, acumulando espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido. En todos los casos el pico XPS se resuelve en varias componentes y cada componente se ajusta a la curva experimental, con una combinación lineal de curvas lorentzianas y gaussianas en proporciones variables, mediante el programa informático de tratamiento de espectros XPSPEAK 4.1. La determinación cuantitativa de los elementos en superficie se obtiene a partir de las relaciones de intensidades, normalizadas mediante los factores de sensibilidad atómica de Wagner [20].

3.3.4.3. Desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD- NH_3)

Estas medidas fueron llevadas a cabo para analizar la acidez superficial de los **catalizadores de rutenio soportados** así como de los soportes utilizados mediante la determinación del número de centros ácidos y su fortaleza.

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

El equipo utilizado para realizar estas medidas fue descrito anteriormente (apartado 3.2.1., Figura 3.1). El **procedimiento experimental** consiste en la activación

de las muestras según las especificaciones realizadas en cada capítulo. Las muestras activadas fueron colocadas en un reactor con forma de U (100 mg aprox.) conectado al equipo anteriormente mencionado. Para su acondicionamiento la muestra activada fue tratada con un flujo de 50 ml.min⁻¹ de Ar y calentada a 473 K durante 0,5 h. A continuación la muestra se enfría en atmósfera de Ar hasta 373 K. A la misma temperatura la muestra se trató con un flujo de 50 ml.min⁻¹ al 5 vol. % de NH₃/He durante 0,5 h y, posteriormente, fue tratado con una corriente de Ar para eliminar las moléculas de amoníaco fisisorbidas en superficie. A continuación, la muestra en atmósfera de Ar (50 ml.min⁻¹) fue calentada hasta los 1000 K con una rampa de calentamiento ($\beta = 10 \text{ K.min}^{-1}$) generando los perfiles de desorción de amoníaco. Esos perfiles se registraron en un espectrómetro de masas Balzer Prisma™ (QMS 200) donde se siguieron los fragmentos $m/z = 16$ (NH₂⁺), $m/z = 17$ (NH₃⁺), $m/z = 18$ (H₂O⁺), $m/z = 28$ (N₂⁺), $m/z = 30$ (NO⁺), $m/z = 40$ (Ar⁺), $m/z = 44$ (N₂O⁺) y $m/z = 46$ (NO₂⁺). Para la cuantificación del amoníaco desorbido se empleó el fragmento $m/z = 16$ normalizado frente al $m/z = 40$ y se midió el área bajo la curva registrada en esta señal. La calibración realizada para la misma se llevo a cabo mediante el empleo de distintas corrientes con concentraciones diferentes conocidas de NH₃.

3.4. Bibliografía

- [1] J.S. Luterbacher, J.M. Rand, D.M. Alonso, J. Han, J.T. Youngquist, C.T. Maravelias, B.F. Pflieger, J.A. Dumesic, *Science* 343 (2014) 277-280.
- [2] F.L. Holmes, *Isis* 54 (1963) 50-81.
- [3] R. Fernández-Ruiz, J. Capmany, *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 867-869.
- [4] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales* (2002).
- [5] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry* (1996).
- [6] G. Perego, *Catal Today* 41 (1998) 251-259.
- [7] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Dover Publ. (1990).
- [8] J.L. Falconer, J.A. Schwarz, *Catal Rev Sci Eng* 25 (1983) 141-227.
- [9] P. Malet, A. Caballero, *J Chem Soc Farad T* 1 84 (1988) 2369-2375.
- [10] D.A.M. Monti, A. Baiker, *J. Catal.* 83 (1983) 323-335.
- [11] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *J Am Chem Soc* 62 (1940) 1723-1732.
- [12] R. Giannantonio, V. Ragaini, P. Magni, *J. Catal.* 146 (1994) 103-115.
- [13] K.R. Christmann, Marcel Dekker (1988).
- [14] Z. Paal, P.G. Menon, *Catal Rev Sci Eng* 25 (1983) 229-324.
- [15] J.L. Lemaitre, P.G. Menon, F. Delannay, *Characterisation of Heterogeneous Catalysts* (1994) 299-365.
- [16] A. Gervasini, C. Flego, *Appl Catal* 72 (1991) 153-163.
- [17] K.C. Waugh, *Appl Catal* 43 (1988) 315-337.
- [18] X. Shen, L.J. Garces, Y. Ding, K. Laubernds, R.P. Zerger, M. Aindow, E.J. Neth, S.L. Suib, *Appl Catal A Gen* 335 (2008) 187-195.
- [19] J. Okal, M. Zawadzki, L. Kepiński, L. Krajczyk, W. Tylus, *Appl Catal A Gen* 319 (2007) 202-209.
- [20] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, *Surf Interface Anal* 3 (1981) 211-225.

Capítulo 4

Sorbitol hydrogenolysis to obtain glycols with ruthenium supported catalysts.

4.1. Introduction.....	117
4.2. Preparation of RuX catalysts	120
4.3. Catalytic behavior of ruthenium supported catalysts.....	120
4.4. Characterization of activated ruthenium catalysts	124
4.5. Role of surface species on the catalytic performance.....	135
4.6. Conclusions	136
4.7. Bibliography	139

In this chapter, a series of supported ruthenium catalysts have been prepared to evaluate the role of different oxide supports (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) in sorbitol hydrogenolysis to obtain glycols. The chapter starts with a brief introduction about studies of catalytic systems reported in literature employed in this reaction as well as the operating conditions used. Then, the catalysts preparation and the activation procedures conducted are described, followed by an exhaustive physicochemical characterization of the catalytic precursors and activated catalysts. These ruthenium catalysts have been tested in the hydrogenolysis of sorbitol examining how the nature of the support affects both physicochemical properties and the catalytic behavior of supported ruthenium particles. Finally, the characterization of different samples revealed the suitable properties which should be displayed by these catalysts to obtain a higher selectivity and yield to glycols in this reaction.

4.1. Introduction

As it was explained in the introduction chapter the lignocellulose biomass is predominantly composed of structural carbohydrates, cellulose (38-50 %), hemicellulose (23-32 %), and of the aromatic polymer lignin (15-25 %) [1]. Cellulose is currently used in paper, textile or wood industry. However currently several catalytic processes are being developed to convert cellulose into high added value chemicals like for example sugars alcohols as sorbitol or derived polyols with fewer carbon atoms in a single step [2-8]. Currently sorbitol is industrially obtained by glucose hydrogenation with Raney Ni catalysts. In a simple scheme, cellulose is hydrolyzed into glucose which in turn can be reduced in the presence of supported metal catalysts to sorbitol. Sorbitol has been selected as one of the twelve most relevant building-blocks derived from biomass because many high added value products can be derived from it [9].

Among all the possible reactions for sorbitol valorization we have focused on the hydrogenolysis pathway to produce glycols, mainly 1,2-propylene (1,2-PG) and ethylene (EG) glycols, both are important commodities. They are widely used

as antifreezing, lubricants, hydraulic fluids, monomers for obtaining thermoplastics, and also in pharmaceutical industry [10-13]. Nowadays 1,2-PG and EG are petrochemicals because they are produced by hydrolysis of propylene oxide and ethylene oxide respectively. Consequently hydrogenolysis of sorbitol becomes an interesting renewable alternative to produce such chemicals.

It is widely accepted that the first step in the sorbitol hydrogenolysis is a dehydrogenation reaction to give an aldose or a ketose followed by a retro-aldol condensation, which is favored in a basic medium, to obtain a carbonyl compound. Hydrogenation of this intermediate results in selectively formation of glycols (1,2-PG and EG) [14]. Moreover Deutsch et al. [15] reported that retro-aldol mechanism was insufficient to explain the product distribution, but decarbonylation mechanism could explain the selectivity results of terminal C-C scission. Sorbitol hydrogenolysis generally requires the use of Ni or Ru-based catalysts under high hydrogen pressure and basic promoters. It well know that selectivity to glycols increases under the presence of a basic promoter, but some problems as accelerated degradation and glycol products separation would occur when the basic promoter was incorporated in the reaction medium [13].

Much of the research work reported to date in sorbitol hydrogenolysis has been focused on the effect of type of metal and reaction conditions on the catalytic behavior. Thus Sohounlouse et al. [16] described in their pioneering work the sorbitol hydrogenolysis using a Ru/SiO₂ catalyst and they reported an overall glycols selectivity of 50 % at 483 K, 8.0 MPa of H₂ and pH = 12.5. In a neutral medium, the lowering of the temperature leads to a selectivity increase giving mainly glycerol and 1,2-PG. Zhao et al. [17-19] reported a sorbitol conversion of 86 % and selectivities of 51 % to glycols and 9 % to glycerol at 493 K, 8.0 MPa of H₂ and 800 rpm after 4 h of reaction using carbon nanofiber supported Ru catalysts in presence of a basic promoter (CaO). These authors also suggested that glycerol was the primary product and propylene glycol was derived from glycerol. Banu et al. [11, 20] studied the catalytic properties of a catalyst based on Ru (1 %) or Ni (6 %) supported on a basic zeolite as NaY in the presence of Ca(OH)₂ as

basic promoter. Nickel catalyst showed the highest selectivity to propylene glycol 69 % for a sorbitol conversion of 75 % at 493 K, 6.0 MPa of hydrogen 300 rpm after 6 h of reaction. Sun et al. [10] studied the xylitol hydrogenolysis reaction with supported Ru catalysts at 473 K and 4.0 MPa H₂. These authors examined the effect of supports and basic promoters on the catalytic performance and they obtained a 20 % xylitol conversion and a selectivity to glycols of around 50 % in the presence of Ca(OH)₂. The activity and selectivity largely depend on the H₂ pressure, reaction temperatures and pH values. The addition of cerium into Ni/Al₂O₃ catalysts showed a remarkable promoting effect on catalytic behavior in sorbitol hydrogenolysis to produce glycols [21]. A glycols selectivity higher than 40 % for a full sorbitol conversion was reported at 493 K under 7.0 MPa of H₂ and after 8 h of reaction in basic medium. Recently Soták et al. [22] have reported yields to glycols of 46 % and 71 % for hydrogenolysis of 20 ml of a 5 wt. % aqueous solution of sorbitol and xylitol respectively at 473 K and 4.0 MPa during 45 min of reaction. These authors used high loadings of nickel phosphides supported on active carbon (Ni₂P/AC) as catalyst (0.2 g) and a basic promoter (0.25 g, barium hydroxide Ba(OH)₂·8H₂O) for adjusting the pH of the reaction. Chen et al. [13] have reported sorbitol hydrogenolysis without basic promoter and using coprecipitated Ni/MgO catalysts. After 4 h of reaction, at 473 K and 4.0 MPa H₂ the best catalyst exhibited 68 % of sorbitol conversion and almost 60 % of glycols selectivity. Catalyst deactivation was observed because MgO was partly solubilized in water.

Despite these investigations, the study of the effect of the support on the catalytic properties has received much less attention. Thus, in this chapter we investigate the effect of the oxide supports (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂) on the structure and physicochemical properties of the supported ruthenium catalysts and consequently in the catalytic performance in sorbitol hydrogenolysis to obtain glycols (1,2-PG and EG). The study has been conducted in the absence of basic promoter and under comparatively low pressure of hydrogen (4.0 MPa). It is well known that these parameters are key to obtain a good yield to glycols, but under these reaction conditions the effect of the support may not be overshadowed by

the presence of basic promoters and high H₂ pressure and should be more visible and detectable.

4.2. Preparation of RuX catalysts

A series of 5 wt. % ruthenium supported catalysts has been prepared by wet impregnation of an aqueous solution of Ru(NO)(NO₃)₃ (Alfa Aesar) on Al₂O₃ (209 m².g⁻¹), SiO₂ (208 m².g⁻¹), TiO₂ (53 m².g⁻¹) and ZrO₂ (39 m².g⁻¹) supports purchased from Sigma-Aldrich. The solids obtained were then dried at 383 K for 12 h. Prior to be used as catalysts, the dried solids were subjected to the following treatments: (i) calcination under a 20 vol. % O₂/Ar flow of 100 ml.min⁻¹ at 623 K (heating rate of 10 K.min⁻¹) for 1 h; (ii) reduction in 5 vol. % H₂/Ar flow of 100 ml.min⁻¹ at 473 K (heating rate of 5 K.min⁻¹) for 0.5 h. These temperatures were selected based on previous evolved gas analysis by mass spectrometry (EGA-MS) (Figure 4.2) and temperature programmed reduction (TPR-H₂) experiments (Figure 4.3) respectively. These figures showed that these calcination and reduction procedures fully decomposed the precursor and reduced the ruthenium oxides formed after the calcination step. These four catalysts were labeled as RuX, where X indicates the support employed. Metal oxides with acidic or neutral nature have been selected for this study. Basic oxides such as MgO may suffer leaching during the reaction [13].

4.3. Catalytic behavior of ruthenium supported catalysts

The catalytic activity tests were performed in the catalytic system described in section 3.2.2. of chapter 3 (see Figure 3.2) under the reaction conditions indicated. Table 4.1 summarizes the conversion and selectivity values shown by RuX activated catalysts. This table also includes the catalytic behavior of a commercial catalyst based on ruthenium supported on alumina and a blank test conducted by using the Al₂O₃ support. The specific reaction conditions are indicated in the table heading.

Table 4.1. Catalytic behavior of activated ruthenium supported catalysts in sorbitol hydrogenolysis. Reaction conditions: 6 g sorbitol, 24 g H₂O, 0.3 g catalyst, 4.0 MPa H₂, 493 K, 4 h and 500 rpm.

Catalyst	X _{sorbitol} (%)	Selectivity (%)				
		Glycols ^a	GLY ^b	PA ^c	MA ^d	DP ^e
Al ₂ O ₃	15.7	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0
RuAl	73.9	19.1	6.5	6.8	4.9	1.2
RuAl-c	80.2	9.2	5.1	12.3	5.0	2.7
RuSi	96.1	4.9	2.1	14.6	3.2	1.9
RuTi	85.8	5.0	1.7	23.1	2.5	3.1
RuZr	83.4	5.2	1.5	26.5	1.9	2.3

^a1,2-propanediol and ethylene glycol; ^bglycerol; ^cpolyalcohols: xylitol, ribitol and erythritol; ^dmonoalcohols: ethanol; ^edehydration products: sorbitan and acetol.

A reaction time of 4 hours was selected based on the **kinetic experiments** represented in Figure 4.1 after observing the evolution of our interesting products versus time. As it is observed, after 3 hours of reaction the glycols yield is stable for all the catalysts tested in sorbitol hydrogenolysis and in such operating conditions. Concerning to the **sorbitol conversion**, all RuX tested catalysts present values higher than 70 %. Ruthenium supported on silica showed the highest sorbitol conversion result, followed by catalysts based on titania and zirconia supports, being the less active the ruthenium supported alumina catalysts. However the latter catalyst presents the best selectivity to glycols (ca 19 %). Pure alumina support presents 15 % of sorbitol conversion, being entirely selective to polyalcohols of five carbon atoms. This means that ruthenium is the selective specie in the sorbitol transformation to glycols.

With respect to **selectivity** it should be first noted that the **distribution of products** obtained is very broad, and to simplify the reaction products have been grouped into glycols (1,2-PG and EG); glycerol (GLY); polyalcohols (PA) including sugar alcohols with 4 or 5 carbon atoms as xylitol, ribitol, and erythritol; monoalcohols (MA) such as ethanol and dehydration products (DP) as sorbitan and acetol derived from sorbitol and glycerol respectively.

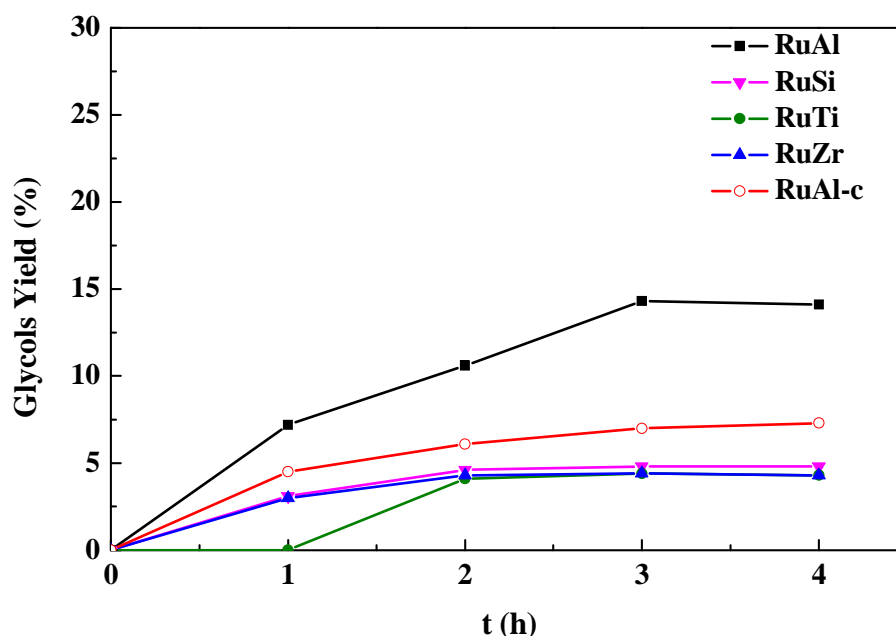


Figure 4.1. Kinetic experiments conducted with RuX activated catalysts in sorbitol hydrogenolysis.

Table 4.1 shows that RuAl catalysts, both the commercial and that prepared in our laboratory, present higher selectivities to glycols and glycerol, and consequently higher yields than the rest of RuX catalysts tested. On the contrary, RuSi, RuTi and RuZr samples exhibit larger selectivity to polyalcohols (around 14-27 %). Low selectivity values to monoalcohols and dehydration products are obtained for all the catalysts. The wide products distribution can be explained by

the competition between the C-C and C-O bond cleavage route to produce mainly polyalcohols, glycols, glycerol and monoalcohols and the dehydration of sorbitol pathway for obtaining sorbitan which lead to the formation of isosorbide by a second dehydration reaction. In this sense, previous studies have reported the dehydration of sorbitol in water at high temperature or in the presence of a solid acid catalyst under hydrogen pressure [23-25].

In general, these selectivity values are lower than those reported by other authors with supported ruthenium based catalysts [10, 11, 15, 17-19]. However, it must be kept in mind that the reaction conditions employed in this chapter are quite different. The reaction conditions used are selected to highlight the effect of the support on sorbitol hydrogenolysis. The absence of other effects perhaps more relevant as the pH of the medium or the hydrogen pressure could have overshadowed the smaller effect of the support. On the other hand, since a fraction of reaction products cannot be identified and quantified by liquid chromatography the measurements of the **total organic carbon** (TOC) present in the liquid products were carried out (see Table 4.2).

Table 4.2. Total Carbon Balance determined by TOC and HPLC analysis and percent of products unknown in sorbitol hydrogenolysis.

Catalyst	CT (mg/l)	CI (mg/l)	COT (mg/l)	CB ^a (%)	CB ^b (%)	% Not determined
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	99.8	0.2
RuAl	634.8	0.3	634.5	71.7	53.4	18.3
RuSi	-	-	-	-	26.7	73.3
RuTi	571.5	0.3	571.2	64.6	41.0	23.6
RuZr	612.2	0.2	612	69.2	43.7	25.5

^a Carbon Balance determined by a Total Organic Carbon Analyzer.

^b Carbon Balance calculated with HPLC results.

In view of the results, for most of the studied catalysts around 20 % of carbon in the liquid phase belongs to products not quantified in the HPLC analysis. Under our reaction conditions, gas products are formed since if we consider the values

obtained by TOC analyzer, a lack of carbon of around 28-35 % which is not quantified in the liquid phase should correspond to products in the gas phase. These products could be C₁ compounds like methanol, methane and CO due to in the liquid phase polyalcohols C₅ (xylitol and ribitol) are identified.

In short, ruthenium catalysts supported on alumina clearly present higher yield to glycols due to the significant increase of their selectivity compared to the others ruthenium based catalysts tested.

4.4. Characterization of activated ruthenium catalysts

The thermal decomposition of ruthenium (III) nitrosyl nitrate precursor salt in synthetic air has been followed by temperature programmed evolved gas analysis by mass spectrometry (**EGA-MS**) (see Figure 4.2). The aim was determining the temperature required to form the corresponding ruthenium oxides. Fragments with $m/z = 2, 18, 30, 32, 44$ and 46 were registered. Only signal $m/z = 30$ corresponding to NO⁺ fragments could be detected. All the prepared samples exhibit a broad peak associated with the decomposition process in the range of 400–625 K. Therefore, all the catalytic precursors were treated in synthetic air at 623 K for 1 h which guarantees the complete decomposition of the precursor salt to form the corresponding oxides.

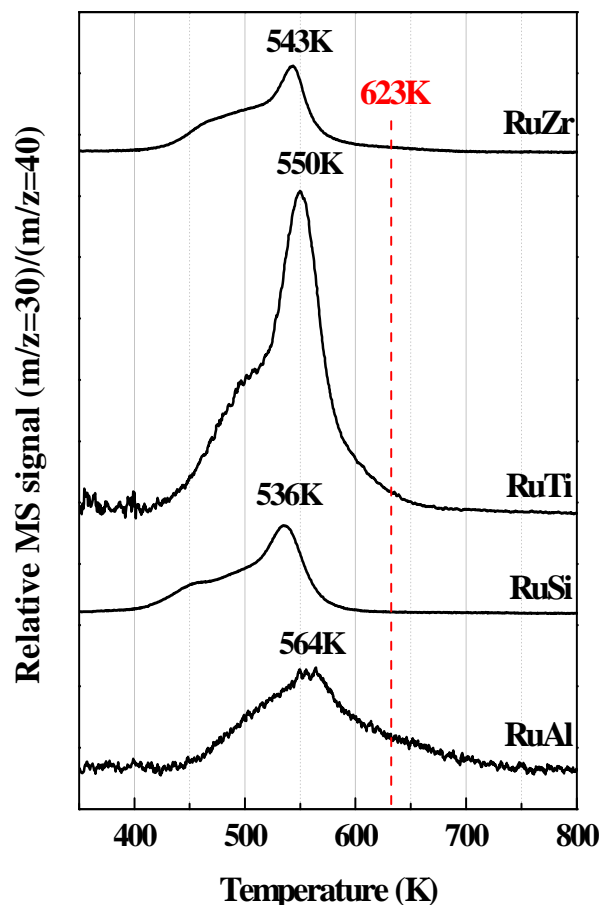


Figure 4.2. EGA-MS profiles of RuX catalytic precursors.

The **reducibility properties** of these calcined catalysts were studied by **H₂-TPR**. It also allows determining the required temperature to generating metallic ruthenium by complete reduction of ruthenium oxides. Figure 4.3 depicts the hydrogen signal normalized to the weight of catalyst loaded into the reactor for each experiment. All the catalysts show a H₂ consumption peak with a maximum centered at 400-425 K. RuSi and RuTi catalysts present a reduction peak at slightly higher temperatures than RuAl and RuZr catalysts. This peak is attributed to reduction of ruthenium ions present in RuO_x particles to metallic ruthenium (Ru⁰) [26, 27].

According to these results, a temperature of 473 K for 0.5 h was selected (see dashed red line in Figure 4.3) to carry out the reduction of all the samples.

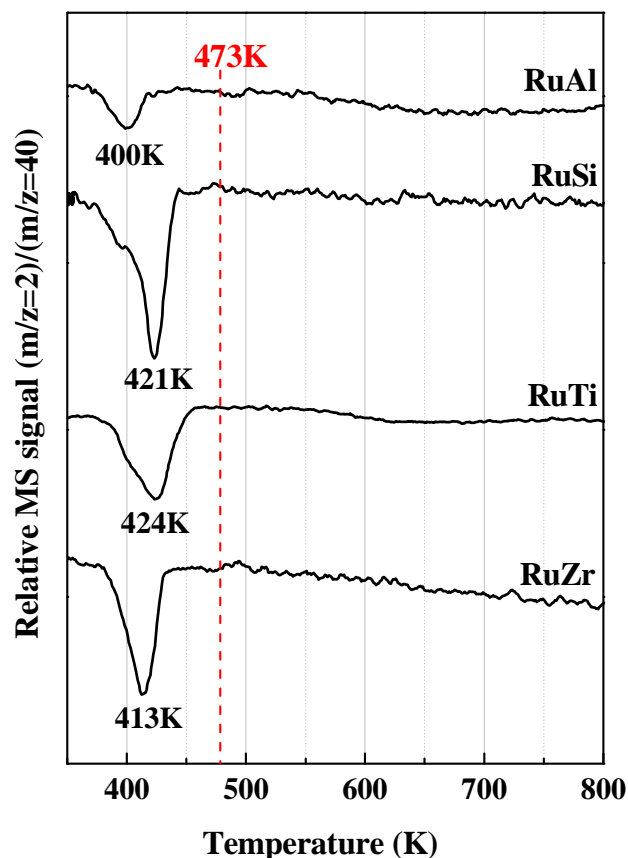


Figure 4.3. TPR-H₂ profiles of calcined RuX catalysts.

XRD patterns of prepared ruthenium catalysts are represented in Figure 4.4. RuSi and RuAl-c catalysts diffractograms present peaks associated to Ru⁰ phase (1, JCPDS 06-0663) with reflections at $2\theta = 44.0, 38.4$ and 42.2 degrees. For the remaining analyzed catalysts these peaks are not observed.

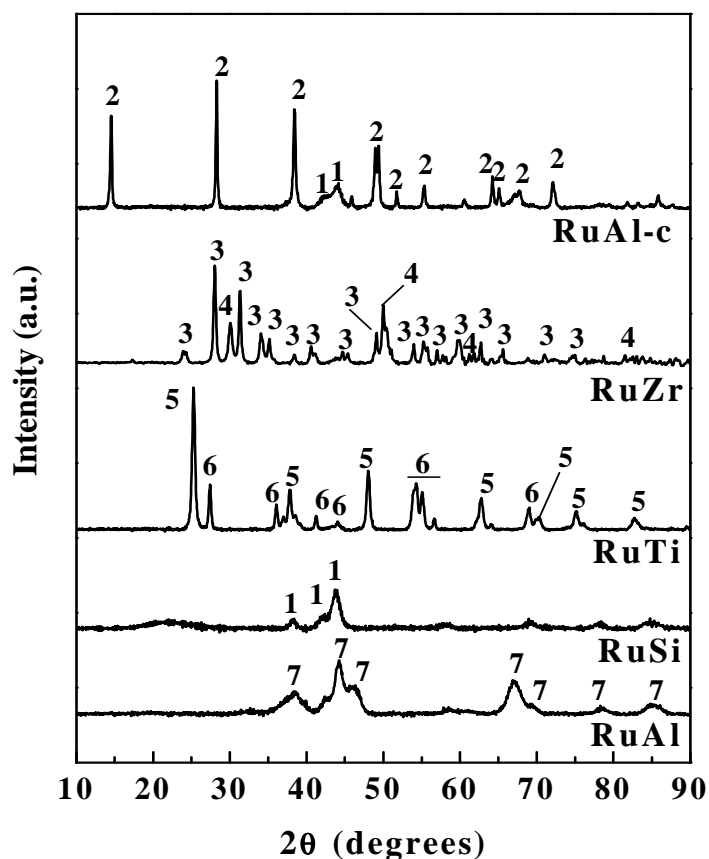


Figure 4.4. X-ray diffraction patterns of the RuX activated catalysts; where (1) Ru^0 , (2) AlOOH , (3) ZrO_2 monoclinic, (4) ZrO_2 tetragonal, (5) TiO_2 anatase, (6) TiO_2 rutile and (7) Al_2O_3 .

Although the lack of detection can be in part due to overshadowing by more intense diffraction peaks from the support, the absence of these diffraction lines in those samples strongly suggests that ruthenium is well dispersed and consequently presents small particle size (less than 5 nm). Diffraction peaks associated to RuO_x phase are not observed. The diffraction peaks appearing in RuAl-c, RuZr, RuTi and RuAl diffractograms are due to the oxide used as support in each catalyst. Catalyst RuAl shows peaks corresponding to Al_2O_3 support (7, JCPDS 46-1131), RuTi

presents mainly peaks of TiO₂ anatase (5, JCPDS 21-1272) and certain peaks of TiO₂ rutile phase were also observed (6, JCPDS 77-0442). In RuZr diffractogram, peaks corresponding to monoclinic and tetragonal zirconia (3, JCPDS 01-0750 and 4, JCPDS 81-1546; respectively) were visible. RuAl-c diffractogram exhibits narrower and more intense peaks attributed to boehmite phase (2, JCPDS 05-0190) which reveals a better crystallized structure compared to the more amorphous aluminum oxide structure observed for RuAl. Ru crystallites sizes for RuSi and RuAl-c samples were calculated by applying the Scherrer equation to the diffraction line at $2\theta = 44^\circ$, given 8.3 and 8.0 nm respectively. The absence of diffraction ruthenium lines prevents the estimation of Ru particle size by XRD in the rest of the catalysts.

TEM micrographs were taken to study the morphology and to estimate the ruthenium particles size of all the catalysts. **EDXS analysis** was performed to get an idea of the metallic dispersion and homogeneity of these catalysts. Representative TEM images of RuX activated catalysts are shown in Figure 4.5. Histograms of ruthenium particle size distribution are also included in this figure. Around 200 particles have been used to establish the particle size distribution for each sample. As explained in the experimental chapter, the samples were previously reduce and transferred to the TEM chamber preventing any contact of the sample with atmospheric air. The RuAl catalyst presents a narrow particle size distribution with an average size of 3.7 nm. Similar homogeneous distribution of ruthenium particles with an average particle size of 3.8 and 2.7 nm, respectively, is observed for RuTi and RuZr catalysts. In the case of RuSi catalyst, the particle size is larger (about 9 nm) and with a wider distribution. These results confirm the XRD data, RuSi catalyst presents larger and less dispersed ruthenium particles than in the rest of prepared catalysts.

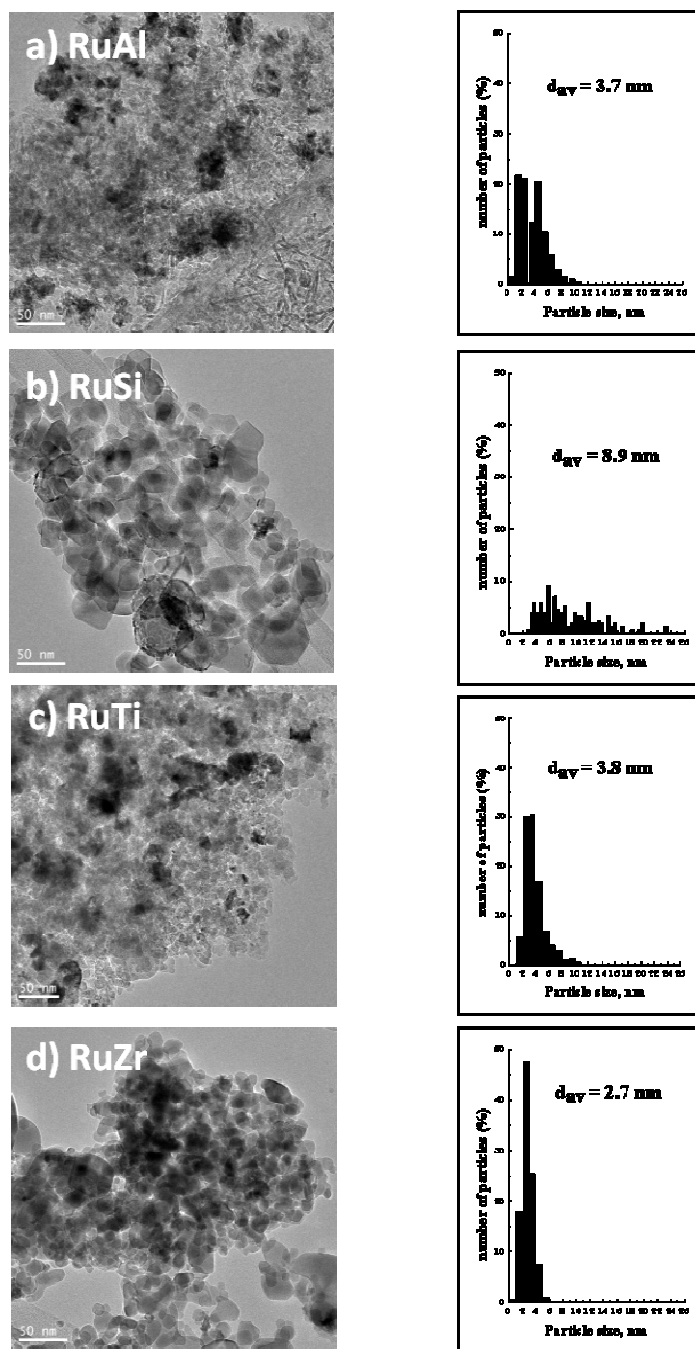


Figure 4.5. TEM micrographs and histograms of Ru particle size distribution for different RuX activated catalysts (scale bar = 50 nm). (a) RuAl, (b) RuSi, (c) RuTi and (d) RuZr.

Hydrogen chemisorption measurements were also conducted to determine metallic ruthenium dispersion and the corresponding particle size. To performing these experiments, the *in situ* activation procedure was conducted under the same conditions used in the catalysts preparation. Hydrogen chemisorption methodology described in the experimental chapter (see Chapter 3) was applied. The irreversible H₂ uptake, the amount of ruthenium atoms exposed at the surface, the estimated particle size and the derived ruthenium dispersion are compiled in Table 4.3. In the case of RuSi catalyst the dispersion could not be determined by this procedure. It is due to the negligible amount of H₂ uptake at 373 K temperature, the same behaviour has been previously reported in the range of 303-523 K temperatures by other authors [28]. In general, the chemisorption was appropriately performed at 373 K, however for the catalyst RuTi the chemisorption was carried out at 333 K to avoid the hydrogen spillover effect from ruthenium to the support because this effect is accentuated at high temperatures. RuAl catalyst presents a ruthenium dispersion of 29 % which corresponds to a particle size of 3.2 nm. RuZr shows higher dispersion, specifically 60 % to give an average particle size of 1.5 nm.

Table 4.3. Irreversible H₂ uptake determined by H₂ chemisorption and ruthenium average particle size by different techniques for RuX activated catalysts.

Catalyst	H ₂ Chemisorption					TEM	XRD
	T(K)	Irrev. H ₂ uptake (μmol H ₂ /g _{cat.})	Ru exposed (μmol Ru/g _{cat.})	D _{Ru} (%)	size (nm)	size (nm)	size (nm)
RuAl	373	71	141	29	3.2	3.7	^a
RuSi	373	≈ 0	n.d.	n.d.	n.d.	8.9	8.3
RuTi	333	62	125	25	3.7	3.8	^a
RuZr	373	148	297	60	1.5	2.7	^a

^a no diffraction peaks of Ru could be clearly identified.

n.d.: not determined.

Table 4.3 also compiles the particle size estimated by the three techniques (XRD, TEM and H₂ Chemisorption). It was possible to estimate the Ru particle size by TEM

for all the catalysts. Thus the mean particle size determined for the different catalysts follows the order: RuZr < RuAl \approx RuTi \ll RuSi. It was not possible to determine by XRD the particle size for the catalysts RuAl, RuTi and RuZr. In the case of RuSi hydrogen chemisorption was not appropriated because the amount of hydrogen uptake at 373 K was negligible. But for the catalysts that it was possible with these two latter techniques, the estimated particle sizes are within the same size range and consistent with TEM results.

X-ray photoelectron spectroscopy studies were carried out for RuX activated catalysts with the aim of identifying the oxidation state of ruthenium species present on catalyst surface and their surface Ru/X atomic ratio. Figure 4.6 shows the XPS spectra of Ru 3d region for the activated RuAl, RuSi, RuTi and RuZr catalysts. In all of them there is a component between 279-283 eV corresponding to Ru 3d_{5/2} core level associated to the Ru 3d_{3/2} contribution at 4.1 eV higher BE which overlaps with C 1s region. Due to this overlapping, carbon peak is not used as reference and the metal of the catalyst support was used instead. RuAl catalyst presents two peaks in the Ru 3d_{5/2} region, one centered at 280.6 eV corresponding to Ru⁰ species and a second contribution at 282.4 eV which is associated to Ru ^{δ +} species in RuO_x respectively [26, 29-31]. The intensity of both contributions is relevant, being the latter slightly less intense. The presence of Ru ^{δ +} species in the surface cannot be associated with a reoxidation during transfer to the XPS chamber, because as it was explained in the experimental chapter, after the activation process, the catalysts have been protected from contact with the ambient atmosphere. As it will be seen later the presence of Ru ^{δ +} in this catalyst could be associated with the interaction of ruthenium species with acid centers with moderate strength present in the surface of alumina support, which was not reduced in the activation process. RuSi catalyst presents a single peak in Ru 3d_{5/2} region, which is centered at 280.1 eV and assigned to the presence of ruthenium in the metallic state. In the case of RuTi catalyst, two less intense contributions can be detected at 279.7 and 281.4 eV which are attributed to Ru⁰ and Ru ^{δ +} species, respectively. RuZr displays only a peak for Ru 3d_{5/2} at 280.2 eV corresponding to metallic ruthenium, the contribution from Ru ^{δ +} species were not observed as it also

occurred in RuSi catalyst. The peak at 277.4 eV could not be unambiguously assigned but it is not due to ruthenium species because the binding energy is very low.

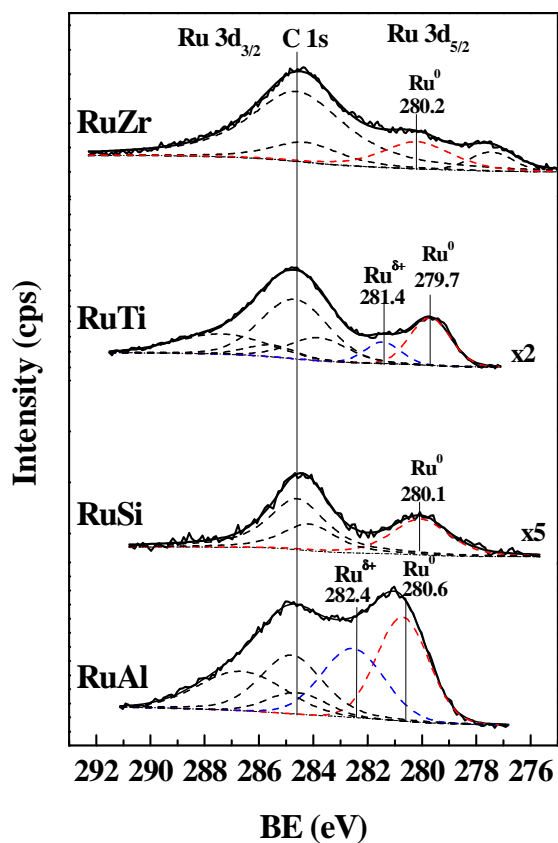


Figure 4.6. Ru 3d XPS spectra obtained for RuX activated catalysts.

Table 4.4 compiles the main parameters deduced from XPS studies. RuAl clearly presents a high proportion of $\text{Ru}^{\delta+}$ species (45 %) in comparison with RuTi catalyst (30 %). For RuSi and RuZr only metallic ruthenium species were observed. The **Ru/X atomic ratios** (where X is the metal used in the support for each catalyst) were also collected in Table 4.4. The ruthenium supported in alumina catalyst presents the highest atomic ratio ($\text{Ru}/\text{Al} = 0.15$). This ratio is lower for RuTi and RuZr catalysts

(Ru/Ti= 0.06 and Ru/Zr= 0.05). RuSi catalyst shows the lowest atomic ratio with a value of Ru/Si = 0.01. Two relevant conclusions regarding the RuAl catalyst can be deduced; first a large part of surface ruthenium atoms are partially oxidized, and second, the ruthenium surface concentration is higher than that found for the other catalysts.

Table 4.4. Ru 3d_{5/2} binding energies (eV) and Ru/X atomic ratios derived from XPS data for RuX activated catalysts.

Catalyst	BE ref (eV)	Ru 3d _{5/2} (eV) ^a	Ru/X ^b
RuAl	Al 2p (74.5)	280.6 (55) 282.4 (45)	0.15
RuSi	Si 2p (103.4)	280.1	0.01
RuTi	Ti 2p (458.5)	279.7 (70) 281.4 (30)	0.06
RuZr	Zr 3d (182.1)	280.2	0.05

^aThe values in brackets refer to the percentage.

^bX refers to the metallic atom of the support oxide.

To further examine the formation of partially oxidized ruthenium species on the surface of RuAl, the **surface acidity of RuX catalysts** has been evaluated by **temperature programmed desorption of ammonia (TPD-NH₃)**. During TPD experiments the reduction of the catalyst by ammonia can be discarded since associated fragments to nitrogen oxide compounds have not been detected by mass spectrometry.

Figure 4.7 displays the ammonia desorption profiles versus temperature for RuX activated catalysts. The profile of alumina support is also displayed as a reference and it is clearly observed that the ammonia desorption from Al₂O₃ support represented by the peaks at 560 and 607 K have been suppressed. This indicates that the strongest acid sites of alumina surface have disappeared. This behavior has already been reported [28, 32] and it was attributed to the strong interaction between the ruthenium particles and the acid centers with strongest

acidity of the alumina support. This interaction generates the partially oxidized ruthenium species on its surface as it was confirmed by XPS analysis. For RuTi and RuZr catalysts this phenomenon could also occur but in a lesser extension.

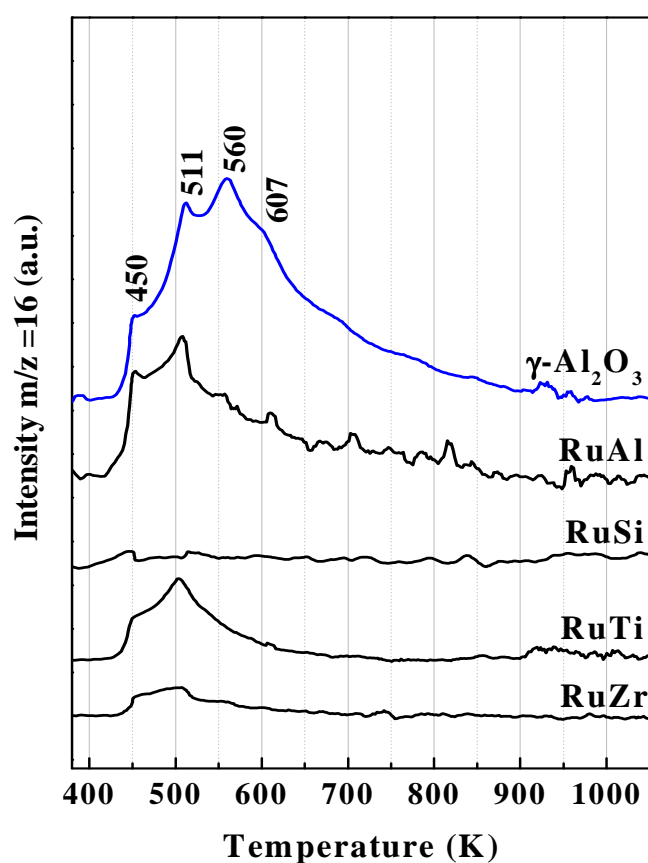


Figure 4.7. TPD-NH₃ profiles of RuX activated catalysts. Alumina support is also included as reference.

Concerning to the quantification of the weak acidity (400-550 K range) for the different activated RuX catalysts, the number of acid sites is the highest for RuAl (38 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$), whereas for RuSi catalyst, showing a flat desorption profile, the surface acidity is practically negligible. The RuTi and RuZr catalysts

present desorption peaks with medium intensity at temperatures in the range of 400-550 K, representing the desorption of 19 and 7 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$, respectively.

4.5. Role of surface species on the catalytic performance

The use of different supports changes the physicochemical properties of Ru particles and allows most of the exposed ruthenium facilitate their interaction with adsorbed sorbitol. With respect to **ruthenium dispersion**, it must be kept in mind that by hydrogen chemisorption uniquely ruthenium in metallic state can be titrated. It is known that a fraction of ruthenium partially oxidized ($\text{Ru}^{\delta+}$) was present at the surface of RuTi and, especially in RuAl activated catalyst. Thus, the dispersion of ruthenium is underestimated in RuTi and RuAl due to the presence of $\text{Ru}^{\delta+}$. Taking this into account, it can be concluded that RuZr catalyst presents the highest metallic dispersion and consequently the smaller particle size, closely followed by the RuAl and RuTi catalysts. In principle, if one assumes that sorbitol hydrogenolysis to produce glycerol, 1,2-PG and EG needs C-C and C-O scission sites, [11, 16, 17, 19, 20] metallic sites are then required and a large amount of exposed ruthenium atoms is beneficial. However and accordingly to the values obtained for the different catalysts presented in this work, there is no clear correlation between sorbitol conversion and the particle size of ruthenium, at least, in the range of particle size smaller than 9 nm.

In relation to the **oxidation state of ruthenium on the surface** it can be noted that RuZr and RuSi catalysts uniquely present ruthenium in metallic state whereas some proportion of $\text{Ru}^{\delta+}$ is detected in RuAl and RuTi. The presence of Ru partially oxidized may be due to an interaction of small ruthenium particles with acid sites. Although both catalysts RuAl and RuTi present partly oxidized ruthenium species in the surface, there are significant differences between the two catalysts, which may explain their different catalytic behavior. The binding energy of $\text{Ru}^{\delta+}$ species in the surface of RuTi catalyst is 1 eV lower than for RuAl, suggesting that the interaction of ruthenium particles with alumina is stronger resulting in a more intense charge transference from the ruthenium particles to the support and consequently in a higher

oxidation state for ruthenium atoms. Besides, RuTi catalyst presents a lower proportions of $\text{Ru}^{\delta+}$ species in its surface compared to that of RuAl sample; the XPS Ru/Ti ratio is smaller than XPS Ru/Al ratio and the XPS spectrum is much less intense (spectrum is multiplied by 2, see Figure 4.6). In summary, the surface concentration of $\text{Ru}^{\delta+}$ in RuAl catalyst is larger than in RuTi sample, and therefore so is the effect of $\text{Ru}^{\delta+}$.

Another significant difference between RuAl catalyst and the rest is the **concentration of acid sites** measured by TPD- NH_3 , being $38 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ for RuAl whereas for RuTi catalyst was only $19 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ and well above those of the other two catalysts (RuZr and RuSi). Therefore it seems that the surface concentration of acid sites is also relevant for glycerol dehydration to produce glycols (1,2-PG and EG).

In summary, an explanation for the higher selectivity and yields to glycols for RuAl catalyst may be that the alumina support favors the dehydrogenation rate of sorbitol due to the presence of acid sites as it has been recently proposed for Ni/ Al_2O_3 catalysts [14]. Once the retro-aldol condensation step has occurred, the higher acidity of RuAl catalyst allows the glycerol dehydration and subsequent hydrogenation to give selectively glycols.

4.6. Conclusions

The main conclusions extracted from this chapter about **sorbitol hydrogenolysis reaction to produce glycols in a neutral reaction medium** are:

- ✓ The results indicate that the support employed has a significant effect on the physicochemical properties of the supported ruthenium catalysts and consequently on the catalytic performance.

- ✓ The **RuAl** catalyst prepared by the impregnation method, **showed the highest selectivity and yield to glycols** reaching values of 19.1 % and 14.1 % respectively under our reaction conditions.
- ✓ From the characterization results it can be deduced that, **surface concentration of both acid sites and partially oxidized ruthenium ($\text{Ru}^{\delta+}$) species are relevant properties to render high selectivity and yield to glycols**. By the contrary, the ruthenium dispersion is not as relevant as these two properties for defining the catalytic performance.
- ✓ The higher activity shown by RuAl catalyst in sorbitol hydrogenolysis could be due to alumina support favors the dehydrogenation rate of sorbitol in the acid sites. After the retro-aldol condensation step, the higher acidity of RuAl catalyst favors glycerol dehydration and subsequent hydrogenation to produce selectively glycols.

4.7. Bibliography

- [1] G. Dautzenberg, M. Gerhardt, B. Kamm, *Holzforschung* 65 (2011) 439-451.
- [2] A. Wang, T. Zhang, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1377-1386.
- [3] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, J.G. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 8510-8513.
- [4] I.G. Baek, S.J. You, E.D. Park, *Bioresour. Technol.* 114 (2012) 684-690.
- [5] J.W. Han, H. Lee, *Catal Commun.* 19 (2012) 115-118.
- [6] M. Liu, H. Wang, J. Han, Y. Niu, *Carbohydr Polym* 89 (2012) 607-612.
- [7] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 5161-5163.
- [8] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, Y. Shu, A.L. Stottlemyer, J.G. Chen, *Catal Today* 147 (2009) 77-85.
- [9] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.* 12 (2010) 539-554.
- [10] J. Sun, H. Liu, *Green Chem.* 13 (2011) 135-142.
- [11] M. Banu, P. Venuvanalingam, R. Shanmugam, B. Viswanathan, S. Sivasanker, *Top Catal.* 55 (2012) 897-907.
- [12] N. Li, G.W. Huber, *J. Catal.* 270 (2010) 48-59.
- [13] X. Chen, X. Wang, S. Yao, X. Mu, *Catal Commun.* 39 (2013) 86-89.
- [14] G. Liang, L. He, H. Cheng, W. Li, X. Li, C. Zhang, Y. Yu, F. Zhao, *J Catal.* 309 (2014) 468-476.
- [15] K.L. Deutsch, D.G. Lahr, B.H. Shanks, *Green Chem.* 14 (2012) 1635-1642.
- [16] D.K. Sohounloue, C. Montassier, J. Barbier, *React Kinet Catal Lett* 22 (1983) 391-397.
- [17] L. Zhao, J. Zhou, H. Chen, M. Zhang, Z. Sui, X. Zhou, *Korean J Chem Eng.* 27 (2010) 1412-1418.
- [18] J.H. Zhou, M.G. Zhang, L. Zhao, P. Li, X.G. Zhou, W.K. Yuan, *Catal Today* 147 (2009) S225-S229.
- [19] L. Zhao, J.H. Zhou, Z.J. Sui, X.G. Zhou, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 30-35.
- [20] M. Banu, S. Sivasanker, T.M. Sankaranarayanan, P. Venuvanalingam, *Catal Commun.* 12 (2011) 673-677.
- [21] L. Ye, X. Duan, H. Lin, Y. Yuan, *Catal Today* 183 (2012) 65-71.
- [22] T. Soták, T. Schmidt, M. Hronec, *Appl Catal A Gen* 459 (2013) 26-33.

- [23] A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, M. Shirai, *Green Chem.* 13 (2011) 873-881.
- [24] L. Vilcoq, A. Cabiac, C. Especel, S. Lacombe, D. Duprez, *Catal Today* 189 (2012) 117-122.
- [25] J. Xia, D. Yu, Y. Hu, B. Zou, P. Sun, H. Li, H. Huang, *Catal Commun.* 12 (2011) 544-547.
- [26] V. Mazzieri, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P.C. L'Argentière, N.S. Fígoli, *Appl Surf Sci* 210 (2003) 222-230.
- [27] V. Choque, P.R. de la Piscina, D. Molyneux, N. Homs, *Catal Today* 149 (2010) 248-253.
- [28] E.S. Vasiliadou, E. Heracleous, I.A. Vasalos, A.A. Lemonidou, *Appl Catal B-Environ.* 92 (2009) 90-99.
- [29] M.G. Cattania, F. Parmigiani, V. Ragaini, *Surf Sci* 211-212 (1989) 1097-1105.
- [30] H.Y.H. Chan, C.G. Takoudis, M.J. Weaver, *J Catal.* 172 (1997) 336-345.
- [31] A.M. Hengne, N.S. Biradar, C.V. Rode, *Catal Lett* 142 (2012) 779-787.
- [32] X. Liao, K. Li, X. Xiang, S.G. Wang, X. She, Y. Zhu, Y. Li, *J Ind Eng Chem.* 18 (2012) 818-821.

Capítulo 5

*Selective conversion of sorbitol to glycols and stability of
nickel-ruthenium supported on calcium hydroxide
catalysts.*

5.1. Introduction.....	145
5.2. Ruthenium catalysts preparation	148
5.3. Catalytic activity of RuAl-LT catalyst under the incorporation of basic hydroxides to the reaction medium	149
5.4. Catalysts of ruthenium supported on calcium hydroxide	152
5.5. Catalytic activity promotion by Ni incorporation to RuCa-HT catalyst	154
5.6. Characterization of the ruthenium supported catalysts	155
5.7. Reusability of NiRuCa-HT catalyst and its characterization after reaction	165
5.8. Conclusions	171
5.9. Bibliography	173

In this chapter a series of supported catalysts based on ruthenium have been prepared to studying the hydrogenolysis of sorbitol to obtain selectively glycols under alkaline conditions. A ruthenium catalyst supported directly on a basic support, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, will be compared with other ruthenium supported on Al_2O_3 catalyst (acid support) under the presence of basic promoters added to the reaction medium. It will also be analyzed the influence of incorporating a metal promoter such as nickel to these catalysts. A number of physicochemical techniques as Evolved Gas Analysis by Mass Spectrometry (EGA-MS), Temperature Programmed Reduction (TPR), X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF) have been used to characterize fresh and used catalysts. Finally, the stability of NiRuCa-HT catalyst will be evaluated by testing its reuse during five runs and the physicochemical characterization of fresh and used catalyst will allow the identification of the main causes of the possible deactivation.

5.1. Introduction

Lignocellulose biomass is presented as an alternative source to replace oil in the chemicals production because it is a reservoir of carbon and hydrogen [1]. Cellulose is the mayor component of lignocelluloses (38-50 %) and in this field heterogeneous catalysis is gaining increasing interest to transform cellulose into sugar alcohols such as sorbitol in a single step [2-5]. Sorbitol has been identified as one of the twelve most important building blocks derived from biomass because it has many direct applications or associated reactions to obtain other high value-added products [6]. Among these, the production of glycols such as 1,2-propylene glycol (1,2-PG) and ethylene glycol (EG) from sorbitol stands out because nowadays they are used as surfactants and antifreezing liquids, for the production of polyester resins and also find applications in medical and pharmaceutical industry [7-9]. These glycols are currently derived from oil, therefore their production from sorbitol (cellulose) implies a renewable and more environmentally friendly route [10-11].

Sorbitol hydrogenolysis to produce glycols is conducted in the presence of metal catalysts under high H₂ pressures and commonly in the presence of a basic promoter added to the reaction medium. However, metal catalyzed reactions involving polyols present selectivity problems associated to the multitude of possible reactions [12]. The most widely accepted mechanism for this process is based on a first dehydrogenation of sorbitol in the presence of the metal to form an aldose intermediate. Under basic conditions, the intermediate formed undergoes a C-C scission via the retro-aldol mechanism or a C-O scission by dehydration. The products with unsaturated bonds obtained from that mechanism undergo a consecutive hydrogenation in the presence of metal catalyst to obtain glycols [11, 12]. The incorporation of alkaline promoters to the reaction medium is therefore required. Among those solid basic promoters, the most used by different authors is calcium hydroxide (Ca(OH)₂) which is partially insoluble in the aqueous medium [7, 10]. But the direct addition of a base to the reaction liquid presents some drawbacks associated with the possible dissolution of this promoter in the medium and its consequently difficult separation from the reaction mixture once the desired products are formed [13].

Among metals used in sorbitol hydrogenolysis to glycols, ruthenium and nickel are by far the most commonly employed in reported contributions [8, 11, 14]. High H₂ pressures are required to achieve desirable conversion values when nickel based catalysts are used. Therefore, low ruthenium loading catalysts are widely used in combination with the use of an alkaline medium. However, the addition of nickel as a metal promoter due to its excellent C-C bond cleavage ability and because it has been already studied in other polyols hydrogenolysis processes [8, 10, 13, 15, 16], is highly recommended.

Ruthenium supported on SiO₂ catalyst was studied in a pioneering work by Sohounloue et al. [17]. Later several works have studied the catalytic performance of ruthenium supported on activated carbon (AC) or carbon nanotubes catalysts reaching yields to glycols of 43 % at 493 K and 8 MPa of hydrogen pressure after 4 h of reaction [11, 18]. More recently, a study conducted in our laboratory, the catalytic

behavior of Ru catalysts supported on Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 and ZrO_2 was studied in the sorbitol hydrogenolysis reaction under the absence of basic promoter. Among all the catalysts, ruthenium supported on alumina has showed the best performance [14]. The use of a basic oxide as support has not been evaluated for ruthenium catalysts. Whereas in the case of nickel, a study of Ni/MgO catalyst has been reported and in this case the leaching of the support in the reaction medium has been described [13].

By the other hand, most of the work has focused on the catalyst composition, on the effect of different reaction parameters in the catalytic activity and on the reaction mechanism. However, very few works can be found in the literature that have paid attention to the catalyst stability and the possible causes of deactivation [7, 10, 13, 19, 20]. Ye et al. [10] described that Ce-Ni/ Al_2O_3 catalyst prepared by coprecipitation method showed an improvement in its stability, however it was deactivated in sorbitol hydrogenolysis to glycols due to the agglomeration of Ni particles during the hydrogenolysis process in aqueous phase. The recycling test of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{AC}$ catalyst in sorbitol hydrogenolysis showed that the nickel phosphide phase was not stable in the aqueous system forming a nickel phosphite phase $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$ and a nickel leaching from the catalyst to the liquid reaction mixture was observed [19]. Some encouraging results have been described for the stability of Ru/C catalyst in hydrogenolysis of xylitol in the presence of a basic promoter in a batch reactor by Sun et al. [7] and more recently in a continuous system at high pressure fixed-bed reactor by Auneau et al. [20]. However, an efficient and recyclable solid catalyst in an alkaline medium has not been reported yet in sorbitol hydrogenolysis.

Despite these studies, it still remains unclear such important points as the real impact of the alkaline medium, the effect of a metal promoter incorporation and the catalysts stability. Therefore, the aim of this work is to study the catalytic activity shown by a ruthenium supported directly on a basic support catalyst in sorbitol hydrogenolysis to produce glycols and its comparison with other RuAl (acid support) catalyst under the presence of basic promoters added to the reaction medium. The influence of nickel incorporation and the NiRuCa-HT stability will

be also evaluated.

5.2. Ruthenium catalysts preparation

Two 5 wt. % ruthenium catalysts has been prepared by wet impregnation of an aqueous solution of Ru(NO)(NO₃)₃ (Alfa Aesar) on γ -Al₂O₃ (surface area of 209 m².g⁻¹) and Ca(OH)₂ (surface area of 15 m².g⁻¹). Both supports were purchased from Sigma-Aldrich. The solids obtained were then dried at 383 K for 12 h. Next, the precursors were subjected to calcination under a 20 vol. % O₂/Ar flow of 100 ml.min⁻¹ at 623 K (T_{C1}) for 1 h (heating rate of 10 K.min⁻¹) and reduction in 5 vol.% H₂/Ar flow of 100 ml.min⁻¹ at 473 K (T_{R1}) during 0.5 h (heating rate of 5 K.min⁻¹). With the aim of evaluating the promoter effect of nickel, it was incorporated to the RuCa precursor by incipient wetness impregnation. The required amount of Ni(NO₃)₂.6H₂O was used to obtain two catalysts with an atomic ratio Ni/Ru = 1 and 2. After its incorporation, the catalysts were dried at 383 K for 12 h. Next, they were treated by calcination under a 20 vol. % O₂/Ar flow of 100 ml.min⁻¹ at 853 K (T_{C2}) for 1 h (heating rate of 10 K.min⁻¹) and reduction in 5 vol. % H₂/Ar flow of 100 ml.min⁻¹ at 703 K (T_{R2}) (heating rate of 5 K.min⁻¹) for 0.5 h to get two catalysts promoted by nickel.

Table 5.1 lists the nomenclature and the nominal and the determined experimentally by TXRF compositions of the different catalysts prepared in this work. As it can be seen, both activation procedures were applied to RuCa precursor, being labeled as RuCa-LT or RuCa-HT to distinguish the calcined and reduced samples at low and high temperatures respectively. In order to compare, the nomenclature RuAl-LT was used to name the RuAl catalyst previously mentioned in Chapter 4. The temperatures employed in the activation procedure for samples with and without nickel were determined by evolved gas analysis by mass spectrometry (EGA-MS) and temperature programmed reduction (TPR) respectively (see Figures 5.1 and 5.2).

Table 5.1. Nomenclature and nominal and experimental composition determined by TXRF analysis of the Ru supported catalysts.

Catalyst ^a	Ru nominal (wt. %)	Ni nominal (wt. %)	Ru content by TXRF (wt. %)	Ni content by TXRF (wt. %)
RuAl-LT	5.0	-	-	-
RuCa-LT RuCa-HT	5.0	-	5.4	-
NiRuCa-HT	5.0	2.8	5.5	2.7
2NiRuCa-HT	5.0	5.5	5.0	4.8

^aCatalysts with LT or HT at the end of names indicates low (calcination 623 K and reduction 473 K) and high (calcination 853 K and reduction 703 K) temperatures of activation respectively.

5.3. Catalytic activity of RuAl-LT catalyst under the incorporation of basic hydroxides to the reaction medium

In the previous study conducted in Chapter 4, the catalytic behaviour of ruthenium catalysts supported on different supports was studied in the sorbitol hydrogenolysis reaction to produce glycols under the absence of a basic promoter. Among all the catalysts, RuAl-LT has showed the best performance. Therefore, to investigate **the effect of the basic hydroxides incorporation** to the reaction medium on the catalytic behaviour of alumina supported ruthenium catalyst, we have done a series of experiments represented in Table 5.2 as entries 1-6. RuAl-LT catalyst without alkaline promoter (entry 1) gives a 73.9 % of sorbitol conversion and 19.1 % of selectivity to glycols, being the yield to glycols 14.1 %.

Table 5.2. Catalytic activity of Ru supported catalysts in the hydrogenolysis of sorbitol in a basic medium. Reaction conditions: 6 g sorbitol, 24 g H₂O, 0.3 g catalyst, 4.0 MPa H₂, 493 K, and 500 rpm stirring speed.

Entry	Catalyst ^a	Basic Promoter (g)	X _{Sor} (%)	Products Selectivity (%)				Y _{glycols} (%)	CB (%)
				Glycols (E/G/PG)	Glycerol	Polyols ^b	Others ^c		
1	RuAl-LT		73.9	19.1 (5.5/13.6)	6.5	6.5	6.1	14.1	53.4
2	RuAl-LT	KOH (0.3)	59.4	18.2 (6.3/11.9)	5.6	12.4	6.2	10.8	64.7
3	RuAl-LT	Ca(OH) ₂ (0.3)	56.8	19.8 (7.4/12.4)	7.2	6.8	5.1	11.2	64.6
4	RuAl-LT	Ca(OH) ₂ (0.9)	32.5	27.2 (13.2/14.0)	34.8	9.7	0	8.9	90.3
5	RuAl-LT	Ca(OH) ₂ (1.8)	29.6	31.7 (16.3/15.4)	38.1	13.0	0	9.4	94.3
6		Ca(OH) ₂ (0.9)	4.0	0	0	0	0	0	96.0
7	RuCa-LT		82.1	27.8 (11.8/16.0)	7.7	4.4	18.2	22.8	65.0
8	RuCa-LT	Ca(OH) ₂ (1.8)	74.2	35.0 (16.7/18.3)	51.3	9.4	0	25.9	95.6
9	RuCa-HT		84.1	33.6 (10.2/23.4)	7.6	6.4	14.1	28.3	66.8
10	NiRuCa-HT		89.2	44.6 (14.7/29.9)	4.2	4.7	21.3	39.7	76.8
11	2NiRuCa-HT		80.5	50.1 (16.2/33.9)	4.8	3.7	20.0	40.3	82.2
12	NiRuCa-HT	Ca(OH) ₂ (0.3)	93.6	49.5 (15.5/34.0)	11.5	4.2	17.2	46.3	82.8

^aCatalysts with LT or HT at the end of names indicates low (calcination 623 K and reduction 473 K) and high (calcination 853 K and reduction 703 K) temperatures of activation respectively.

^bpolyols: ribitol, xylitol and erythritol.

^cothers: sorbitan, acetol, ethanor and dihydroxyacetone.

Minor products as C₅ and C₄ polyols (ribitol, xylitol and erythritol), glycerol and others (sorbitan and ethanol) were also detected with this catalyst, but none of them exceeds 7 % in selectivity. The pH of the medium changes from 7 to 4 at the end of reaction indicating that acid by-products are formed as reaction progresses. In this case, the carbon balance was comparatively low (53.4 %). The formation of C₁ compounds in the gas phase can be expected by the C₅ polyols formation observed.

Ruthenium particles are the selective species in the sorbitol transformation to glycols since pure alumina support presents a 15 % of sorbitol conversion, being entirely selective to polyols of five carbon atoms [14]. Moreover, a blank experiment was conducted only with the presence of a basic promoter in the reaction medium (entry 6). 0.9 g of Ca(OH)₂ were loaded to the reactor under the reaction conditions described in Chapter 3 and sorbitol conversion was negligible suggesting that a metal catalyst is required to achieve the sorbitol transformation to glycols.

The entries 2 and 3 show the results obtained for RuAl-LT catalyst when two basic promoters, KOH and Ca(OH)₂ which are complete and partially soluble in the reaction medium respectively, were incorporated (5 wt. % with respect to loading sorbitol) to the aqueous solution. The purpose was to examine whether the nature of the alkaline promoter affects the catalytic behavior of RuAl-LT catalyst. Both promoters displayed a similar effect and no significant differences could be observed. The sorbitol conversion decreased to 59.4 % and 56.8 % for KOH and Ca(OH)₂ respectively, whereas the selectivity to glycols was similar to the experiment without basic promoter being therefore the yield to glycols around 11 %. The presence of a base allows obtaining the final pH value of 8 as it neutralizes the acid by-products formed (initial pH value was 14). The carbon balance was improved in both cases indicating that now many of the non detected compounds are not formed under basic conditions. The products distribution is modified disappearing compounds such as erythritol or ethanol and appearing others as acetol but in minor amounts.

The Ca(OH)₂ amount added to the reaction medium was studied. The entries 1,3-5 display the RuAl-LT results after loading 0, 0.3, 0.9 and 1.8 g of Ca(OH)₂

equivalent to 0, 5, 15, and 30 wt. % of Ca(OH)_2 respect to sorbitol. It was observed that by adding more amount of base to the reaction medium, sorbitol conversion decreases from a 73.9 % for experiments conducted without Ca(OH)_2 to 29.6 % when 30 wt. % of basic hydroxide was loaded in the reactor (see entry 5). It is also remarkable that the products distribution obtained is clearly modified. In the absence of Ca(OH)_2 or when it is added in small quantities, dehydration products such acetol or others as DHA or ethanol appear but all of them vanish by increasing the amount of base incorporated. Moreover, polyols selectivity slightly increases as the amount of Ca(OH)_2 increases, but the main effect is that glycerol and glycols are favored and the selectivity reaches values of 38.1 % and 31.7 % respectively when 1.8 g of Ca(OH)_2 are incorporated. However, as much as to increase the amount of promoter, glycols yield was not improved since it does not overcome the glycols yield value of 14.1 % obtained without presence of calcium hydroxide. Furthermore, increasing the amount of base added the carbon balances were improved reaching a 94.3 % in the presence of 30 wt. % of Ca(OH)_2 , thus the formation of gas-phase products was minimized because the carbon balance in the absence of promoter did not exceed 60 %. In summary, **the species catalytically active and selective are the ruthenium species and by adding a basic promoter to the reaction medium the glycols yield does not improve** because the selectivity increasing is countered by the sorbitol conversion decreasing. For experiments with the highest precursor amounts (0.9 and 1.8 g of Ca(OH)_2), a polyols and mainly glycerol yield increasing were observed. The carbon balances were also significantly improved.

5.4. Catalysts of ruthenium supported on calcium hydroxide

Considering the positive effect of the presence of Ca(OH)_2 in the reaction medium for glycols and glycerol selectivity, **we decided to support ruthenium particles directly on calcium hydroxide**. The results obtained with RuCa-LT catalyst are tabulated in entry 7 (Table 5.2). As it can be seen in this table, this catalyst presents a better performance than the catalyst prepared with Al_2O_3 as support

(entry 1). **Sorbitol conversion with RuCa-LT reached a value of 82.1 % with a glycols selectivity of 27.8 % which implies a yield of 22.8 % to glycols.** In contrast, RuAl-LT without a basic promoter presented a yield to glycols of 14.1 % and a carbon balance of 53.4 %. Next, the same experiment was conducted incorporating calcium hydroxide to the aqueous solution (entry 8). A similar trend to RuAl-LT catalyst was observed. The presence of a base in the reaction medium causes a sorbitol conversion drop to 74.2 % along with a slight increase of glycols selectivity to 35.0 % and yield to 25.9 %. Moreover, a significant glycerol selectivity increase (51.3 %) and an improvement of the carbon balance as the only reaction products detected were polyols C₅, glycerol and glycols were observed. When this RuCa-LT catalyst (entry 8) is compared with this supported on alumina (entry 5), it is shown that the sorbitol conversion significantly increases from 29.6 to 74.2 %, with slightly higher selectivity to glycols (35.0 versus 31.7 %) which allows increasing the glycols yield to 25.9 % from 9.4 %. In addition, the glycerol selectivity with RuCa-LT is higher (51.3 %) and for both catalysts the carbon balance is around 95 %.

The good activity exhibited by this catalyst could be due to the role of ruthenium particles which favor dehydrogenation/hydrogenation reactions combined with the amount of base used as a support resulting in C-C bond cleavage by the retro-aldol condensation mechanism. In general, **it seems that a basic pH (presence of OH⁻) has the same role whether working with acidic or basic supports** because it causes a drop in sorbitol conversion, the carbon balances improve and the glycerol yield increases significantly being the main product obtained under our reaction conditions. The best results were reached when ruthenium is directly impregnated on Ca(OH)₂. An important fact to emphasize here is that it is more favorable support directly the ruthenium on Ca(OH)₂, where there is a more close contact between the metal and the support, than add Ca(OH)₂ to the reaction medium with ruthenium supported on Al₂O₃ catalyst.

5.5. Catalytic activity promotion by Ni incorporation to RuCa-HT catalyst

With the goal of further improving the catalytic performance of these catalysts and reaching higher glycols yields, **the effect of adding a metal promoter to RuCa-HT was studied**. Nickel was selected because as stated in literature it shows a high hydrogenation capacity [10, 15]. Nickel promoted catalysts were prepared with a Ni/Ru atomic ratio of 1 (NiRuCa-HT) and 2 (2NiRuCa-HT). Catalysts promoted with nickel, as it will be seen later, required to be activated at higher temperatures of calcination and reduction, 853 K and 623 K respectively. Consequently, in order to appreciate the promoter effect of nickel, RuCa precursor was activated at the same temperatures naming this catalyst as RuCa-HT. Firstly the catalytic activity of this sample was evaluated and displayed in Table 5.2 (entry 9). The most relevant result for RuCa-HT catalyst compared to RuCa-LT activated a lower temperatures (entry 7) was a slight improvement in glycols selectivity passing from a 27.8 % to a 33.6 % by activation procedure effect. Moreover the EG/PG ratio was lower for RuCa-HT catalyst activated at higher temperatures indicating more selectivity to 1,2-PG.

NiRuCa-HT catalyst (entry 10) presents some differences after the incorporation of nickel as a slight increasing of sorbitol conversion, in selectivity and yield to glycols and in the carbon balance passing from 65 % to 76.8 % and minimizing the formation of gaseous and unidentified products. In view of the results, it was clear that the presence of Ni favors glycols yield (39.7 %), therefore it was decided to prepare another catalyst with more amount on nickel in particular with a Ni/Ru atomic ratio of 2 to evaluate whether the yield continues improving. For 2NiRuCa-HT catalyst (entry 11), the yield to glycols was not practically improved due to the sorbitol conversion decreased whereas the selectivity to glycols slightly increased. According to the results obtained, in the presence of higher amount of nickel the sorbitol conversion decreases in relation to the others and reaches an 80.5 % at 4 h. The interest products selectivity increases up to 50.1 % with 2NiRuCa-HT but the yield to 1,2-PG and EG slightly increase compared with NiRuCa-HT reaching almost the same value (40.3 %) after 4 hours of reaction. The product distribution obtained is similar to the other catalyst but the carbon balance improves reaching an 82.2 % at the

end of the reaction. Finally, the NiRuCa-HT catalyst was also tested in the presence of a basic promoter, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (entry 12), where the sorbitol conversion and glycols yield increased to 46.3 %.

In summary, it can be noted that the fact of supporting ruthenium on an alkaline support such as calcium hydroxide significantly improves the yield to glycols reaching values of 25 % and carbon balances higher than 94 % when this same support was loaded as a basic promoter. The RuCa catalyst activation procedure has a moderate effect on the selectivity to glycols improving the PG/EG proportion when the activation was conducted at higher temperatures. **The promoting effect of nickel in this type of catalysts was clear**, the presence of an atomic Ni/Ru ratio of 1 is sufficient for reaching a glycols yield of 46.3 %.

5.6. Characterization of the ruthenium supported catalysts

An **evolved gas analysis by mass spectrometry (EGA-MS) at programmed temperature** of the catalyst decomposition process was carried out. The thermal decomposition in synthetic air of different RuAl-LT, RuCa-LT/RuCa-HT, NiRuCa-HT and 2NiRuCa-HT catalytic precursors (ruthenium and nickel nitrates) and Al_2O_3 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ supports have been explored with the aim of determine the temperature required to form the corresponding oxides (see Figure 5.1).

Fragments $m/z = 2$, $m/z = 17$, $m/z = 18$, $m/z = 30$, $m/z = 32$, $m/z = 44$ and $m/z = 46$ were registered with a mass spectrometer. Significant changes were only appreciated in signals $m/z = 18$ and $m/z = 30$ corresponding to desorbed water and nitrate decomposition respectively. For Al_2O_3 support was only observed a broad peak corresponding to water elimination at 400-650 K. RuAl-LT catalyst exhibits a broad peak associated with nitrates degradation process in the range of 450–650 K. Thus the calcination procedure for this precursor was selected at 623 K (T_{Cl}) for 1 h and under these conditions the oxide phase was formed. To compare, RuCa-LT catalyst was also calcined at this temperature. However for $\text{Ca}(\text{OH})_2$ support a peak at higher

temperatures (maximum at 750 K) was observed. Moreover, for catalysts supported on $\text{Ca}(\text{OH})_2$, the nitrate decomposition profiles presented two peaks one at 575 K and another in the range of 750-800 K. Therefore, for these catalysts, samples RuCa-HT, NiRuCa-HT and 2NiRuCa-HT, a more suitable calcination process was conducted at 853 K (T_{C2}) for 1h to ensure the complete decomposition of ruthenium and nickel precursors and the formation of the corresponding oxides.

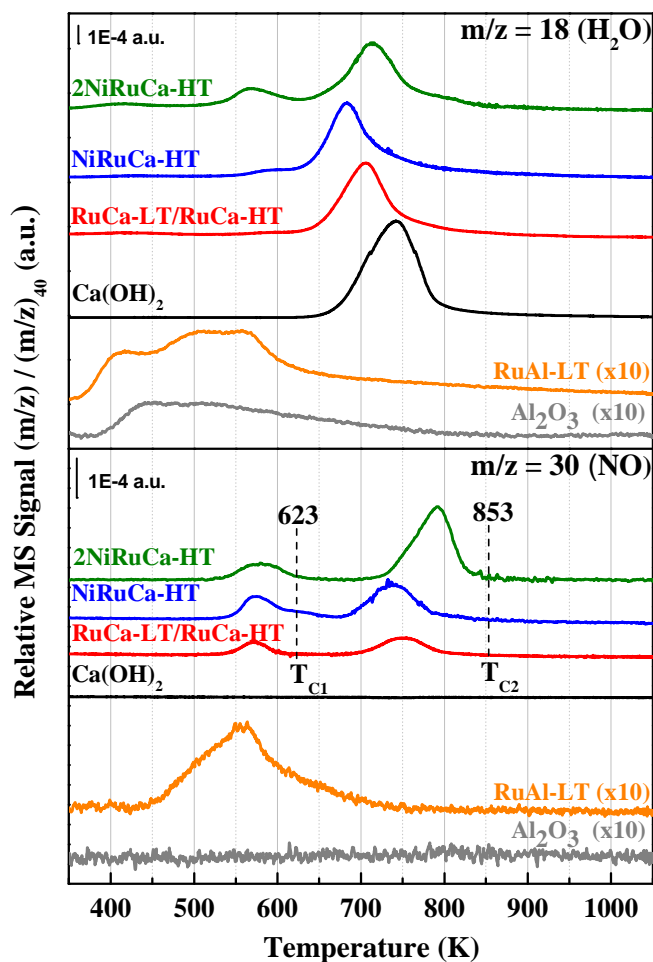


Figure 5.1. EGA-MS profiles for nickel-ruthenium supported precursors.

The reducibility of the calcined catalysts was studied by H_2 -TPR technique. The profiles of different catalysts are displayed in Figure 5.2 where the signals $m/z = 2$ (H_2 consumption) and $m/z = 18$ (removed H_2O) are represented. RuAl-LT sample was calcined at 623 K during 1 h with $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ of 20 vol. % O_2/Ar flow before the H_2 -TPR experiment.

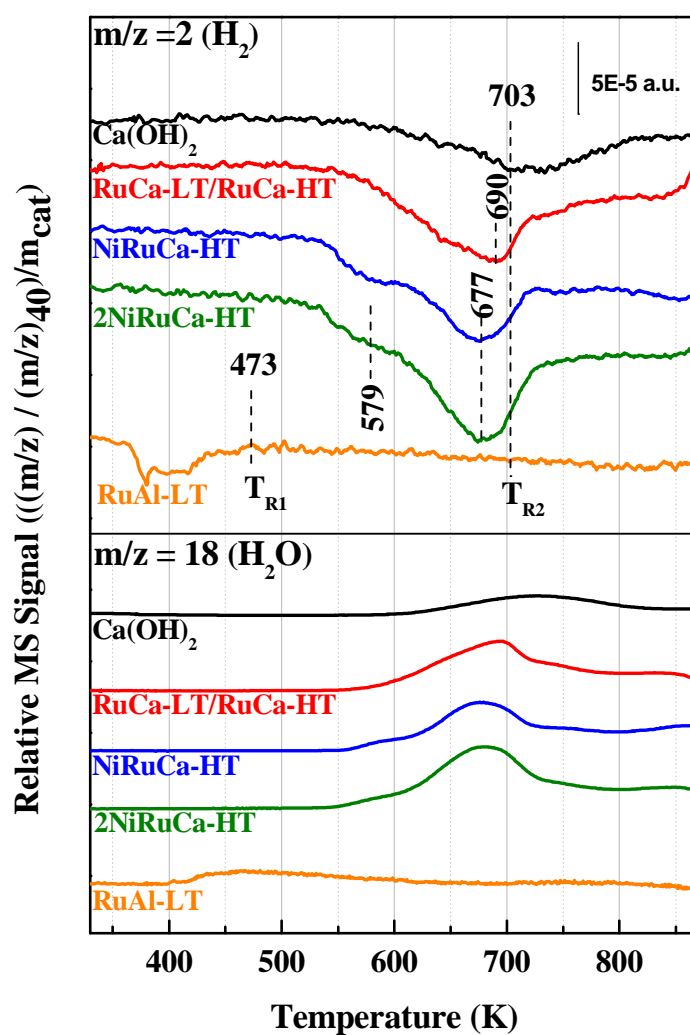


Figure 5.2. H_2 -TPR profiles obtained during H_2/Ar treatment of calcined Ru catalysts.

This catalyst displays a hydrogen consumption peak in the range of 350-450 K which is attributed to reduction of $\text{Ru}^{\delta+}$ species present in RuO_x to metallic ruthenium (Ru^0) [21, 22]. Ruthenium supported on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ samples were calcined at 853 K (T_{C2}) during 1 h with $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ of 20 vol. % O_2/Ar flow before the H_2 -TPR experiments. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ shows a small and broad peak for H_2 and H_2O at high temperature range between 650-800 K, which could be associated with surface impurities on this support. By the other hand RuCa calcined catalyst presents a hydrogen consumption peak with the maximum at 690 K. Compared with RuAl-LT is clear that the interaction of ruthenium with this second support is much stronger because its reduction occurs at significantly higher temperatures. When nickel is added to RuCa-HT catalyst (NiRuCa-HT and 2NiRuCa-HT samples), the hydrogen consumption peak is shifted to lower temperatures (677 K) suggesting that the presence of nickel facilitates the ruthenium reduction possibly due to an interaction between both elements. In these catalysts, a shoulder is also observed at 579 K which can be attributed to the nickel oxide reduction to metallic nickel.

Accordingly to the H_2 -TPR results, RuCa-HT, NiRuCa-HT and 2NiRuCa-HT catalysts previously calcined at 853 K (T_{C2}) are reduced at 703 K (T_{R2}) during 0.5 h with $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ of 5 vol. % H_2/Ar to ensure the complete transformation of ruthenium and nickel oxides to metallic ruthenium and nickel respectively. To prevent ruthenium and nickel sintering, a reduction temperature slightly higher than the maximum hydrogen consumption shown in the corresponding profiles is selected. In summary, we can say that the reduction profiles of these samples indicate that **the interaction of ruthenium with the basic support $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is stronger than with alumina**. Furthermore, **a certain interaction between nickel and ruthenium could exist as nickel favors ruthenium reducibility**.

XRD patterns of the ruthenium catalysts studied in this work are represented in Figure 5.3. RuAl-LT diffractogram (see Figure 5.3.A) showed peaks corresponding to Al_2O_3 with tetragonal structure (1, JCPDS 046-1131) and a contribution of Ru^0 (2, JCPDS 006-0663) was observed at $2\theta = 44, 38.7, 58.5, 68.5$ and a shoulder at 86° overlapping with some of the most important diffraction peaks of Al_2O_3 . For catalysts

supported on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (see Figure 5.3.B) the peaks of Ru^0 phase are not observed suggesting that ruthenium in these samples presented a small particle size and a high dispersion on this support. Diffraction peaks associated to metallic nickel, RuO_x , NiO_x or solid solution of Ru-Ni phases are not observed in the rest of catalysts. Hence, the appearing peaks in each diffractogram make reference to phases of the support. RuCa-LT presents peaks of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with hexagonal structure (3, JCPDS 081-2040) but less intense than for the same support in the absence of ruthenium.

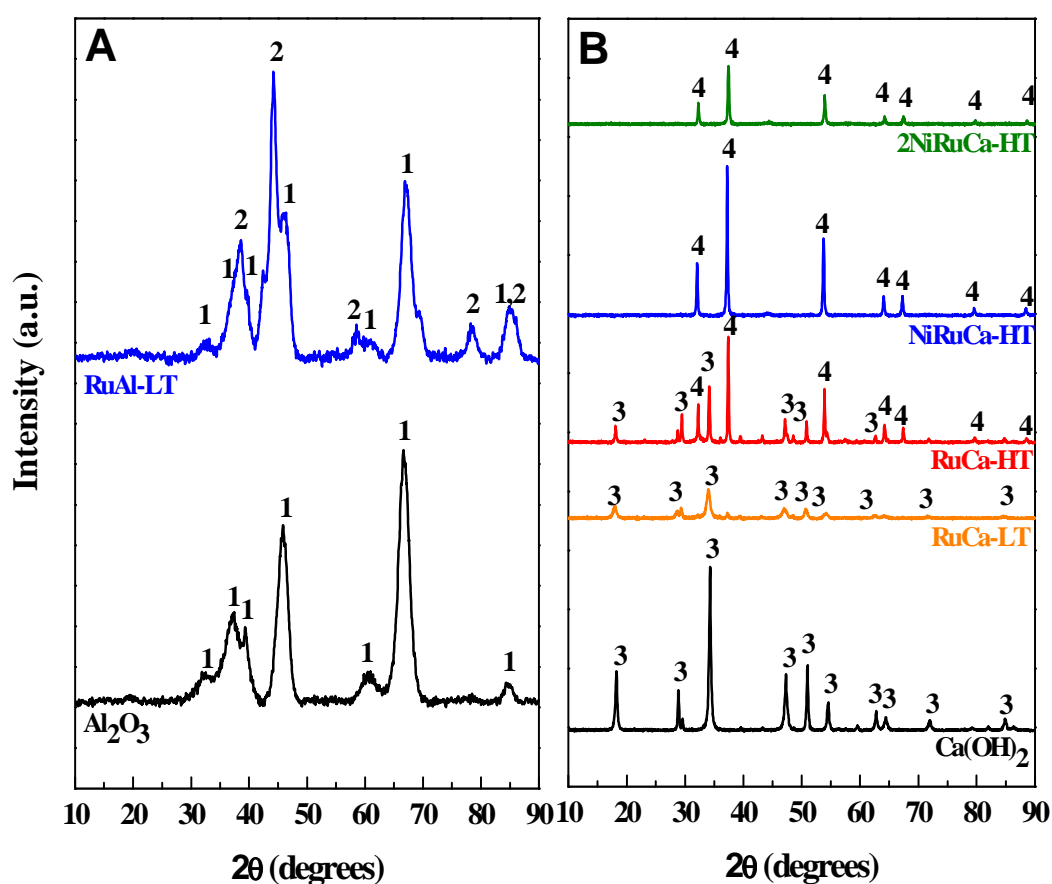


Figure 5.3. X-ray diffraction patterns of the Ru supported catalysts; where (1) Al_2O_3 (JCPDS 46-1131), (2) Ruthenium (JCPDS 06-0663), (3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (JCPDS 081-2040), (4) CaO (JCPDS 37-1497).

Diffraction peaks associated with metallic ruthenium are not observed, which suggests that ruthenium presents a good dispersion on this support in comparison with alumina. The same catalyst RuCa-HT activated at higher temperatures shows diffraction peaks attributed to Ca(OH)_2 with hexagonal structure (3, JCPDS 081-2040) and also peaks corresponding to calcium oxide with cubic structure (4, JCPDS 037-1497). Catalysts containing nickel as metallic promoter (NiRuCa-HT and 2NiRuCa-HT) display only diffraction peaks associated with calcium oxide with cubic structure (4, JCPDS 037-1497), suggesting that the presence of nickel promotes dehydration of Ca(OH)_2 to give CaO.

In summary, **ruthenium and nickel do not show diffraction peaks when they are supported on calcium hydroxide indicating a good dispersion of both metals in these samples.**

X-ray photoelectron spectra (Ru 3d and Ni 2p regions) of the RuAl-LT, RuCa-LT, RuCa-HT, NiRuCa-HT and 2NiRuCa-HT catalysts were evaluated with the aim of identifying the oxidation state of the ruthenium and nickel species present on the catalyst surface and the surface atomic ratio for both metals or metal and support. The Ru 3d_{3/2} level could not be properly evaluated due to its overlapping with C 1s region. Therefore, carbon is not used as reference and the metal of the oxide or hydroxide employed as support in each catalyst was taken as reference: Al 2p (74.5 eV) for RuAl-LT [21] and Ca 2p (346.5 eV) for metals supported on Ca(OH)_2 catalysts [23].

Figure 5.4 shows the XPS spectra of Ru 3d region for the different ruthenium supported catalysts. Ruthenium species in this region present a doublet associated with the 3d_{5/2} and 3d_{3/2} levels separated 4.1 eV. This region is more complex because there is also a peak associated to C 1s (284.6 eV) from adventitious hydrocarbons and another peak centered around 289-290 eV corresponding to C 1s level attributed to CO_3^{2-} [23] present in the catalysts supported on Ca(OH)_2 (RuCa-LT, RuCa-HT, NiRuCa-HT and 2NiRuCa-HT). In any case, we will pay attention to the spectral region between 278 and 284 eV which corresponds to the internal level of Ru 3d_{5/2}. This region shows two contributions one at 279-281 eV and another one at 282 eV

which are attributed to species Ru^0 and RuO_x respectively [21, 24-26]. The first contribution is centered at 280.1 eV for catalysts containing nickel (NiRuCa-HT and 2NiRuCa-HT), whereas the maximum at 280.7 eV was observed for RuAl-LT and RuCa-LT catalysts or at 281.6 eV for RuCa-HT sample activated at higher temperature.

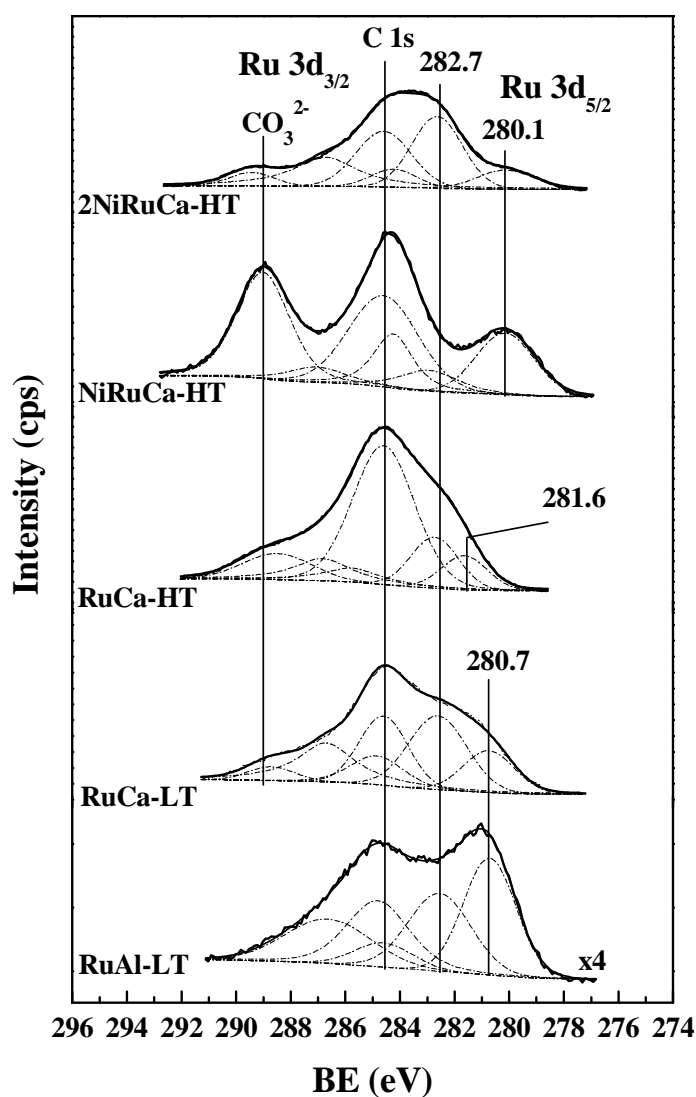


Figure 5.4. Ru 3d XPS spectra obtained for the Ru activated catalysts.

This peak with this binding energy is attributed to ruthenium in totally reduce state (Ru^0), however, the shift to higher binding energies shown by RuCa-HT catalysts suggested that ruthenium is partially more oxidized than in the rest of samples despite the activation procedure. In addition, in all the catalysts, a second contribution is registered around 282.7 eV which is related to partially oxidized ruthenium species ($\text{Ru}^{\delta+}$) [21, 25].

Figure 5.5 displays the Ni 2p level for NiRuCa-HT and 2NiRuCa-HT catalysts. In both spectra, in Ni $2p_{3/2}$ region, a nickel satellite peak appears at 860 eV which is caused by the loss of kinetic energy of the photoelectron emitted to excite a valence electron to an unoccupied orbital, along with a peak at 854.8 eV for NiRuCa-HT and at 853.8 eV for 2NiRuCa-HT level. Accordingly to literature, binding energies at of 854-855 eV correspond to Ni^{2+} species [27]. In our case there is a shift to lower binding energies respect to 854.0 eV in 2NiRuCa-HT. Therefore, it can expect that Ni^0 and Ni^{2+} species coexist on 2NiRuCa-HT catalyst and mainly Ni^{2+} species are present over NiRuCa-HT surface. The presence of nickel in oxidized state is confirmed by the presence of the satellite peak that is characteristic of this kind of nickel.

These results suggest that **there is an electronic transfer from Ni to Ru, much more clearly for NiRuCa-HT catalyst**. If the Ni proportion increases in the catalyst, this transfer progresses to a lesser extent. The promoting effect of nickel must be associated with such electronic transfer between nickel and ruthenium due to some interaction between both species.

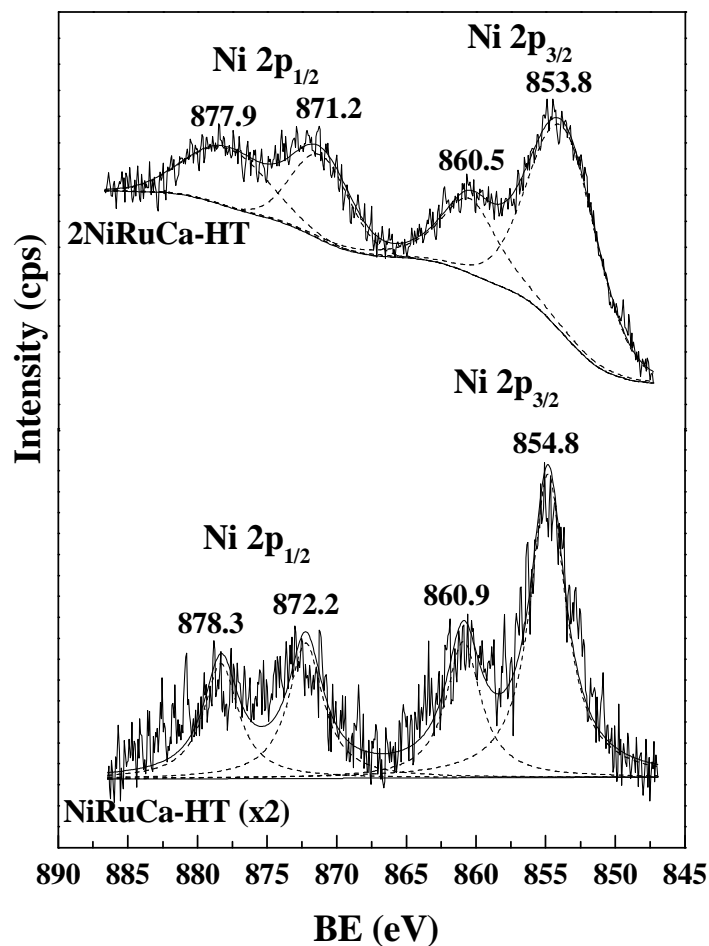


Figure 5.5. Ni 2p XPS spectra obtained for the Ru activated catalysts.

Table 5.3 summarizes the binding energies reported for ruthenium and nickel in all the catalysts tested. In this table there is also given the surface atomic ratios Ru/X, Ni/X and Ni/Ru, being X (Al or Ca) the metal support used as reference. In view of the results obtained, it is observed that RuCa-LT catalyst presents the higher amount of ruthenium exposed on the surface. However, over the total ruthenium exhibited, a 67 % are partially oxidized ruthenium species, whereas on RuCa-HT is 61% being majority versus reduced ruthenium species present therein. RuAl-LT catalyst instead presents almost half exposed as reduced ruthenium and the other half as Ru^{δ+} species.

For the catalysts incorporating nickel, **NiRuCa-HT shows the higher proportion of reduced ruthenium species over its surface (70 %)** possibly being the cause for displaying a better activity in sorbitol hydrogenolysis. In 2NiRuCa-HT catalyst, most of the exposed nickel appears as Ni²⁺ species, so no complete reduction of nickel species is achieved during the activation procedure.

Table 5.3. Binding energies of Ru 3d and Ni 2p levels and Ru/X, Ni/X and Ni/Ru atomic ratios for the different catalysts.

Catalyst	BE _{Ref} (eV)	Ru 3d _{5/2} (eV)	Ni 2p _{3/2} (eV)	Ru/X	Ni/X	Ni/Ru
RuAl-LT	Al 2p (74.5) Al ₂ O ₃	280.7 (55) 282.5 (45)	-	0.15	-	-
RuCa-LT	Ca 2p (346.5) Ca(OH) ₂	280.8 (33) 282.6 (67)	-	0.28	-	-
RuCa-HT		281.6 (39) 282.7 (61)	-	0.17	-	-
NiRuCa-HT		280.0 (70) 281.5 (30)	854.8	0.07	0.03	0.38
2NiRuCa-HT		280.1 (22) 282.6 (78)	853.8	0.12	0.05	0.44
NiRuCa-HT used 1 run		Ca 2p (347.6) CaCO ₃	280.2 (54) 282.1 (46)	852.3 855.8 857.5	0.83	0.80
NiRuCa-HT used 5 runs	280.1 (62) 282.2 (38)		852.3 855.1 857.3	3.29	5.58	1.7

X: metal atom of the oxide support (Al or Ca).

The values in brackets refer to the percentage of each species.

Concerning to Ru/Ca atomic ratio in NiRuCa-HT and 2NiRuCa-HT catalysts was lower compared with monometallic catalysts and Ni/Ru atomic ratio is also lower than the theoretical atomic relation in both of them. Ni/Ru ratio was similar in both catalysts and below the expected ratio attending to catalysts preparation although 2NiRuCa-HT was impregnated with higher amount of nickel. In summary, from XPS data, **more important than the amount of surface exposed ruthenium, is that ruthenium should be present in the metallic state. There is a promoter effect of**

nickel due to a charge transfer from nickel to ruthenium. But if the nickel load is increased this charge transfer is not as effective.

The conclusions which can be drawn from the previous sections are that the glycols yield with RuAl-LT catalyst cannot be improved by the fact of carrying out the sorbitol hydrogenolysis in an alkaline medium. However, a clear decreasing in sorbitol conversion associated with a glycols selectivity increase is observed. On the contrary, **when ruthenium is supported directly on a basic support Ca(OH)_2 , a noticeable increase in the glycols yield was observed.** This suggests that it is **important the intimate contact between ruthenium and the basic promoter** as it is confirmed by the strong interaction of Ru with support Ca(OH)_2 shown by the TPR profiles **and its high dispersion** (no XRD diffraction peaks were observed). The promoting effect of nickel on the catalyst RuCa-HT is clear after observing the activity measurements. This could be associated with the fact that **nickel favors the ruthenium reducibility as well as the Ca(OH)_2 dehydration to CaO, possibly because of some metal-metal interaction.** The interaction between nickel and ruthenium is confirmed by XPS data, where **a charge transfer from nickel to ruthenium is clearly observed, at least for NiRuCa-HT catalyst.** It was considered that this interaction between metallic species of nickel and ruthenium in presence of a basic promoter favors the dehydrogenation of sorbitol to form some unsaturated intermediates which are subsequently hydrogenated to form our interest products.

5.7. Reusability of NiRuCa-HT catalyst and its characterization after reaction

To examine the stability of **NiRuCa-HT** catalyst, which presents a promising catalytic behavior in the sorbitol hydrogenolysis to glycols, it was reused during five reaction cycles. After the first run (4 h), the reactor was cooled. Then, a filtration cell was used for separate the catalyst from the reaction liquid. The solid catalyst was dried in an oven at 383 K for 12 h. Once dried and weighed, it was observed that there

was a significant weight loss because they were only recovered 47.9 mg from 325.8 mg initially charged to the reactor. Considering this fact, it was clear that **the catalyst was not stable in the reaction medium and the Ca(OH)₂ support was solubilized during the reaction**. Consequently and with the aim of reusing this catalyst in more than one reaction cycle, it was decided to incorporate the same amount of Ca(OH)₂ loss in the first run as a sacrificial agent to prevent a higher loss of the support and allows to reuse NiRuCa-HT catalyst. To know the amount of Ca(OH)₂ that had to be replenished in each cycle, the chemical analysis of the liquid reaction products by total reflection X-ray fluorescence (TXRF) analysis was required. The amount of Ca(OH)₂ solubilized in the reaction medium was exactly 275.2 mg.

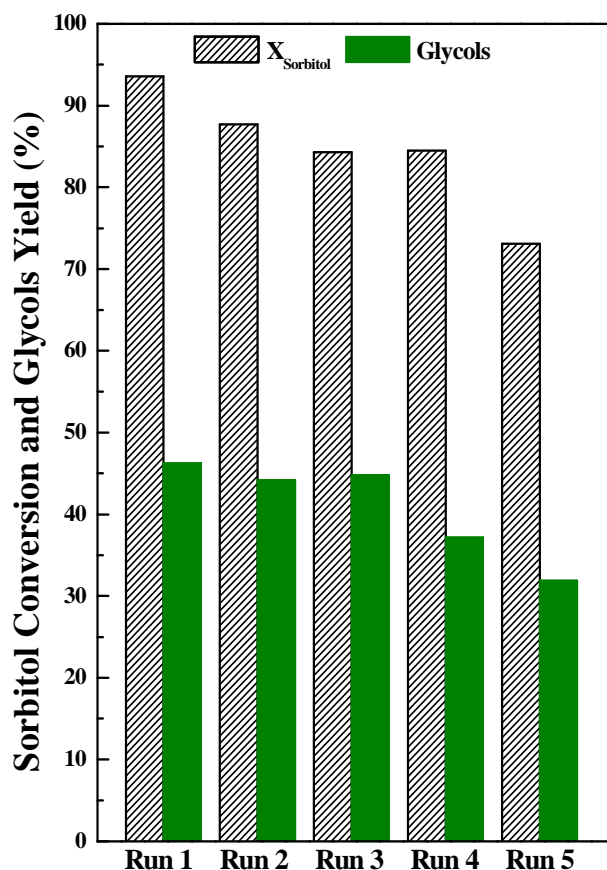


Figure 5.6. Reutilization tests for NiRuCa-HT catalyst.

Therefore, after each run, the catalyst was separated from the reaction products by centrifugation and it was loaded again into the reactor along with a fresh sorbitol solution and 0.275 g of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for a new reaction cycle. The results obtained are shown in Figure 5.6. NiRuCa-HT catalyst showed a slight deactivation, being more intense with the increasing of the number of runs. In this point, it is necessary emphasize that the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ loaded in each run is relatively low (4.6 wt.% respect sorbitol) compared to other works where the basic promoter added reaches a 15 wt. % with respect to sorbitol [11]. The glycols yield pass from a 46.3 % (run 1) to 32.0 % (run 5) with this procedure by loading a certain amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as a sacrificial agent and to perform the reaction under alkaline conditions. **Thus NiRuCa-HT catalyst shows a good catalytic activity in the sorbitol hydrogenolysis but a certain amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ has to be replenishing for the next run.**

Although the results are very promising, it is necessary to know more in depth what is happening with the catalyst as the number of runs increases to identify which are the main deactivation causes.

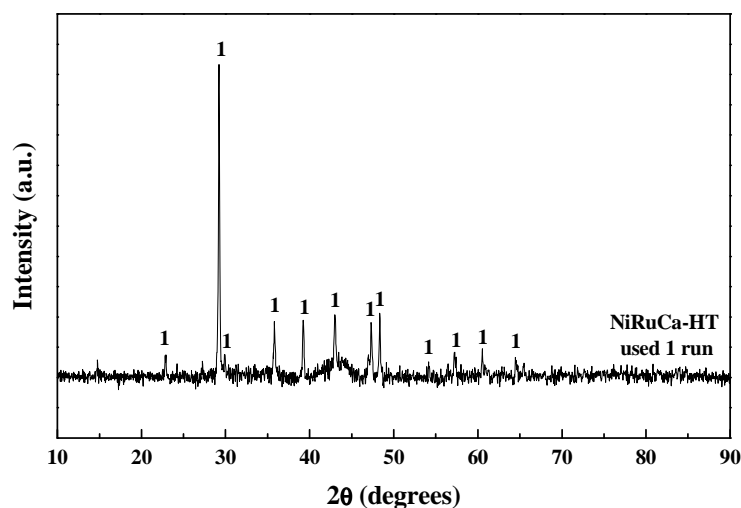


Figure 5.7. X-ray diffraction pattern of the NiRuCa-HT used catalyst.

To do this, **we have proceeded to characterize the solid catalyst used after the reaction.** The diffractogram only shows CaCO_3 diffraction peaks (JCPDS 001-0837) and no other peaks corresponding to Ru^0 and/or Ni^0 were detected suggesting that these species are highly dispersed in the used catalyst.

X-ray photoelectron spectra of Ru 3d and Ni 2p regions of NiRuCa-HT fresh and used catalysts after one and five reaction runs are drawn in Figure 5.8 and Figure 5.9.

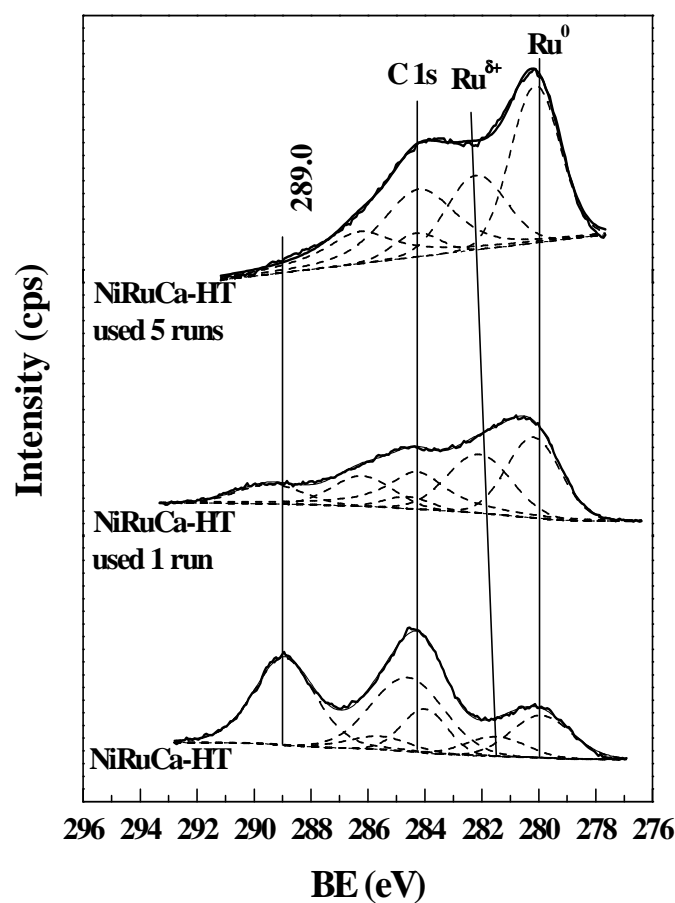


Figure 5.8. Ru 3d XPS spectra of NiRuCa-HT used catalyst at different runs.

The aim was follow the evolution of the oxidation state of ruthenium and nickel species with the number of runs. In this case, it has been taken as reference Ca in CaCO_3 (347.6 eV) [23] present in these used samples. If we analyze Ru 3d spectra (Figure 5.8), besides the overlapping at around 284.6 eV of C 1s with Ru $3d_{3/2}$, in the Ru $3d_{5/2}$ regions appears two contributions one at 280.2 eV corresponding to ruthenium in the reduced state and a second component at 282.1 eV which indicates the presence of RuO_x species in the used catalyst after reaction [21]. In this region, it is also possible to observe another peak at 289.0 eV corresponding to CO_3^{2-} of CaCO_3 present in these catalysts.

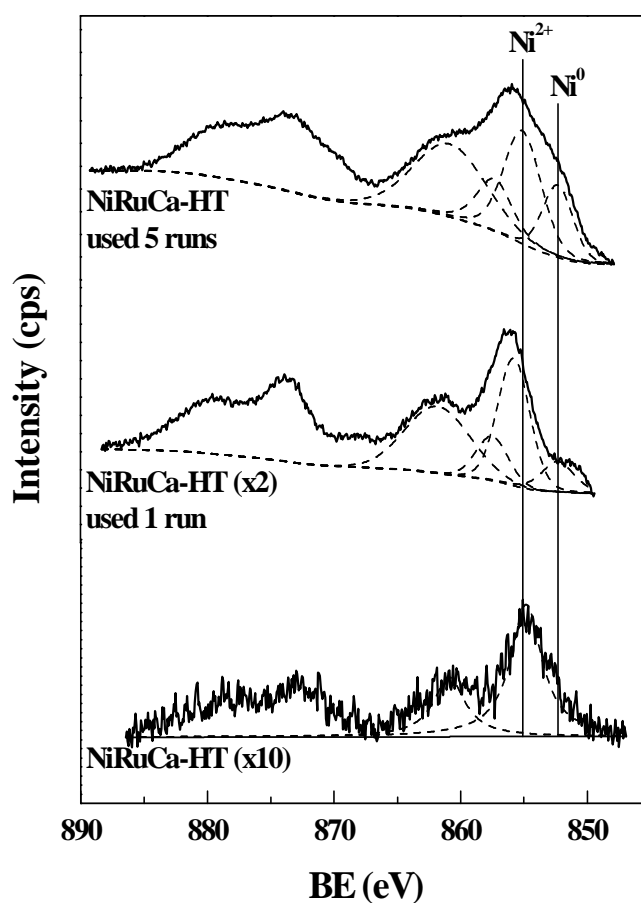


Figure 5.9. Ni 2p XPS spectra of NiRuCa-HT used catalyst at different runs.

Concerning to Ni 2p region (Figure 5.9), two contributions are observed in Ni 2p_{3/2} level with the corresponding Ni 2p_{1/2} components displaced 17.4 eV. The component at 855.0 eV is due to NiO species [28] while the one at 852.3 eV implies the presence of Ni⁰ species in the used catalyst which increase with the number of runs and it could indicate a minor interaction between both metals (Ni and Ru) explaining the partial deactivation observed. Finally, a third component is observed for nickel at 857.5 eV on the used catalysts. The intensity of this signal does not evolve with the number of runs and it could be associated with nickel hydroxide species present on the surface of the catalysts used.

In Table 5.3, the binding energies of levels Ru 3d and Ni 2p and the surface atomic ratios Ru/Ca, Ni/Ca and Ni/Ru are recorded for NiRuCa-HT used catalyst after one and five runs. It is observed that among the total ruthenium exposed, more than half appears as metallic ruthenium but a trend is not clear with the number of runs. But it seems that **the amount of metallic ruthenium is lower when the catalyst is used**. In the case of nickel, in the fresh catalyst all the nickel exposed appears as Ni²⁺ **and the amount of metallic nickel species (Ni⁰) in the surface of the catalyst clearly increases with the number of cycles**. Concerning to Ru/Ca and Ni/Ca ratios, a significant increase is observed when the catalyst is used during 5 runs but it could be associated with the dissolution and the consequent lost of Ca(OH)₂ during the reaction. As a result, the Ni/Ca and Ru/Ca ratio are larger for the used catalysts. The Ni/Ru ratio is also higher for the used catalysts compared to those displayed by fresh catalysts. The catalyst **NiRuCa-HT is not stable in the reaction medium because the Ca(OH)₂ support is dissolved** during the reaction as a consequence of the formation of acid by-products. However, when the reuse experiments were conducted **by incorporating fresh Ca(OH)₂ as a sacrificial agent to replenish which has been solubilised, the glycols yield is stable for at least three runs** and it starts to fall moderately in the four and five runs. This behavior is noteworthy because the experiments reported in the literature show a significant faster deactivation or the catalysts are stable but because the amount of catalyst or basic promoter loaded respect to initial sorbitol are very high and therefore they are not comparable with our results.

5.8. Conclusions

The main conclusions of this chapter on the **selective conversion of sorbitol to glycols under alkaline conditions** are:

- ✓ When **ruthenium is directly supported on an alkaline support** such as $\text{Ca}(\text{OH})_2$, **a significant increase in the yield to glycols was observed** compared with RuAl-LT catalyst wherein the alkaline promoter was added separately to the reaction medium. This suggests that it is important an intimate contact between the ruthenium species and the basic promoter.
- ✓ **There is a promoting effect of Ni in RuCa-HT catalyst** reaching around a 40 % of glycols yield after 4 h of reaction. It could be associated with the **interaction between Ni and Ru species by a charge transfer** favoring the ruthenium reducibility and therefore the dehydration of sorbitol and the subsequent hydrogenation of the unsaturated intermediates formed by retro-aldol condensation to finally produce selectively glycols.
- ✓ **NiRuCa-HT was not stable** in the reaction medium because its $\text{Ca}(\text{OH})_2$ support is solubilized during the reaction. **But resetting the amount of support solubilized in each run, the glycols yield remains almost stable after five reaction cycles.**

5.9. Bibliography

- [1] D. Reyes-Luyanda, J. Flores-Cruz, P.J. Morales-Pérez, L.G. Encarnación-Gómez, F. Shi, P.M. Voyles, N. Cardona-Martínez, *Top Catal* 55 (2012) 148-161.
- [2] P.L. Dhepe, A. Fukuoka, *Catal Surv Asia* 11 (2007) 186-191.
- [3] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 5161-5163.
- [4] P. Yang, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Cuihua Xuebao Chin. J. Catalysis* 32 (2011) 716-722.
- [5] A. Wang, T. Zhang, *Accounts Chem Res* 46 (2013) 1377-1386.
- [6] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem* 12 (2010) 539-554.
- [7] J. Sun, H. Liu, *Green Chem* 13 (2011) 135-142.
- [8] M. Banu, P. Venuvanalingam, R. Shanmugam, B. Viswanathan, S. Sivasanker, *Top Catal* 55 (2012) 897-907.
- [9] N. Li, G.W. Huber, *J Catal* 270 (2010) 48-59.
- [10] L. Ye, X. Duan, H. Lin, Y. Yuan, *Catal Today* (2012).
- [11] L. Zhao, J.H. Zhou, Z.J. Sui, X.G. Zhou, *Chem Eng Sci* 65 (2010) 30-35.
- [12] K.L. Deutsch, D.G. Lahr, B.H. Shanks, *Green Chem* 14 (2012) 1635-1642.
- [13] X. Chen, X. Wang, S. Yao, X. Mu, *Catal Commun* 39 (2013) 86-89.
- [14] I.M. Leo, M.L. Granados, J.L.G. Fierro, R. Mariscal, *Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 614-621.
- [15] M. Banu, S. Sivasanker, T.M. Sankaranarayanan, P. Venuvanalingam, *Catal Commun* 12 (2011) 673-677.
- [16] J. Sun, H. Liu, *Catal Today* 234 (2014) 75-82.
- [17] D.K. Sohounloue, C. Montassier, J. Barbier, *React Kinet Catal L* 22 (1983) 391-397.
- [18] J.H. Zhou, M.G. Zhang, L. Zhao, P. Li, X.G. Zhou, W.K. Yuan, *Catal Today* 147 (2009).
- [19] T. Soták, T. Schmidt, M. Hronec, *Appl Catal A Gen* 459 (2013) 26-33.
- [20] F. Auneau, M. Berchu, G. Aubert, C. Pinel, M. Besson, D. Todaro, M. Bernardi, T. Ponsetti, R. Di Felice, *Catal Today* (2014).

- [21] V. Mazziari, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P.C. L'Argentiare, N.S. Fagoli, *Appl Surf Sci* 210 (2003) 222-230.
- [22] V. Choque, P.R. de la Piscina, D. Molyneux, N. Homs, *Catal Today* 149 (2010) 248-253.
- [23] M.L. Granados, M.D.Z. Poves, D.M. Alonso, R. Mariscal, F.C. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, *Appl Catal B-Environ* 73 (2007) 317-326.
- [24] M.G. Cattania, F. Parmigiani, V. Ragaini, *Surf Sci* 211–212 (1989) 1097-1105.
- [25] H.Y.H. Chan, C.G. Takoudis, M.J. Weaver, *J Catal* 172 (1997) 336-345.
- [26] A.M. Hengne, N.S. Biradar, C.V. Rode, *Catal Lett* 142 (2012) 779-787.
- [27] A. Masalska, *Catal Today* 137 (2008) 439-445.
- [28] H. Li, D. Yu, Y. Hu, P. Sun, J. Xia, H. Huang, *Carbon* 48 (2010) 4547-4555.

Capítulo 6

Direct conversion of cellulose to glycols over nickel supported on silica catalysts: oxide promoters, identification of the active phase and stability.

6.1. Introduction.....	179
6.2. Preparation of the catalysts.....	182
6.3. Effect of oxide promoters in the catalytic behavior of nickel supported on silica samples	183
6.4. Effect of activation procedure on catalytic behavior of NiWSi catalyst....	190
6.5. Stability of NiWSi-800-873 catalyst.....	203
6.6. Conclusions	205
6.7. Bibliography	207

In this chapter we have studied the catalytic activity of nickel catalysts supported on SiO₂ (a neutral support), in the direct conversion of cellulose to glycols (EG and 1,2-PG) evaluating the promoting effect of W, Mo and Nb oxides incorporation to understand the role of these promoters. The identification of the active species in this reaction was developed by the physicochemical characterization of the prepared catalysts and a study of the activation procedure of the more active catalyst in this work is carried out to favor the active phase formation. Finally, we have evaluated the stability of the best catalyst in the reaction medium by its reutilization.

6.1. Introduction

The search of new sustainable energy and chemicals sources is required due to the decline of oil available reserves and the increasing of their demand associated with lower CO₂ emissions and a less environmental impact. Lignocellulose biomass appears as an interesting alternative as it could replace fossil fuels because of its high carbon and hydrogen content in liquid fuels and chemicals production [1, 2]. Lignocellulose biomass is made up of lignin (15-25 %), hemicellulose (23-32 %) and cellulose as its main component (38-50 %) [3, 4]. Currently, cellulose is mostly intended to paper, textile or wood industry, however, the use of cellulose as a starting material is gaining importance in many catalytic processes for high-value compounds production [5-7].

Cellulose presents a high crystalline and robust structure which confers it resistant properties and makes it difficult to be attacked or dissolved in most of the solvents. Therefore to overcome this drawback cellulose requires a previous physical treatment that provides it a higher amorphous character or the use of enzymes, mineral acids or hot compress water leading to difficulties in products separation and corrosion problems [8]. Cellulose conversion generally requires a first stage of hydrolysis to produce glucose, which can be transformed by different processes to obtain a wide variety of products with a high-added value, as HMF and its derivatives, levulinic acid and polyols [9]. Consequently one of the challenges of the last decade is based on the study of the one-pot conversion of cellulose to interest products.

Our work focuses on the direct conversion of cellulose to glycols (EG and 1,2-PG). These glycols along with other polyols as glycerol, erythritol, xylitol, mannitol or sorbitol display a variety of applications as food additives or in plastics, medical and pharmaceutical industries. Specifically, 1,2-PG and EG are used as antifreezes, lubricants, hydraulic fluids or as monomers for thermoplastics synthesis. EG is the one which presents a larger market with an annual consumption of 20 million metric tons mostly for PET production for fibers and bottles [10]. Nowadays it is obtained from petroleum derivatives, in particular from ethylene by a series of reactions as cracking, epoxidation and hydration. Thus, one of the objectives of this chapter is to develop a more sustainable process for converting cellulose directly to glycols.

One of the earliest works based on the direct conversion of cellulose to polyols was conducted by Fukuoka et al. [11] in which sorbitol and mannitol production was studied by the hydrolysis of cellulose to glucose and the subsequent hydrogenation to sugar alcohols. The effect of the metal and the support used was analyzed and they found that the highest yields were achieved using combining acid supports with metals as Pt or Ru and they were also reused in at least three reaction cycles. The problem with these catalysts is the use of expensive metals which increases the cost of the process as higher catalyst/cellulose ratios should be used to reach high yields. Polyols distribution varies with the type of catalyst, the use of additives to the reaction medium and the operating conditions such as temperature, hydrogen pressure and substrate concentration among others [12, 13]. Thus, Zhang et al. [14, 15] have reported in pioneering works catalysts based on W_2C for obtaining polyols with less carbon atoms and in particular EG in one-pot reaction with cellulose as starting agent. They study the promoter effect of nickel in these catalysts and they observed that with 2 wt. % Ni- W_2C/AC catalyst a 61 % EG yield is achieved when they worked at 518 K, 6 MPa of H_2 for 0.5 h. In the later studies Zhang et al. [16] have reported that the combination of Raney Ni and H_2WO_4 presents an EG yield of 65 %, which could be associated to the high activity of Raney Ni for hydrogenation and its inertness for further degradation. These authors [9, 10] suggest that when the conversion of cellulose to glycols was studied at 6-10 MPa of H_2 , in the temperature range of 503-523 K and for 0.5-4 h, the catalysts used can be categorized into two groups. One formed by catalysts based on

tungsten carbides and phosphides without metals addition which are already active in this reaction, but glycols yield improve especially when Ni is incorporated. The second group would be composed of catalysts based on tungsten species as W, WO₃ and H₂WO₄, combined with a transition metal and supported on an inert material as activated carbon. With both groups of catalysts EG yield reaches a 60-70 % in the best cases.

By the other hand Park et al. [17] proposed another type of catalysts for the direct conversion of cellulose to glycols. They examined Pt catalysts supported on H-ZSM-5 with different Si/Al molar ratio. Such catalysts present a 30 % of overall EG and 1,2-PG yield and a cellulose conversion of 90-96 %. These authors subsequently reported NiW catalysts focusing their study on analyze the influence of Al molar fraction in SiO₂-Al₂O₃ support. They compare their activity with other samples of CuW, FeW or CoW but the best results were obtained with NiW supported on SiO₂-Al₂O₃ with a molar ratio Al/(Al + Si) = 0.6 reaching an EG yield of 23.3 % working at 518 K, 6 MPa of H₂ for 2 h [18]. Cao et al. [6, 19] have reported the study of Ni and WO₃ loads on SBA-15 in samples of Ni-WO₃/SBA-15 prepared by incipient wetness impregnation and observe that for catalyst with a 3 wt. % Ni and 15 wt. % of WO₃ a 70 % of EG yield is achieved at 503 K, 6 MPa of H₂ and 6 hours of reaction. Based on the physicochemical characterization is found that there is a strong interaction between NiO and WO₃ which promotes the reduction of WO₃ and restrains the reduction of NiO.

Although there is a depth study related to reaction conditions to obtain the maximum yield to glycols, there are few works that examine the stability of these systems in the reaction medium. It is well known that for heterogeneous catalysts in liquid reactions, the stability is one of the most important challenges. It has been observed that these catalysts suffer deactivation and in general due to the leaching of metals in the reaction medium [16, 20], therefore a more systematic study by the characterization of the deactivated catalyst is required.

Despite these results, it still remains unclear whether the excellent performance shown in this reaction is exclusive to NiW catalysts or maybe other oxide promoters similar to tungsten oxides as molybdenum and niobium, which provide also acid character to these catalysts, could have a promoting effect as well. In addition, the role of tungsten species and the active phase is still unknown in this catalytic system.

6.2. Preparation of the catalysts

The NiSi catalyst has been prepared by incipient wetness impregnation of an aqueous solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) on SiO_2 ($208 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) to obtain a catalyst with 5 wt. % of nickel. With the aim of evaluating the incorporation effect of a promoter on NiSi, three more catalysts were also prepared by adding W, Mo and Nb with an atomic ratio Ni/X (X = W, Mo and Nb) equal to 0.63. Firstly, ammonium tungstate hydrate $[(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ (Sigma-Aldrich) and ammonium molybdate tetrahydrate $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Sigma-Aldrich) salts were dissolved in deionized water and they were incorporated to SiO_2 support by incipient wetness impregnation method. Both samples were dried in an oven at 383 K for 12 h. Then a second incipient wetness impregnation of nickel nitrate hexahydrate $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Sigma-Aldrich) dissolved in deionized water was conducted to incorporate Ni obtaining NiWSi and NiMoSi catalysts. NiNbSi catalyst was prepared with the same procedure detailed above but niobium (V) oxalate hydrate $[\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NbO}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ (Sigma-Aldrich) was dissolved in an oxalic acid solution (0.1 M) before impregnating on SiO_2 . Then it was dried in an oven at 383 K for 12 h and subsequently a second impregnation of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution to incorporate nickel in the sample was carried out. Another catalyst named NiWSi-L was also prepared by the same procedure as NiWSi catalyst but in this case although the ratio Ni/W = 0.63 was maintained, the Ni and W content was lower for both metals, 3 wt. % Ni and 15 wt. % W instead of 5 wt. % Ni and 25 wt. % W. Reference sample of WSi, wherein nickel is not incorporated, was prepared by incipient wetness impregnation of $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ on SiO_2 . All catalysts were dried in an oven at 393 K for 12 h

to obtain the catalytic precursors. Table 6.1 includes the nomenclature and nominal composition of different catalysts prepared in this work.

Table 6.1. Nomenclature and nominal composition of the NiXSi catalysts.

Catalyst	Ni content (wt. %)	X ^a content (wt. %)	Ni/X ^a atomic ratio
NiSi	5	-	-
NiNbSi	5	12.5	0.63
NiMoSi	5	13	0.63
NiWSi	5	25	0.63
WSi	-	25	-
NiWSi-L	3	15	0.63

^a Metal of the oxide promoter incorporated into the catalyst (Nb, Mo and W).

All the precursors were activated by (i) calcination under a 20 vol. % O₂/Ar flow of 100 mL.min⁻¹ at 700 K (heating rate of 10 K.min⁻¹) for 0.5 h and (ii) reduction in 5 vol. % H₂/Ar flow of 100 mL.min⁻¹ at 873 K (heating rate of 5 K.min⁻¹) for 0.5 h. These temperatures were determined by EGA-MS and TPR-H₂ experiments respectively.

6.3. Effect of oxide promoters in the catalytic behavior of nickel supported on silica samples

Table 6.2 shows the catalytic activity exhibited by the different catalysts in the direct conversion of cellulose to glycols. Firstly, the reaction was conducted without catalyst (blank experiment) to evaluate the hydrothermal contribution under our reaction conditions. A 94.3 % of cellulose conversion was achieved. The high value for cellulose conversion under these conditions may be due to H₃O⁺ ions formation at

temperatures above 473 K and under hydrogen pressure capable of promoting cellulose hydrolysis [17, 18]. However, glycols yield was very low (13.2 %) due to by-products formation in absence of catalyst. Thus, the use of a metal catalyst to improve the selectivity to our interest products is required.

Table 6.2. Catalytic behavior of Ni-based catalysts in direct cellulose conversion to glycols. Reaction conditions: 0.5 g cellulose, 30 g H₂O, 0.1 g catalyst, 5.0 MPa H₂, 518 K, 2 h and 700 rpm.

Catalyst	X _{cellulose} (%)	Yield (%)					
		Glycols ^a	Sorbitol	Glucose	Glycerol	PA ^b	Others ^c
Blank	94.3	13.2	7.9	0.0	1.9	1.4	4.8
NiSi	100	19.7	16.6	3.9	3.1	2.4	0.0
NiNbSi	100	19.6	8.4	3.5	1.4	1.5	3.5
NiMoSi	100	19.6	2.5	5.2	1.0	0.3	4.0
NiWSi	100	53.1	3.6	5.1	1.6	2.3	7.6
WSi	100	11.6	0.0	3.2	3.9	0.0	0.0
NiWSi-L	100	21.0	0.0	4.3	3.4	0.0	4.3

^aglycols: 1,2-propanediol and ethylene glycol.

^bpolyols; xylitol, ribitol and erythriol.

^cothers: sorbitan and ethanol.

NiSi catalyst reaches a cellulose conversion value of 100 %, however only slightly improve in glycols yield (19.7 %) compared with blank experiment was observed. This catalyst exhibits the best sorbitol yield (16.6 %) and lower yields to other products such as glucose, glycerol and other polyols. **To improve the glycols yield, the addition of oxides promoters with acid character (Nb, Mo and W) has been explored.** In these cases with NiNbSi, NiMoSi and NiWSi catalysts a total cellulose conversion is also achieved after 2 h of reaction, whereas the glycols yield is significantly higher for NiWSi catalyst reaching a 53.1 %. By the contrary, the other two oxides, Nb and Mo, do not show an increasing in the glycols yield and thus no promoting effect to NiSi catalyst was observed. Therefore, the most

significant difference was that there is a synergic effect in NiWSi catalyst that does not occur in the other two samples.

Since NiWSi catalyst has shown this particularly good behavior to glycols, it seems reasonable to test the Ni free WSi catalyst as reference. For this sample, glycols, glucose and glycerol were the only products detected. The glycols yield was as low as that for blank experiment. Finally, another catalyst with the same Ni/W atomic ratio (0.63) but with less amount of both metals (3 wt. % nickel and 15 wt. % tungsten) was prepared (NiWSi-L) for comparing. This catalyst also reaches a 100 % of cellulose conversion, being only a 21 % the glycols yield and any sorbitol was obtained.

Summarizing, the **combined presence of metallic nickel and a particular tungsten oxide promoter with high metal loads are required to get a synergic effect between** them which allows to achieve high glycols yield in the direct conversion of cellulose. **NiWSi catalyst presents the best catalytic behavior reaching a 53.1% of glycols yield** whereas the catalysts without nickel or tungsten display lower yields to glycols. To explain the catalytic behavior observed, the physicochemical characterization of the different catalysts was carried out.

Figure 6.1.a. shows the **XRD patterns of the fresh catalysts**. All the catalysts exhibit a broad XRD peak corresponding to the amorphous SiO_2 at $2\theta = 22^\circ$ (2, JCPDS 75-1544) used as support. NiSi sample also showed the characteristic diffraction peaks of metallic nickel phase at $2\theta = 44.6, 51.3$ and 76.1° (1, JCPDS 03-1043). NiNbSi diffractogram presents also metallic nickel diffraction peaks along with peaks associated to Nb_2O_5 crystalline phase at $2\theta = 22.5, 28.4$ and 36.6° (5, JCPDS 27-1312). NiMoSi catalyst displays diffraction peaks attributed to MoO_2 phase at $2\theta = 26.9, 36.6$ and 53.4° (3, JCPDS 78-1072) and a small contribution of NiO phase at $2\theta = 43.3^\circ$ (4, JCPDS 04-0835) was also detected. Diffractogram of NiWSi catalyst shows great differences, where the main peaks of WO_2 phase at $2\theta = 23.3, 36.9$ and 54.0° (7, JCPDS 82-0728) appear along with a smaller peak of NiO and with peaks corresponding to the formation of a new phase of NiWO_4 at 2θ

= 30.9, 36.6 and 54.6° (8, JCPDS 15-0755).

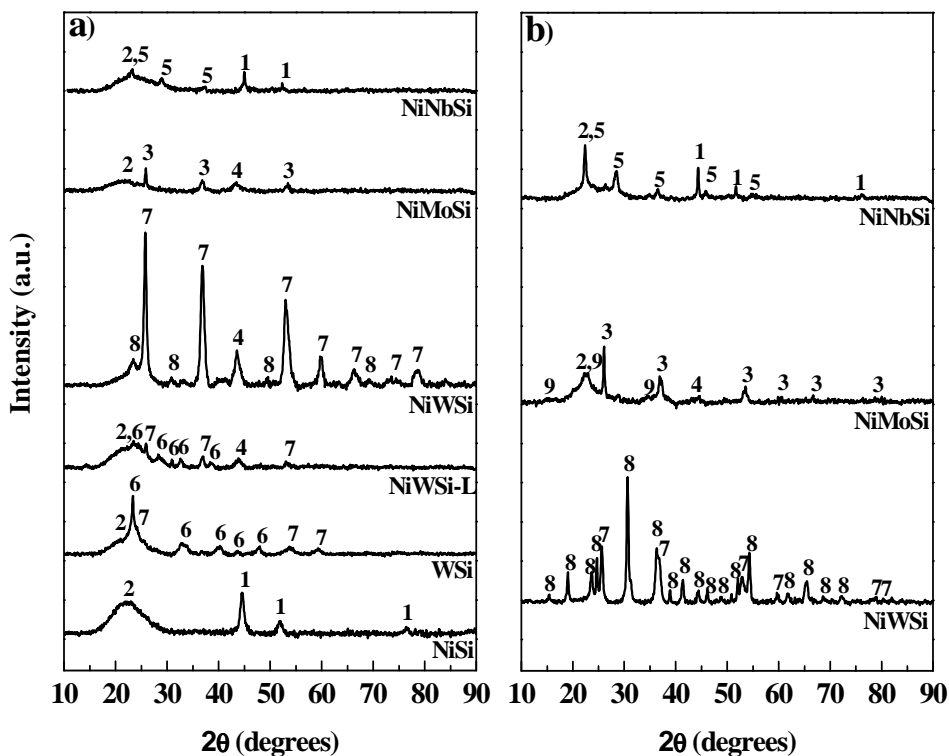


Figure 6.1. X-ray diffraction patterns of the NiXSi a) fresh and b) used catalysts; where (1) Ni⁰ (JCPDS 03-1043), (2) SiO₂ (JCPDS 75-1544), (3) MoO₂ (JCPDS 78-1072), (4) NiO (JCPDS 04-0835), (5) Nb₂O₅ (JCPDS 27-1312), (6) WO₃ (JCPDS 85-0807), (7) WO₂ (JCPDS 82-0728), (8) NiWO₄ (JCPDS 15-0755) and (9) MoO₃ (JCPDS 09-0209).

Comparing this spectrum with that obtained by introducing lower metal loading (NiWSi-L), it shows that along with the peak of NiO, appear other peaks associated to WO₃ phase at $2\theta=23.9, 22.7$ and 33.1 (6, JCPDS 82-0728) and WO₂ but less intense than in NiWSi catalyst. The presence of NiWO₄ was not detected in NiWSi-L sample. Finally, WSi catalyst presents a diffractogram in which crystalline phases of WO₃ (6) and smaller peaks of WO₂ (7) can be observed.

Therefore, in view of the diffraction patterns of the fresh catalysts it can be concluded that **for NiWSi catalyst after the activation procedure the mixed oxide NiWO₄ is formed while no mixed oxides have been detected in NiMoSi and NiNbSi catalysts.** Moreover, for NiWO₄ phase formation a high amount of Ni and W is required. Finally, by increasing the nickel loading the tungsten oxides reducibility from WO₃ to WO₂ is favored which can be inferred by the peaks intensity of these phases.

Figure 6.1.b. shows **XRD diffraction patterns of NiXSi used catalysts.** NiNbSi presents a very intense reflection for metallic nickel (1) indicating that sintering of nickel particles takes place during the reaction. Diffraction peaks associated to Nb₂O₅ phase were more intense than in fresh catalyst as well. NiMoSi used catalysts shows mainly MoO₂ (3) peaks and also shows some peaks associated to MoO₃ at $2\theta = 22.7^\circ$ (9, JCPDS 09-0209) and NiO (4). However, the most significant results were obtained for **NiWSi used catalyst which shows a drastic change in the diffractogram.** Peaks corresponding to WO₂ phase (7) decrease and **most of the observed peaks were assigned to NiWO₄ phase (8)** which was already detected in the fresh catalyst.

Accordingly to the X-ray diffraction results of fresh and used catalysts, it was suggested that the formation of the mixed oxide NiWO₄ in the NiWSi catalyst **could be the responsible of the excellent catalytic performance** shown by this catalyst in the direct cellulose conversion to glycols.

X-ray photoelectron spectra of the NiXSi promoted catalysts were carried out with the aim of identifying the oxidation state of the chemical species present in their surface. Figure 6.2 shows the Ni 2p, Nb 3d, Mo 3d and W 4f regions of the spectra obtained. These samples were taken to analyze in isooctane to avoid direct contact with air.

For **Ni 2p core level** several contributions are observed. One around 852.5 eV was associated with the presence of metallic nickel species (Ni⁰) and a second contribution centered at 855.5 eV corresponding to Ni²⁺ species in nickel oxide [21,

22, 23], which are observed with different intensities in all the catalysts.

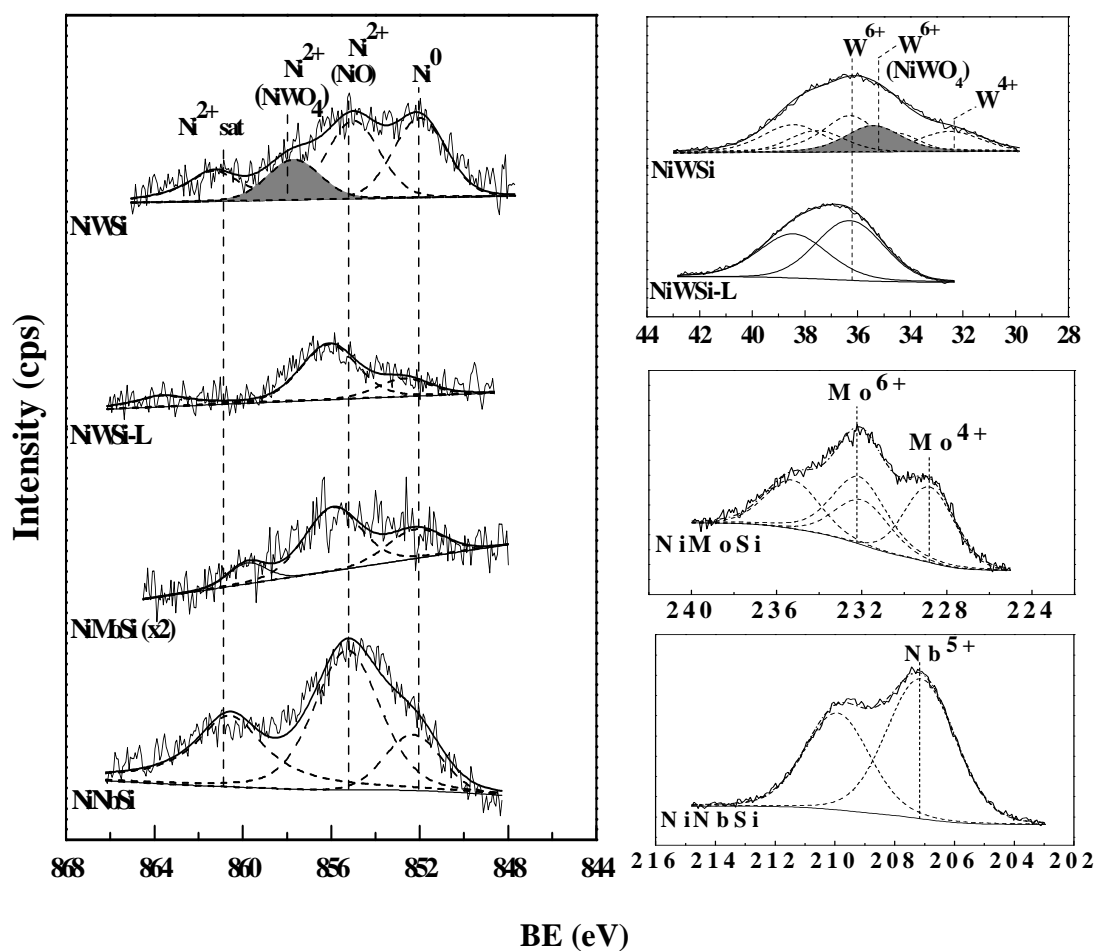


Figure 6.2. Ni 2p, W 4f, Mo 3d and Nb 3d XPS spectra obtained for the NiXSi activated catalysts.

Moreover, it is necessary to emphasize a third component at 857.7 eV for NiWSi catalyst which is associated with Ni^{2+} species in $NiWO_4$ mixed phase [24]. This component was not observed in NiWSi-L catalyst which was prepared with the same procedure but varying the Ni and W content (3 wt. % Ni and 5 wt. % W). Furthermore, in this sample Ni^0 and Ni^{2+} contributions are slightly shifted to higher

binding energies, 852.7 eV and 856.0 eV respectively. For NiMoSi and NiNbSi catalysts, besides Ni⁰ and Ni²⁺ contributions, any component corresponding to a mixed oxide phase was not detected in these samples. In addition, all spectra show primary satellite peaks close to 861 eV due to shake-up electrons [23] but this last peak is not relevant to the discussion and it will not be paid more attention.

For NiNbSi catalyst, **Nb 3d region** showed one contribution at 207.2 eV due to 3d_{5/2} level of Nb⁵⁺ species, and a second contribution at 2.8 eV from the main level attributed to Nb 3d_{3/2} level for this same oxidation state [25]. It is necessary to remember that by XRD there were only detected diffraction peaks of Nb₂O₅ crystalline phase. **Mo 3d region** was also displayed for NiMoSi catalyst, where two peaks at 228.8 eV and 232.2 eV associated with Mo⁴⁺ (MoO₂) and Mo⁶⁺ (MoO₃) species respectively were observed [26]. Two more peaks were also deconvoluted for Mo 3d_{3/2} region separated 3.15 eV higher than the main Mo 3d_{5/2} region. Finally and concerning to NiWSi catalyst, **W 4f region** was also analyzed showing three contributions, it means three bands for W 4f_{7/2} and three more for W 4f_{5/2}. The first one at 32.4 eV associated to W⁴⁺ (WO₂), a second one at 36.3 eV due to W⁶⁺ (WO₃) species and a third contribution at 35.0 eV which is associated to W⁶⁺ in the NiWO₄ mixed oxide phase [24]. The W 4f_{5/2} level contributions shifted at 2.15 eV were also shown in the deconvolution. However, for NiWSi-L catalyst only one component at 36.3 eV due to W⁶⁺ species in WO₃ was registered in W 4f_{7/2} level along with its corresponding contribution in W 4f_{5/2} level shifted 2.15 eV.

These results are consistent with XRD results that shown the **NiWO₄** presence in NiWSi catalyst. This gives additional support to the hypothesis that this **phase is the responsible of the good catalytic behavior observed in the direct conversion of cellulose to glycols**. Moreover, the same catalyst prepared with lower metal content (NiWSi-L) in which no NiWO₄ phase was detected by XRD and XPS experiments displayed a glycols yield significantly lower.

It would be expected that the promoter effect was due to the higher acidity after the tungsten incorporation but attending to the catalysts characterization

NiWO₄ formation in the NiWSi catalyst surface is confirmed. It was shown that the oxide promoter or the acidity provided by its presence, is not the responsible for the catalytic performance of these NiXSi catalysts because for the other oxide promoters (Nb and Mo) this effect has not been observed. The good catalytic behavior of NiW catalyst supported on different supports has been reported [9]. To our knowledge is the first time that clearly the presence of NiWO₄ mixed oxide phase has been associated with the good catalytic behavior in the direct transformation of cellulose to glycols. Therefore, **the objective is to evaluate how we can promote through the activation process the amount of this NiWO₄ mixed oxide**. Accordingly to this proposal, a study of the reduction and calcination temperatures and their effect to this phase formation will be determined in the next section.

6.4. Effect of activation procedure on catalytic behavior of NiWSi catalyst

To promote the amount of NiWO₄, mixed phase presumably responsible for the good catalytic behavior shown by the catalyst NiWSi, we have studied the catalyst activation procedure. First, the calcination temperature was maintained at 700 K while the reduction temperature was changed. To choose appropriately the different reduction temperatures, a **TPR-H₂ experiment** with NiWSi catalyst was carried out (see Figure 6.3). In this figure are displayed those signals which experimented variations during the heating of the calcined sample from 273 K to 1073 K by passing a stream of 100 ml.min⁻¹ with 5 vol. % H₂/Ar. These variations were observed in signal $m/z = 2$ corresponding to the H₂ consumption, $m/z = 18$ due to H₂O released as product of catalyst reduction and $m/z = 28$ associated with CO emission. In view of the profiles obtained for H₂ consumption and H₂O removal, **748, 873 and 998 K were selected as reduction temperatures**. Thus, the activation of NiWSi catalyst consists of a calcination step for 0.5 h with a flow of 100 ml.min⁻¹ of 20 vol. % O₂/Ar followed by a reduction procedure at each of these temperatures for 0.5 h with 100 ml.min⁻¹ flow of 5 vol. % H₂/Ar. The three

activated samples were labeled as NiWSi-700-Y, where 700 indicates the calcination and Y the reduction temperatures.

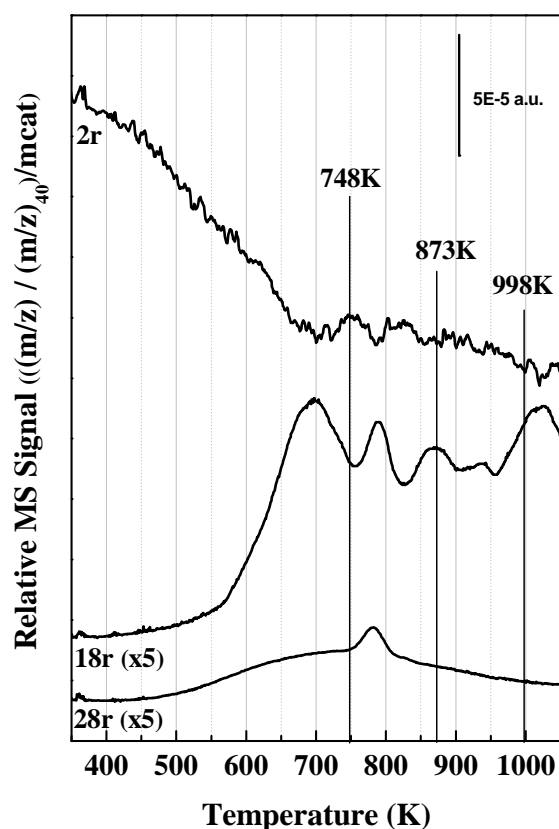


Figure 6.3. TPR-H₂ profile of NiWSi catalyst.

The NiWSi catalyst reduced at different temperature was studied in the direct conversion of cellulose to glycols under identical reaction conditions than in the previous section. The results are shown in Figure 6.4. Cellulose conversion was 100 % in all the cases and the most significant differences were observed in products yield. When the reduction temperature was increased from 748 K to 873 K, a significant increase in glycols yield is observed going from 27.3 % to 53.1 %. However, if we continue increasing this reduction temperature to 998 K, the yield slightly falls reaching a 44.6 %. Besides glycols, other minor products as sorbitol,

glucose, glycerol, polyols and others like ethanol are detected for the three catalysts.

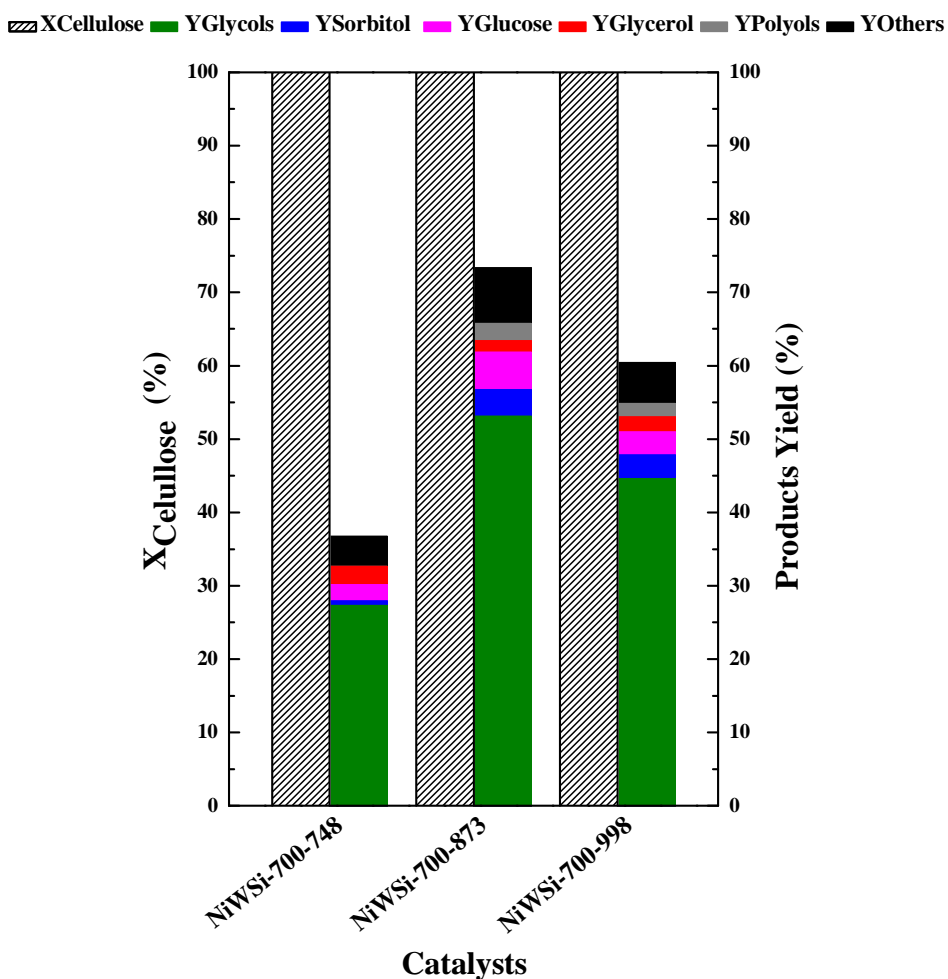


Figure 6.4. Effect of reduction temperature on catalytic behavior of NiWSi catalyst in cellulose conversion to glycols. Reaction conditions: 0.5 g cellulose, 30 g H₂O, 0.1 g catalyst, 5.0 MPa H₂, 518 K, 2 h, 700 rpm.

Thereafter, the physicochemical characterization by XRD and XPS of these three fresh and used catalysts was conducted. Figure 6.5 shows the

diffractograms obtained by XRD for the NiWSi catalysts at different reduction temperatures.

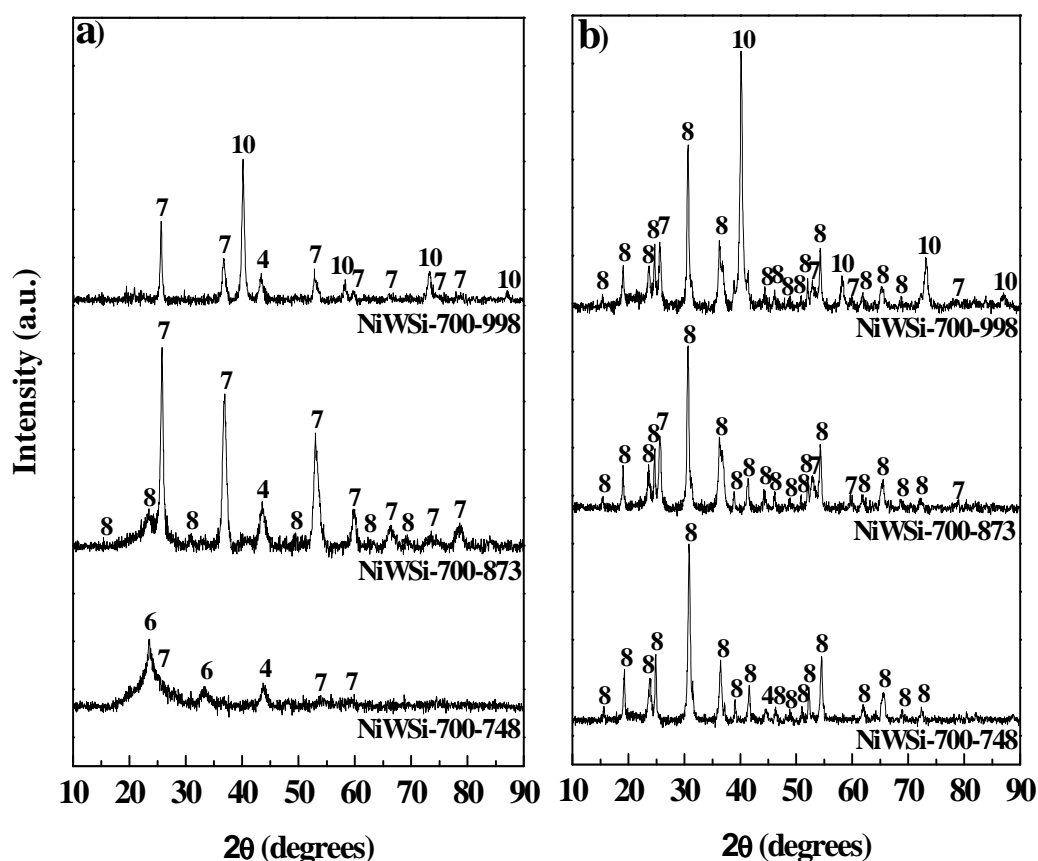


Figure 6.5. X-ray diffraction patterns of a) fresh and b) used NiWSi catalyst activated at different reduction temperatures; where (4) NiO (JCPDS 04-0835), (6) WO_3 (JCPDS 85-0807), (7) WO_2 (JCPDS 82-0728), (8) NiWO_4 (JCPDS 15-0755) and (10) W (JCPDS 04-0806).

In Figure 6.5.a. spectra of fresh catalysts are displayed indicating the diffraction peaks corresponding to different phases. The numbering of the crystalline phases is the same that was used previously in Figure 6.1. The NiWO_4 phase (8) was just observed on NiWSi-700-873 catalyst but not on those activated at higher and lower temperatures. The rest of peaks detected in these

diffraction patterns correspond to WO_3 (6), WO_2 (7) and W (10) crystalline phases, favoring the formation of the latter as reduction temperature increases. It is also shown in the three catalysts a NiO (4) peak at an angle of 43.4° . Figure 6.5.b shows the diffraction patterns of these three catalysts after reaction. In comparison to the fresh samples it is necessary to point that after reaction, NiWO_4 phase (8) was the predominant independently of the reduction temperature used in the activation process. In addition, for NiWSi-700-873 used catalyst some peaks corresponding to WO_2 are identified and in catalyst NiWSi-700-998 reduced at higher temperature, peaks of WO_2 and metallic W are also clearly observed. But those peaks of metallic W are more intense than in the fresh catalyst due to their agglomeration passing from a particle size of 7.6 nm to 23.8 nm after reaction. Considering these results, it seems **that NiWSi-700-873 catalyst, in which the phase NiWO_4 is already formed after the activation procedure, is the most active in the direct conversion of cellulose to glycols** with yields of 53.1 % after 2 h.

Photoelectron spectroscopy was used to elucidate the chemical nature of the nickel and tungsten species on the surface of catalysts reduced at different temperatures. Figure 6.6 shows the Ni $2p_{3/2}$ and W 4f core level spectra and Table 6.3 summarizes the binding energies along with Ni/W atomic ratios of the NiWSi catalysts. In Figure 6.6.a the **Ni $2p_{3/2}$ level for NiWSi catalyst reduced at different temperatures** are shown to evaluate the presence of NiWO_4 phase on the samples surface. All the catalysts present the four components or peaks previously assigned and therefore it will not be repeated again here. However, it is necessary to highlight that the intensity of the peak associated with NiWO_4 phase at 858.0 eV in NiWSi-700-873 sample, is the highest compared to the other catalysts reduced at minor (748 K) and higher (998 K) temperatures.

To complete these analyzes the corresponding spectrum of **W 4f level** for these samples were displayed in Figure 6.6.b. It is appreciated that as temperature increases, reduction of tungsten oxides is favored passing from WO_3 species present in NiWSi-700-748 catalyst at 36.3 eV, to two components at 36.3 eV (WO_3) and 32.4 eV (WO_2) in NiWSi-700-873 catalyst. Whereas in NiWSi-700-998

catalyst in addition of WO_3 and WO_2 species, the majority component is shown at 31.2 eV due to W^0 species as it was exhibited by XRD experiments. By the other hand, all samples present a component at 35.0 eV due to NiWO_4 phase being predominant, as seen in Ni $2p_{3/2}$ region, in NiWSi-700-873 catalyst.

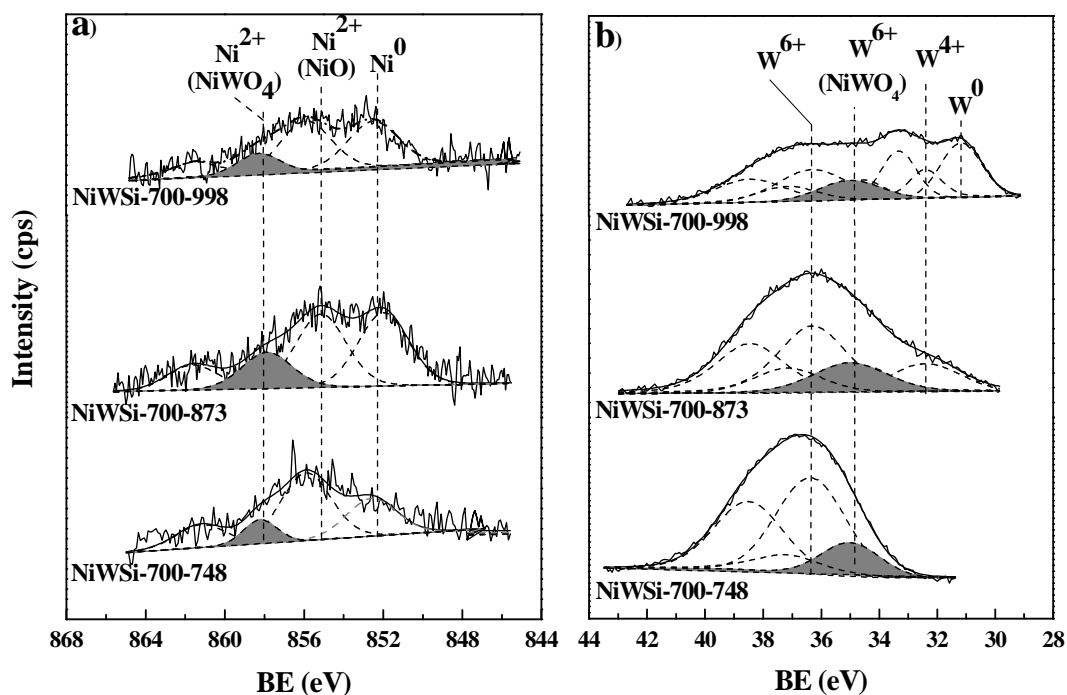


Figure 6.6. Ni 2p (a) and W 4f (b) XPS spectra obtained for NiWSi catalysts reduced at different temperatures.

Moreover the **Ni/W atomic ratios** of these three catalysts are compiled in Table 6.3, in the three first rows, where the values are slightly higher than nominal (0.63). Thus, **it seems to be a direct relationship between the predominant presence of this phase in fresh catalysts with the increase of yield to glycols.** Therefore NiWSi-700-873 catalyst which displayed the majority presence of this phase observed by XRD and XPS experiments, showed the highest yield to glycols.

Table 6.3. Ni 2p_{3/2} and W 4f_{7/2} binding energies (eV) and Ni/W atomic ratios derived from XPS data for NiWSi activated catalysts.

Catalyst	BE (eV)		Ni/W atomic ratio
	Ni 2p _{3/2}	W 4f _{7/2}	
NiWSi-700-748	852.3 (27)	35.0 (23)	0.784
	855.8 (39)	36.3 (77)	
	858.0 (16)		
NiWSi-700-873	852.3 (35)	32.4 (20)	0.735
	855.1 (35)	35.0 (22)	
	858.0 (21)	36.3 (58)	
NiWSi-700-998	852.7 (33)	31.2 (33)	0.881
	856.0 (35)	32.4 (16)	
	858.0 (21)	35.0 (17) 36.3 (34)	
NiWSi-800-873	852.8 (26)	32.4 (4)	0.850
	855.3 (26)	35.0 (32)	
	857.3 (27)	36.3 (64)	
NiWSi-900-873	852.7 (32)	32.4 (8)	0.932
	856.0 (46)	35.0 (20)	
	857.8 (12)	36.3 (72)	

The values in brackets refer to the percentage of each species.

Considering the results above, the following study is based on the **influence of the calcination temperature in the formation of this NiWO₄ phase** conducting the reduction of the samples at 873 K as it was the determined optimum reduction temperature. In Figure 6.7, the **EGA-MS profile of NiWSi catalytic precursors** is displayed. The sample was calcined under a 20 vol. % O₂/Ar flow of 100 ml.min⁻¹ heating at 10 K.min⁻¹ from 273 K to 1073 K. The signals displayed are m/z = 18 due to water elimination, m/z = 28 and m/z = 44 associated with CO and CO₂ released and m/z = 30 relative to nitrates decomposition of the precursor and the consequent oxides formation. A nitrate decomposition peak was shown around 565-570 K along with the corresponding peak of water elimination. This profile

indicates that precursor was completely decomposed at 673 K. Consequently, **NiWSi calcination temperatures were selected at 700 K, 800 K and 900 K** previously to a reduction step at 873 K. The catalysts were labeled as NiWSi-700-873, NiWSi-800-873 and NiWSi-900-873 and they will be examined in the direct conversion of cellulose to glycols.

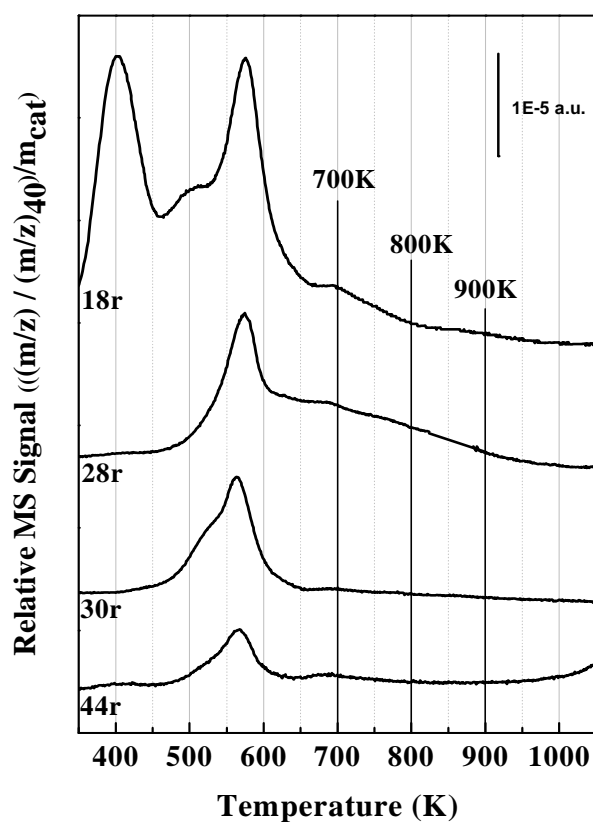


Figure 6.7. EGA-MS profile of NiWSi catalyst.

In Figure 6.8 is shown the catalytic activity of NiWSi samples calcined at different temperatures in the direct conversion of cellulose to glycols at 518 K, 5 MPa of H₂, 700 rpm for 2 hours.

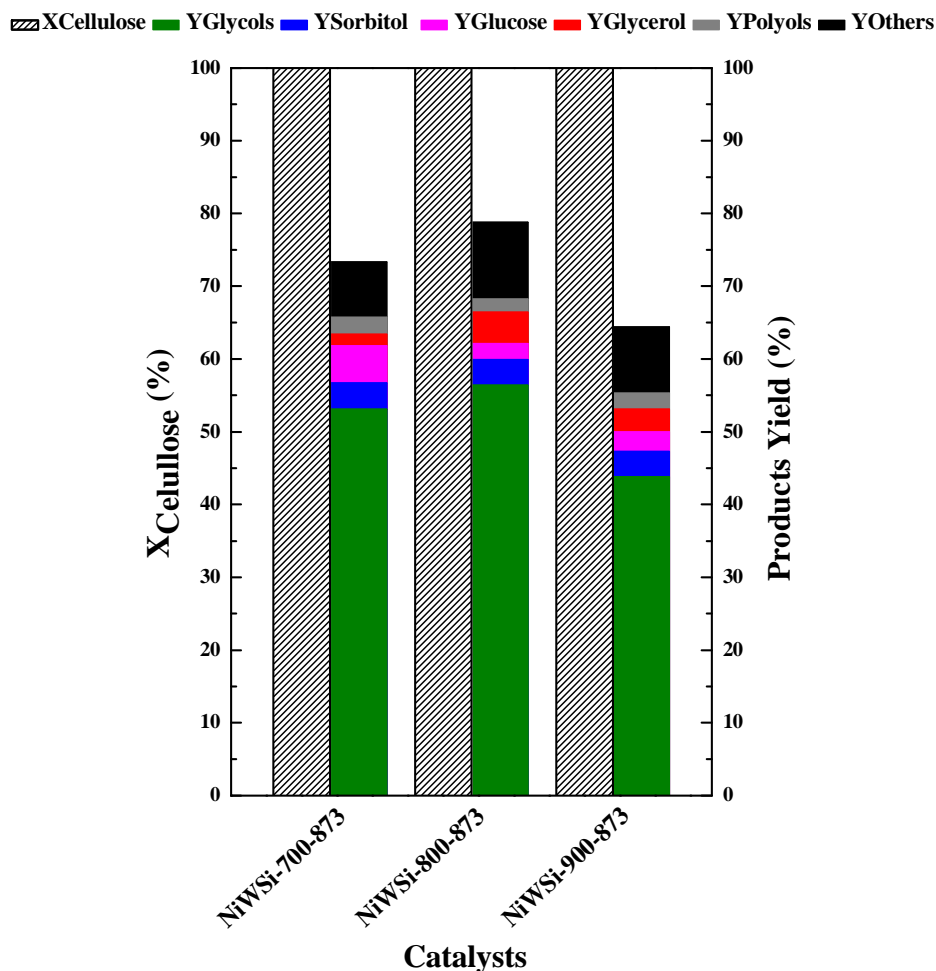


Figure 6.8. Effect of calcination temperature on the catalytic behavior of NiWSi catalyst in cellulose conversion to glycols. Reaction conditions: 0.5 g cellulose, 30 g H₂O, 0.1 g catalyst, 5.0 MPa H₂, 518 K, 2 h, 700 rpm.

It is noted that irrespective of the calcination temperature applied to these catalysts, the cellulose conversion was 100 % in all the cases, however the products yield varies with this temperature. **For lower calcination temperatures, i.e. 700 K and 800 K, glycols yield reaches the highest values, 53.1 % and 56.4 % respectively, but significant differences are not observed.** However, if the catalyst

is calcined at higher temperature (900 K), glycols yield decreases to 43.8 % possibly due to sintering of nickel particles during the calcination process at such elevated temperature. Other minor products as sorbitol, other sugar alcohols such as xylitol and erythritol, glucose, glycerol and ethanol are also obtained in the presence of these three catalysts.

Subsequently and in a similar way that for catalysts reduced at different temperatures, **the physicochemical characterization of these catalysts calcined at different temperature was conducted** to establish the presence of the active phase NiWO_4 and its correlation with the catalytic behavior shown by these catalysts.

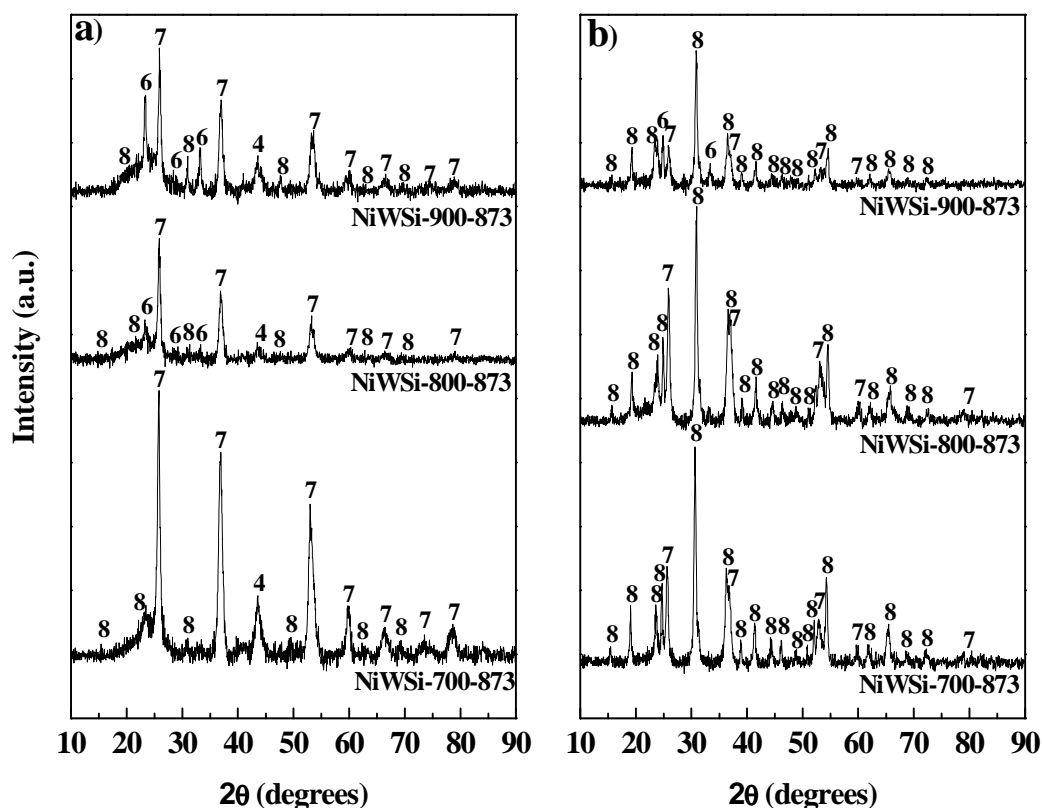


Figure 6.9. X-ray diffraction patterns of a) fresh and b) used NiWSi catalyst activated at different calcination temperatures; where (4) NiO (JCPDS 04-0835), (6) WO_3 (JCPDS 85-0807), (7) WO_2 (JCPDS 82-0728) and (8) NiWO_4 (JCPDS 15-0755).

Figure 6.9.a shows the **diffraction patterns of the fresh catalysts** NiWSi-700-873, NiWSi-800-873 and NiWSi-900-873. It is observed that as the calcination temperature is increased in fresh catalysts, the intensity of WO_2 (7) peaks decreases while WO_3 (6) species are intensified. A component registered around $2\theta = 43^\circ$ corresponding to NiO (4) is also observed. **The NiWO_4 species also appear in the three catalysts without significant differences in intensity.** By the contrary in Figure 6.9.b corresponding to **used catalysts** after 2 h of reaction, the diffraction patterns significantly change compared to fresh catalysts. **The majority of peaks observed are associated with NiWO_4 phase and they are more intense in catalysts calcined at lower temperatures, i.e. NiWSi-700-873 and NiWSi-800-873 catalysts.**

Figure 6.10 displays the **X-ray photoelectron spectra of the catalysts calcined at different temperatures.** Figure 6.10.a shows **Ni $2p_{3/2}$ level** spectra and as it have been mentioned above four components are detected in this region which have been previously associated with the different species of nickel on the surface. The most relevant component in this study is the peak that appears around 857.7 eV which is assigned to Ni^{2+} species in **NiWO_4 phase.** When the intensity of this component is analyzed, it is appreciated that it **is more important in catalysts calcined at lower temperatures** being almost similar for NiWSi-700-873 and NiWSi-800-873 samples.

These results are confirmed by the **W $4f$ level** evaluation represented in Figure 6.10.b. In this region, one component at 32.3 eV is depicted due to the WO_2 species which decreases as the calcination temperature increases. Besides, other two components are recorded, one at 36.3 eV associated with WO_3 present in the three catalysts and another one at 35.0 eV due to **NiWO_4 phase** [24]. As it was observed for Ni 2p level, this component **is greater in NiWSi-800-873 catalyst.** The binding energies of Ni $2p_{3/2}$ and W $4f_{7/2}$ levels of the catalysts calcined at different temperatures are compiled in Table 6.3 (see rows 2, 4 and 5). Moreover in the last column of this table the Ni/W atomic ratios are collected. The trend is that higher temperatures of calcination, higher Ni/W atomic ratio are shown.

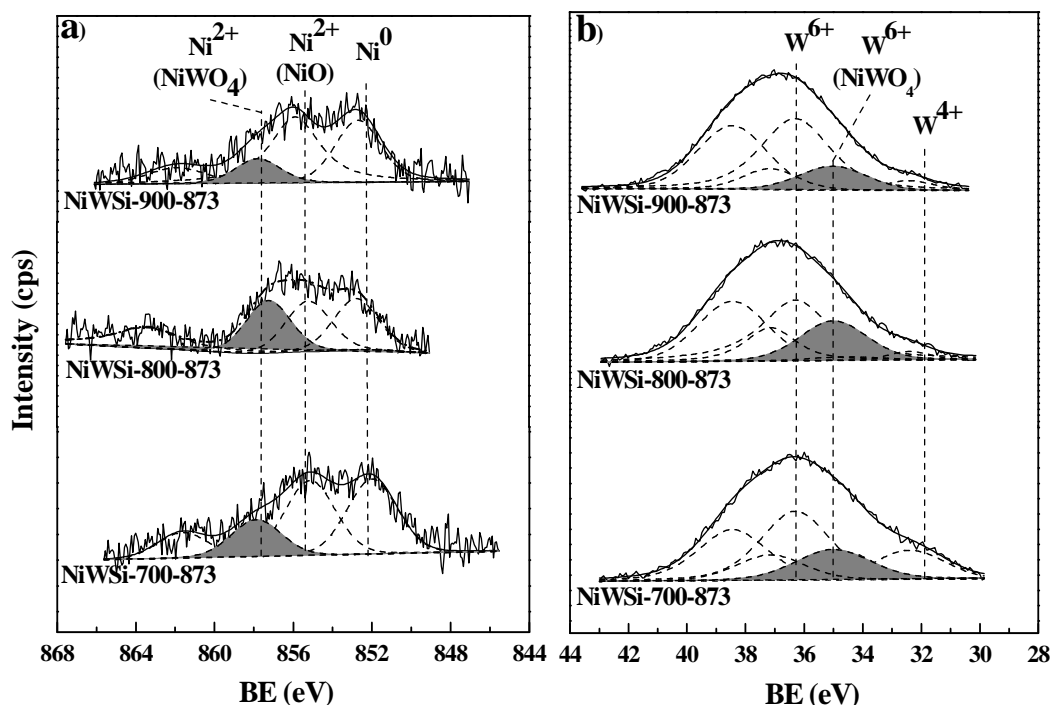


Figure 6.10. Ni 2p (a) and W 4f (b) XPS spectra obtained for NiWSi catalysts calcined at different temperatures.

Finally, Table 6.4 shows the binding energies of Ni $2p_{3/2}$ and W $4f_{7/2}$ levels and **Ni/W atomic ratios of used catalysts** activated under different conditions, it means by varying the calcination and reduction temperature.

In comparison with fresh catalysts it must be pointed that **metallic nickel species are not present in used catalysts** and uniquely Ni^{2+} is detected as NiO and NiWO_4 around 855.5 and 857.7 eV respectively. In W $4f_{7/2}$ level, only a peak around 35.7 eV is represented which should be associated to W^{6+} in NiWO_4 phase which would be agree with the XRD data. Concerning the **Ni/W atomic ratios**, a clear **increase** is observed for the **used catalysts** compared to the fresh samples. One possible explanation could be that during the reaction the tungsten species sintered to a greater extent than nickel species.

Table 6.4. Ni 2p_{3/2} and W 4f_{7/2} binding energies (eV) and Ni/W atomic ratios derived from XPS data for NiWSi used catalysts.

Catalyst	BE (eV)		Ni/W atomic ratio
	Ni 2p _{3/2}	W 4f _{7/2}	
NiWSi-700-748	855.9 (45) 857.4 (30)	35.7 (100)	0.985
NiWSi-700-873	855.8 (37) 857.6 (33)	35.5 (100)	2.610
NiWSi-700-998	855.9 (51) 857.9 (21)	35.7 (100)	3.528
NiWSi-800-873	855.5 (39) 857.6 (29)	35.4 (100)	1.949
NiWSi-900-873	855.7 (46) 857.9 (21)	35.6 (100)	1.381

The values in brackets refer to the percentage of each species.

We can conclude that **during the reaction there is a transformation of the W and Ni species into NiWO₄ phase** and metallic Ni is not present in the used samples. This will be discussed later in the stability studies in the following section. After this optimization study, **the catalyst which displayed the majority presence of NiWO₄ phase (NiWSi-800-873) is the one which shows the highest glycols yield in the direct conversion of cellulose** reaching a value of 56.4 % after 2 h of reaction. Thus, these data suggest a direct relationship between the presence of NiWO₄ phase and the best catalytic performance observed. Once identified the active phase in NiWSi catalysts and optimized the activation process, it seems

necessary to study an important catalytic property, the catalyst stability.

6.5. Stability of NiWSi-800-873 catalyst

NiWSi-800-873 catalyst was selected for this study because it showed the highest formation of NiWO₄ phase in its structure and presented the best catalytic performance in the direct conversion of cellulose to glycols.

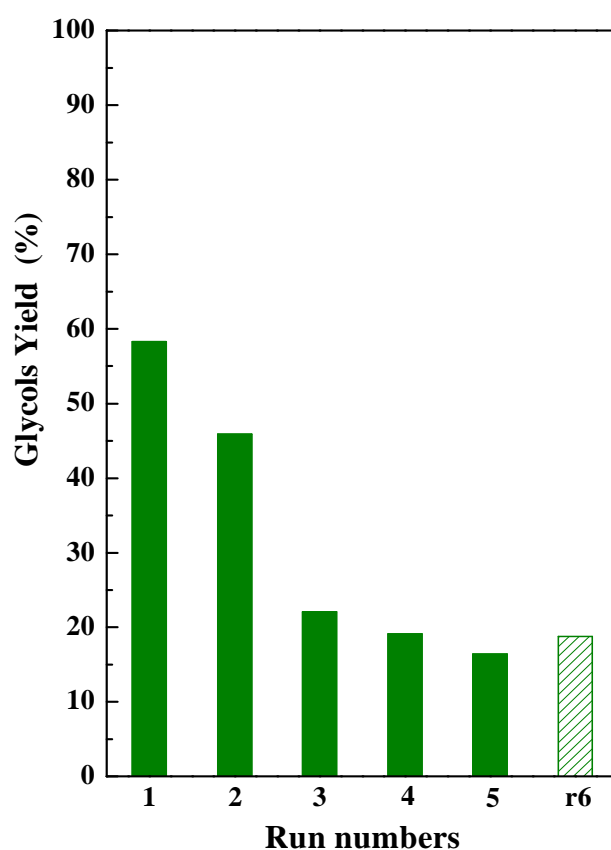


Figure 6.11. Glycols yield in the reusability study of NiWSi-800-873 catalyst. Reaction conditions: 0.5 g cellulose, 30 g H₂O, 0.1 g catalyst, 5.0 MPa H₂, 518 K, 2 h, 700 rpm.

To study its stability in the reaction medium, a series of experiments for the recovery and reuse the catalyst were conducted. The reaction conditions were the same, 518 K, 5 MPa of H₂, 700 rpm and during 2 h. After the reaction and once the reactor was cooled, the liquid products obtained with the catalyst were centrifuged. Then the reaction liquid was carefully separated from the catalyst and it was analyzed by high resolution liquid chromatography. The recovered catalyst was dried and tested without washing in the following cycle. Figure 6.11 shows the catalytic activity shown by NiWSi-800-873 catalyst after 5 reaction cycles with the procedure described above.

It is observed that although cellulose conversion is 100 % in all the cycles, **the catalyst slowly deactivates during the second run** and it already undergoes a significant glycols yield drop in the third reaction cycle **and tends to the autocatalytic reaction values** (see blank experiment in Table 6.2). It is thought that the main cause of deactivation could be the leaching of nickel and/or tungsten species present in the catalyst or dissolution of the SiO₂ support in the reaction medium. Thereby, the **reaction liquids after each run were analyzed by Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF)**. In Table 6.5 are collected the **amounts of Ni, W and Si detected in the reaction liquids** after each run and the total amount for NiWSi-800-873 catalyst.

The **silica loss** detected during the first two runs **was significant along with a more moderate leaching of nickel and tungsten species**. After the third reaction cycle the losses of the three elements were less important. By comparing these results with those represented in Figure 6.11, it was observed that it is in the third run when the most important catalyst deactivation occurs and thereafter the activity drops and remains around 16-18 % of glycols yield. This suggests that much of the activity can be due to catalyst species leaching by homogeneous contribution. To strength this hypothesis, the **recovered catalyst after the fifth run**, once separated from the reaction liquid, is washed with water twice and then it was dried overnight in an oven. Subsequently, it **was regenerated by calcination at 800 K and reduction at 873 K**. This solid was tested in cellulose conversion to glycols (r6 in

Figure 6.11) and it is noted that **the catalyst slightly recovered its activity** reaching a glycols yield of 18.8 %, which was already obtained in run 4. However, this reactivation may be underestimated due to an important catalyst loss by lixiviation during the reutilization and regeneration procedure.

Table 6.5. Leaching of Ni, W and Si in the liquid phase after the recycling tests.

Run	Ni (mg)	W (mg)	Si (mg)
1	0.22	0.94	11.32
2	0.20	0.56	13.22
3	0.05	0.18	2.79
4	0.05	0.07	0.84
5	0.06	0.09	0.42
Total	0.58 (11.6 %)	1.84 (6.9 %)	28.59 (39.7 %)

The values in brackets refer to the percentage of each element that have been leached during the 5 runs in reference to the initial amount loaded.

Thus, the **main catalyst deactivation cause is the leaching of its components**, while the oxidized state of nickel and tungsten species on the catalyst surface seems to be less relevant. These **NiWSi catalysts are not hydrothermally stable under the reaction conditions and metal and support leaching occurred**.

6.6. Conclusions

The main conclusions of this chapter on the **direct conversion of cellulose to glycols over nickel supported on silica catalysts** are:

- ✓ It has been identified a **synergic effect between the nickel and tungsten species** in NiWSi catalysts. The promoter effect of adding W to NiSi catalyst

was not due to the presence of the acid promoter itself, it was **attributed to the NiWO₄ mixed phase formation in this sample** which has been detected by X-ray Diffraction and X-ray Photoelectron Spectroscopy.

- ✓ It was confirmed that in those catalysts where the formation of NiWO₄ phase was favored, were those that displayed the highest glycols yields. Therefore, **the active specie in the direct conversion of cellulose to glycols is NiWO₄**, being **NiWSi-800-873 the more active prepared catalyst** in this work.
- ✓ Attending to the catalysts stability, the NiWSi-800-873 catalyst can only be reused during two reaction cycles since it was deactivated due to **metals and support leaching in the reaction medium**.

6.7. Bibliography

- [1] M.G. Adsul, M.S. Singhvi, S.A. Gaikawai, D.V. Gokhale, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 4304-4312.
- [2] S.G. Wettstein, D.M. Alonso, E.I. Gürbüz, J.A. Dumesic, *Curr Opin Chem Eng* 1 (2012) 218-224.
- [3] P. Yang, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Cuihua Xuebao Chin. J. Catalysis* 32 (2011) 716-722.
- [4] I.M. Leo, M.L. Granados, J.L.G. Fierro, R. Mariscal, *Chinese J Catal* 35 (2014) 614-621.
- [5] P.L. Dhepe, A. Fukuoka, *Catal Surv Asia* 11 (2007) 186-191.
- [6] Y.L. Cao, J.W. Wang, Q.F. Li, N. Yin, Z.M. Liu, M.Q. Kang, Y.L. Zhu, *J Fuel Chem Technol* 41 (2013) 943-949.
- [7] J. Xi, Y. Zhang, Q. Xia, X. Liu, J. Ren, G. Lu, Y. Wang, *Appl Catal A Gen* 459 (2013) 52-58.
- [8] M. Liu, H. Wang, J. Han, Y. Niu, *Carbohydr Polym* 89 (2012) 607-612.
- [9] M. Zheng, J. Pang, A. Wang, T. Zhang, *Chinese J Catal* 35 (2014) 602-613.
- [10] A. Wang, T. Zhang, *Accounts Chem Res* 46 (2013) 1377-1386.
- [11] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 5161-5163.
- [12] F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiac, E. Guillon, N. Essayem, *ChemSusChem* 6 (2013) 500-507.
- [13] G. Liang, L. He, H. Cheng, W. Li, X. Li, C. Zhang, Y. Yu, F. Zhao, *J Catal* 309 (2014) 468-476.
- [14] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, J.G. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 8510-8513.
- [15] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, Y. Shu, A.L. Stottlemyer, J.G. Chen, *Catal Today* 147 (2009) 77-85.
- [16] Z. Tai, J. Zhang, A. Wang, J. Pang, M. Zheng, T. Zhang, *ChemSusChem* 6 (2013) 652-658.
- [17] S.J. You, I.G. Baek, Y.T. Kim, K.E. Jeong, H.J. Chae, T.W. Kim, C.U. Kim, S.Y. Jeong, T.J. Kim, Y.M. Chung, S.H. Oh, E.D. Park, *Korean J Chem Eng* 28 (2011) 744-750.

- [18] I.G. Baek, S.J. You, E.D. Park, *Bioresource Technology* 114 (2012) 684-690.
- [19] Y. Cao, J. Wang, M. Kang, Y. Zhu, *J Mol Catal A-Chem* 381 (2014) 46-53.
- [20] K. Fabičovicová, O. Malter, M. Lucas, P. Claus, *Green Chem* 16 (2014) 3580-3588.
- [21] H. Li, D. Yu, Y. Hu, P. Sun, J. Xia, H. Huang, *Carbon* 48 (2010) 4547-4555.
- [22] C.H. Liu, B.H. Chen, C.L. Hsueh, J.R. Ku, M.S. Jeng, F. Tsau, *Int J Hydrogen Energ* 34 (2009) 2153-2163.
- [23] R. Mariscal, R.M. Navarro, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Micropor Mesopor Mat* 34 (2000) 181-194.
- [24] R. Juškenas, I. Valsiunas, V. Pakštas, A. Selskis, V. Jasulaitiene, V. Karpavičiene, V. Kapočius, *Appl Surf Sci* 253 (2006) 1435-1442.
- [25] B.K. Kaleji, R. Sarraf-Mamoory, A. Fujishima, *Mater Chem Phys* 132 (2012) 210-215.
- [26] T.K.T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti, M. Vrinat, *Appl Catal A Gen* 407 (2011) 29-39.

Capítulo 7

*Conversion of cellulose and lignocellulose to glycols
with supported catalysts based on NiW and PtW.*

7.1. Introduction.....	213
7.2. Catalysts preparation.....	218
7.3. Direct conversion of cellulose to glycols	220
7.4. Activated catalysts characterization.....	224
7.5. Stability of catalysts in the conversion of cellulose to glycols.....	231
7.6. Conversion of lignocelluloses to glycols.....	234
7.7. Conclusions	244
7.8. Bibliography	245

In this chapter, different NiW and PtW based catalysts have been prepared modifying some parameters as the Ni/W atomic ratio, starting precursor salts, preparation methodology, the support and the hydrogenating metal to be studied in the one-pot or direct conversion of commercial cellulose to glycols. Firstly, a brief introduction is given in which the catalytic systems used in this reaction as well as those employed in the direct conversion of lignocellulose to glycols are discussed. The preparation and the activation procedures of all the samples are described and the results obtained by the physicochemical characterization of the activated catalysts are discussed.

After performing the catalytic activity measurements, the most active catalysts in the direct conversion of commercial cellulose to glycols are subjected to a stability study to assess whether they can be reused in more than one reaction cycle without deactivation. Finally, the catalytic activity of these systems is analyzed in the conversion of real lignocellulose to glycols evaluating the use of different *ex-situ/in-situ* biomass pretreatments in the overall glycols yield achieved.

7.1. Introduction

The current problems associated with oil dependency, the lower existing reserves and the environmental concerns due to high CO₂ emissions is promoting the search for new sources for chemicals and fuels production. Among them, lignocellulose biomass is the most attractive alternative because of its abundance, wide dispersion throughout the world and its high carbon and hydrogen content [1-4]. The conversion of biomass into intermediates is becoming very important to cope with the energy demand while emissions of greenhouse gases are minimized. These intermediates could replace petroleum-based feedstock's to produce fuels and high added value chemicals in a biorefinery. Moreover it should be noted that lignocellulose biomass is the only renewable and inedible carbon source that it does not compete with feed.

The lignocellulose biomass is a mixture of structural carbohydrates, among which cellulose represents 38-50 % whereas hemicellulose is between 23-32 % and aromatic polymer lignin with a concentration oscillating of 15-25 % [5-8]. Cellulose is a

biopolymer of D-glucose units linked by β -1,4-glycosidic bonds with a degree of polymerization in the range of 10000-15000. However, despite the large number of hydroxyl groups present in the cellulose, is difficult to dissolve it in water and other solvents due to its highly crystalline structure and the strength of their inter-and intramolecular bonds [2, 8, 9]. Hemicellulose consists of long chains of hexoses and pentoses and therefore it is easier to attack. Lignin is a tridimensional polymer which maintains cellulose fibers together and makes difficult the conversion of the same.

Thus, the challenges in the catalytic conversion of cellulose go towards finding a friendly process as currently mineral acids, enzymes, ionic liquids, supercritical solvents are used to promote its conversion and present problems related to products separation and corrosion [10]. Another important point is the fact that to achieve cellulose attack, strong reaction conditions are needed meaning that the conversion thereof is improved but the selectivity to interest products decreases [11]. Finally, it would be interesting to convert in one step real biomass to interest products although normally biomass treatments to achieve its delignification to facilitate its conversion are required [12].

In recent years, there have been significant efforts to achieve the direct conversion of lignocellulose biomass or cellulose directly into a variety of products as HMF and its derivatives, levulinic acid, gamma-valerolactone, polyols, lactic acid, etc [13]. This chapter focuses on the study of glycols (EG, 1,2-PG and 1,3-PG) production as they are important commodities. Currently their obtainment depends on oil reserves so it would be interesting to produce them by a more environmentally-friendly alternative source [14].

Fukuoka et al. [15] reported in a pioneering work the direct conversion of cellulose to sugar alcohols such as sorbitol and mannitol using supported metal catalysts. More recently, some works have evolved to accomplish direct conversion of cellulose to glycols, polyols of fewer carbon atoms. Therefore, these works focus on the use of catalysts based on the combination of a hydrogenating metal (mainly Ru or

Ni) with acidic species which promote initial cellulose degradation being those derived from tungsten the most used so far.

Wang and Zhang [12, 13] suggest that the conversion of cellulose should be carried out in the presence of H₂ pressures of 6-10 MPa, at a temperature range of 503-523 K and for 0.5-4 h to produce glycols. In addition, the active catalysts can be classified in two groups. One formed by tungsten carbides and phosphides adding a metal as nickel and a second group composed of catalysts based on tungsten species as W, WO₃, H₂WO₄, etc, combined with a transition metal supported on an inert material. With these catalysts glycols yields of 60-70 % have been reached in the best of cases. Thai et al. [16] studied the cellulose conversion to glycols in the presence of a binary catalyst of Raney Ni and tungsten acid and after 0.5 h of reaction the cellulose is completely converted registering a yield of 65 % to EG. Zhao et al. [17] propose the use of catalysts based on WP supported on AC and study the addition of nickel. With these systems and under 518 K, 6 MPa of H₂ for 0.5 h they obtained a 46.0 % and 6.4 % of EG and 1,2-PG respectively for a cellulose conversion of 87.3 %. Zheng et al. [18] analyzed combined Ni and W catalysts supported on SBA-15. Under their operating conditions they recorded yields of 76.1% to EG for a total conversion of cellulose. There are other studies in which the use of other metals as ruthenium is evaluated in this reaction. Thus, Wang et al. [19] studied the cellulose conversion in the presence of ruthenium catalysts supported on phosphotungsten acids and after 4 h of reaction under 4 MPa of H₂ at 518 K a 50.2 % EG yield is reached for a 96.2 % of cellulose conversion. Liu et al. [20] evaluate the WO₃ incorporation into the reaction medium when studying the cellulose conversion in the presence of Ru/C catalysts and they observe that the EG yield is favored reaching a 48.9 % after 0.5 h. In all these works, EG is mostly obtained as a final product, however Xiao et al. [21] propose the use of CuCr based catalysts for this reaction by adding Ca(OH)₂ to the reaction medium. Thereby not only EG but 1,2-PG yields are increased reaching values of 31.4 % and 42.6 % to these products.

However, although the glycols yields obtained are good, there are few existing works concerning to the stability and the reuse of the catalysts under the reaction

conditions employed. Wang and Zhang [12] study the stability of two catalysts one of W_2C and other of Ni- W_2C and observed that they are not stable in the hydrolytic hydrogenation of cellulose because the yield of EG drops with increasing the number of cycles and more drastically from the fourth run. They think that the catalysts deactivation is due to the oxidation of tungsten carbide and nickel sintering. The regeneration of these catalysts in H_2 atmosphere at 823K for 2 h allows partial recovery of its activity. Rataboul et al. [22] study the catalytic activity of a platinum catalyst supported on tungsten alumina in cellulose conversion to 1,2-PG and acetol under H_2 pressure at 463 K. After 24 h of reaction, a yield of 40 % is reached but they analyze the used catalyst and observe by elemental analysis a leaching of Pt and W with a slight increase in particle size as determined by TEM experiments. Therefore, they perform a second reaction cycle but reactivating the catalyst at 573 K for 2 h under H_2 atmosphere, a drop in the conversion of cellulose and in the products yield is still observed. Claus et al. [23] also study the stability of a Ni/W/AC catalyst in the direct conversion of cellulose to EG, 1,2-PG and sorbitol at 498 K and 6.8 MPa of H_2 for 3 h. Under these conditions, an overall yield of 77.8 % is reached, however they reuse this catalyst and observe that its activity falls in the second run and drops more intense after the third cycle. They try to regenerate the catalyst by reduction in H_2 but it does not recover its activity. The causes of deactivation are due to a significant leaching of nickel and tungsten species determined by ICP. Thus, in addition to the sintering of the metal used in these systems which causes a particle size increase, the main cause of catalyst deactivation in the cellulose conversion to glycols is the leaching of its constituents. Therefore, it is interesting to find active and stable catalysts for this reaction avoiding their deactivation.

Besides all these studies, there are already in literature some works based on the direct conversion of real biomass as starting reagent to produce glycols because these processes could compete with the existing procedures to obtain them. Most of these works focus again on the use of nickel catalysts combined with tungsten species. In them, different types of biomass are generally subjected to a previous pretreatment to delignify it and to promote their sugars attack. Pang et al. [24] analyze the corn stalk conversion in the presence of Ni/ W_2C catalysts pretreating this biomass with NaOH,

H₂O₂ or NH₃ to achieve yields of 18.3 % and 13.9 % to EG and 1,2-PG. Sun et al. [25] study this same type of biomass by treating it by steam explosion and with NaOH with Ni/W₂C supported on AC catalysts reaching yields to EG of 20 % after 2 h of reaction. With such catalysts, Li et al. [26] report yields of 51.4 % and 14.2 % to EG and 1,2-PG using birch biomass as starting reagent. Zhou et al. [27] evaluate the Jerusalem artichoke stalk conversion treating it with liquid hot water with Raney Ni catalysts combined with WO₃ and under their operating conditions they achieve a yield of 43.9 % to glycols. In general, when real biomass is employed as reagent a prior pretreatment of the same is required. Conventional treatment agents and the procedures performed to date present certain drawbacks related to corrosion and pollution and in the separation of the fractions obtained. Thus, it is necessary to look for new processes in which these problems are minimized.

Although they have been already described in literature active catalysts for both cellulose and lignocellulose conversion reactions to glycols, there are still some important aspects that require further study to improve these processes. Therefore, one of the challenges of this work is to identify active and stable catalysts in the direct conversion of cellulose to glycols preventing their constituents leaching as it is the main cause of their deactivation. Moreover, since the lignocellulose conversion reactions have been described mostly by carrying out aggressive pretreatments before performing the activity measurements, it is necessary to develop more environmentally friendly processes that favor their conversion to glycols in this case. GVL is considered a green solvent which can be obtained from lignocellulose. Therefore, and taking into account previous works in which has been described that the use of aqueous solutions of GVL allows to dissolve and delignify the biomass, we have studied different *exsitu/insitu* biomass treatments based on this solvent [28-31].

7.2. Catalysts preparation

According to the results of the previous chapter and to find catalysts displaying higher yield to glycols and showing better stability, a series of catalysts based on NiW and PtW were prepared. It aims to assess how the Ni/W atomic ratio, the preparation methodology, the precursor salts, the support and the hydrogenating metal employed affect to their catalytic properties.

Firstly, three catalysts supported on SiO₂ (Sigma-Aldrich, 208 m².g⁻¹) are synthesized from nickel (II) nitrate hexahydrate (Ni(NO₃)₂.6H₂O, Sigma-Aldrich, Crystalline) and ammonium tungstate hydrate ((NH₄)₁₀H₂(W₂O₇)₆.nH₂O, Sigma-Aldrich, ≥ 99.99 %) as tungsten precursor by the incipient wetness impregnation method. The amounts of each salt used were those to achieve three catalysts with different Ni/W atomic ratio maintaining a 5 wt. % of nickel. Thus, 0.4NiWSi, 0.63NiWSi and 1NiWSi catalysts were prepared with Ni/W atomic ratios of 0.4, 0.63 and 1 respectively. For this, the tungsten salt is firstly impregnated on the silica and left to dry overnight at 383 K. Once dried, a second impregnation is carried out to incorporate nickel and then the precursor was dried again at 383 K overnight.

Subsequently to make the comparison appropriately, two other catalysts with a Ni/W atomic ratio of 0.63 are synthesized but one of them was prepared by co-impregnation of both salts, nickel nitrate and ammonium tungstate, over SiO₂ to obtain the catalyst named as 0.63NiWSi-co. Furthermore, following the same preparation methodology and keeping the Ni/W ratio, the 0.63aNiWSi-co sample was prepared employing nickel acetate (Ni(OCOCH₃)₂.4H₂O, Sigma-Aldrich, 98 %) as precursor salt of nickel. To evaluate the influence of the support employed in such catalysts, the sample 0.63NiWAl was synthesized co-impregnating the ammonium paratungstate and nickel nitrate on Al₂O₃ (Sigma-Aldrich, 209 m².g⁻¹) and NiWMCM catalyst, in which the atomic ratio of Ni/W was slightly varied to 0.78, was prepared by incipient wetness impregnation using mixed solutions of ammonium metatungstate ((NH₄)₆(H₂W₁₂O₄₀).nH₂O, Sigma-Aldrich, ≥ 99.99 %) and nickel nitrate over a

zirconium doped mesoporous silica support with a Si/Zr molar ratio of 5 as it was described in previous works [32, 33].

Once the catalytic precursors were prepared, they were dried overnight at 383 K and calcined with 100 ml.min⁻¹ of 20 vol. % O₂/Ar flow at 800 K for 0.5 h. After calcination, the catalysts were reduced with 100 ml.min⁻¹ of 5 vol. % H₂/Ar flow at 873 K for another 0.5 h.

Finally, to study how the use of other metal instead of nickel influences in the catalytic activity of the same, two more platinum-based catalysts and named as 0.05PtWAl and 1.05PtWAl are prepared with a Pt/W atomic ratio of 0.05 and 1.05 respectively. Those catalysts were prepared by sequential wetness impregnation method. γ -Al₂O₃ (Sigma-Aldrich, ≥ 99.9 %) was used as support and it was impregnated using the appropriate amounts of ammonium metatungstate ((NH₄)₆(H₂W₁₂O₄₀).nH₂O, Sigma-Aldrich, ≥ 99.99 %) dissolved in deionised water. Impregnated samples were dried at 383 K overnight and subsequently calcined in air from room temperature up to 723 K at a heating rate of 2 K.min⁻¹, maintaining this temperature for 4h. Pt was then loaded on supported tungsten oxide catalysts by wetness impregnation using tetraammineplatinum (II) nitrate ((Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, Sigma-Aldrich, ≥ 99.995 %)) as precursor. The resulting catalysts were dried and calcined as above and then they were reduced with 100 ml.min⁻¹ of 5 vol. % H₂/Ar flow at 573 K for 1 h. A summary with the nomenclature, metal precursor, preparation methodology and metallic contents of the prepared catalysts for this study is collected in Table 7.1.

Table 7.1. Nomenclature, metal precursor, preparation methodology and nominal metal content of the prepared catalysts in this chapter.

Catalyst	Precursor	Preparation ^a	M ^b /W	[M] wt. %	[W] wt. %
0.4NiWSi	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	S _{IWI}	0.4	5	39.3
0.63NiWSi	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	S _{IWI}	0.63	5	25.0
1NiWSi	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	S _{IWI}	1	5	15.7
0.63NiWSi-co	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Co	0.63	5	25.0
0.63aNiWSi-co	Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	Co	0.63	5	25.0
0.63NiWAl	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Co	0.63	5	25.0
NiWMCM	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Co	0.78	5	20.0
0.05PtWAl	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	S _{IWI}	0.05	1	19.0
1.05PtWAl	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	S _{IWI}	1.05	9	8.0

^aS_{IWI}: Successive Incipient Wetness Impregnation; and Co: coimpregnation.

^bM: hydrogenating metal (Ni or Pt).

7.3. Direct conversion of cellulose to glycols

Figure 7.1 shows the glycols yield exhibited by the catalysts in the direct conversion of cellulose to glycols performed at 518 K, 5.0 MPa H₂, 700 rpm for 2 h following the experimental procedure described in Chapter 3, in sections 3.2.2 and 3.2.3. In all cases the cellulose conversion reached the value of 100 %. In section *a* of this figure, the effect of the **Ni/W atomic ratio** of the three catalysts prepared by successive incipient wetness impregnation was tested. These three catalysts contain a 5 wt. % of Ni and atomic ratios of 0.4, 0.63 and 1 for the catalysts 0.4NiWSi, 0.63NiWSi and 1NiWSi respectively. For an increasing of the Ni/W ratio from 0.4 to 0.63, glycols yield were slightly improved, however, for a higher ratio (Ni/W = 1) the glycols yield slightly decreases. 0.4NiWSi and 1NiWSi catalysts present lower yields to glycols but a higher glucose yield. It seems that 0.63NiWSi catalyst shows a better behavior than the previous two samples because it converts glucose to a greater extent to glycols.

In section *b* of Figure 7.1, the activity showed by a catalyst prepared by co-impregnation with a Ni/W = 0.63 atomic ratio (0.63NiWSi-co) is represented. The glycols yield of both catalysts (0.63NiWSi and 0.63NiWSi-co) **prepared by different methodology** was compared. It is possible to observe that the value of glycols yield achieved by coimpregnated catalyst is 61.4 % after 2 h of reaction. It is slightly higher than for 0.63NiWSi. In addition, for 0.63NiWSi-co catalyst, the carbon balance of the identified and quantified products by liquid chromatography is improved.

To study the influence of the **nickel precursor salt**, the catalyst 0.63aNiWSi-co was synthesized by co-impregnation of the tungsten salt and nickel acetate instead of nickel nitrate and its activity is compared under the same conditions (see section *c* of Figure 7.1). Now, a decreasing to 43.1 % in glycols yield after 2 h was observed. Thus, the use of nickel nitrate favors to a greater extent the catalytic behavior to glycols whereas the use of acetate precursor does not favor the formation of the active phase NiWO₄, as it will be discussed in next section.

In section *d* of Figure 7.1, the effect of the replacement of SiO₂ as a **support** in this type of catalysts was studied. Therefore, the samples 0.63NiWAl and NiWMCM were prepared using Al₂O₃ and a Zr-doped mesoporous silica with a Si/Zr = 5 molar ratio respectively as supports. The glycols yield shown by these catalysts was evaluated but in any case exceeds 25 %. The 0.63NiWAl catalyst presents a 24.2 % of glycols yield but also shows yields of 9.4 % and 6.7 % to sorbitol and glucose respectively. It seems that in the presence of Al₂O₃ a total hydrogenation is not achieved and a 16.1 % yield to these reaction intermediates was identified. On the other hand, the catalyst NiWMCM exhibits a yield of 22.0 % to glycols and lower yields to other reaction intermediates such as glucose, sorbitol, erythritol, glycerol or ethanol. In summary the use of a chemically more inert and less acid support as SiO₂ favors the selective cellulose conversion to glycols with nickel-tungsten catalysts.

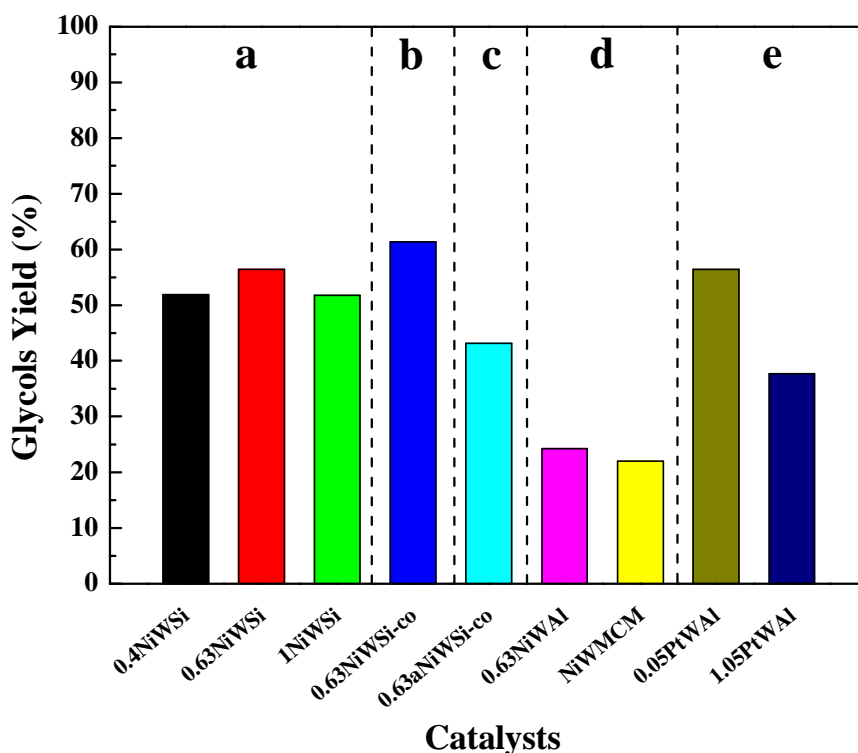


Figure 7.1. Catalytic behavior of activated supported catalysts in the cellulose conversion to glycols. Reaction conditions: 0.5 g cellulose, 30 g H₂O, 0.1 g catalyst, 5.0 MPa H₂, 518 K, 2 h and 700 rpm. The following variables were evaluated: a) Ni/W atomic ratio, b) preparation methodology, c) nickel precursor, d) support and e) active metal.

The use of other **hydrogenating metal** was also studied (section *e* of Figure 7.1). In this case Pt was impregnated over Al₂O₃ instead of Ni. These systems supported on Al₂O₃ instead of SiO₂ were also selected as they had shown promising results in previous works on glycerol hydrogenolysis to obtain 1,2-PG and 1,3-PG [34, 35]. Two catalysts were prepared by changing the Pt/W atomic ratio, one with a very low atomic ratio (0.05) and other close to unit (1.05). The catalytic activity of the samples 0.05PtWAl and 1.05PtWAl was measured in the direct conversion of cellulose in the same reaction conditions. In view of the results, it is shown that the catalyst with lower

Pt/W ratio presents a higher yield to glycols (56.4 %) than the catalyst with a higher ratio which depicts a 37.7 % of glycols yield. Thus, it seems that a lower content of Pt, which in turn lowers the cost of the catalyst, promotes the yield to glycols.

Except for cellulose conversion reactions carried out with 0.63NiWAl, NiWMCM, 0.63aNiWSi-co and 1.05PtWAl catalysts in which the carbon balances are lower than 60 %, for the remaining samples the carbon balances registered reach a 70 - 80 %. In all the experiments performed, besides EG and 1,2-PG (the major products), trace amounts of other products as sorbitol, xylitol, erythritol, glycerol, glucose or ethanol were determined by HPLC. The contribution of these products along with the occurrence of certain unidentified products, explain the remainder percentage up to 100 % of the carbon balance. These results are consistent with the existing literature because for this type of reactions usually a 20-25 % of the carbon balance is attributed to the formation of byproducts as organic acids, to the generation of hydrochar or other undesired solids products and because of unknown products emergence [22, 23].

For Ni-based catalysts, regardless of the variable analyzed, the EG/1,2-PG proportion is between 4 and 6, being higher for the most active catalyst of the series and specifically for 0.63NiWSi catalysts prepared by successive impregnations or by co-impregnation. That is, these catalysts largely favor the formation of EG preferentially than 1,2-PG. Exceptions are reported for Ni catalysts in which the SiO₂ is replaced by Al₂O₃ or MCM since these samples allow to obtain practically the same amount of EG and 1,2-PG with proportions close to unit. In contrast, in platinum catalysts, the EG/1,2-PG ratios are between 2.4 and 3.4, with the majority formation of EG instead of 1,2-PG being this fact not as pronounced as in nickel catalysts.

Considering all these results, **the two catalysts which exhibit better catalytic performance to glycols** among all the prepared catalysts and under the reaction conditions selected **are 0.63NiWSi-co and 0.05PtWAl**. Consequently their stability and reuse will be studied. But before that and to explain the observed catalytic behavior, the characterization of these catalysts has been carried out.

7.4. Activated catalysts characterization

The crystalline structure of the activated precursors was analyzed by **XRD** (Figure 7.2.). In Figure 7.2.a. are displayed the phases changing undergone by NiWSi catalysts prepared with different **Ni/W atomic ratio**. On the three catalysts were observed a broad peak at low angle corresponding to the SiO₂ used as a support (1, *JCPDS 75-1544*). However, it is noted that as Ni/W atomic ratio increases from 0.4 to 1, the crystalline phases present in the samples vary being 1NiWSi catalyst more amorphous than the other two samples with lower ratios. 0.4NiWSi catalyst displays peaks corresponding to WO₂ (2, *JCPDS 82-0728*) at angles 2θ of 23.3 °, 36.9 ° and 53.9 °, being this phase the majority. Overlapping with this phase appear certain peaks of the phase NiWO₄ (5, *JCPDS 15-0755*) at 30.9°, 36.6 ° and 54.6°, active in this reaction as it was shown in the previous chapter. Lastly, two peaks corresponding to some contribution of WO₃ (3, *JCPDS 85-0807*) phase at angles of 23.9 ° and 33.1 °, and a peak of NiO (4, *JCPDS 04-0835*) at 43.3 ° are recorded. By increasing the ratio to 0.63, a similar diffraction pattern to 0.4NiWSi catalyst with the presence of the same crystalline phases was observed. However, it is seen as decreasing the intensity of WO₂ phase mainly by the disappearance of peaks of the same at high angles, the intensity of NiWO₄ phase increases. 1NiWSi catalyst presents a more amorphous diffraction pattern where the most intense peaks of WO₂ or NiWO₄ in the other two catalysts disappear and the presence of WO₃ and the NiO phases are favored. Thus, by increasing the Ni/W ratio the reducibility of this sample is delayed under the activation conditions employed. It can be concluded that the best activity shown by 0.63NiWSi catalyst is due to the majority presence of the active phase NiWO₄ in this reaction.

Figure 7.2.b. displays the differences in crystallinity of the **0.63NiWSi catalyst prepared by successive impregnations and synthesized by co-impregnation** of the precursor salts of nickel and tungsten. Both catalysts show the same crystalline phases but display significant differences in the intensity, being more intense the diffraction pattern of 0.63NiWSi-co. Besides minor phases as SiO₂, NiO or WO₃, both catalysts show predominant phases of WO₂ and NiWO₄ being this more intense in 0.63NiWSi-co catalyst.

In Figure 7.2.c the influence of the **nickel precursor salt** used in the preparation of 0.63NiWSi-co catalysts is compared. In both catalysts predominates the presence of WO_2 with a similar intensity being somewhat higher in the catalyst prepared with nickel acetate. However, in this sample the presence of NiWO_4 is not observed as it is verified by the non-appearance of peaks at angles 2θ of 30.9° and 36.6° . Hence, the catalyst synthesized with nickel acetate does not present higher yield to glycols.

The use of other **supports** apart from SiO_2 is evaluated in Figure 7.2.d. and if we compare the diffraction patterns obtained they are completely different from those discussed so far. NiWMCM catalyst shows an amorphous pattern in which a broad peak at low angles corresponding to the zirconium modified silica and peaks at 44.6° , 51.3° and 76.1° corresponding to nickel in reduced state (7, JCPDS 03-1043) predominate. In addition, a small peak of metallic tungsten at 40.4° is also recorded (6, JCPDS 01-1204). Therefore, this support promotes the reducibility of the impregnated metals but does not favor the interaction of both since no NiWO_4 phase is registered and hence a low catalytic activity is detected with this catalyst. 0.63NiWAl catalyst presents a more crystalline diffraction pattern where phases of WO_3 , WO_2 and Al_2O_3 used as support (8, JCPDS 04-0858) at angles 2θ of 39.1° , 45.3° and 66.8° , are recorded. But beside other peaks corresponding to metallic nickel, NiWO_4 phase is not detected.

In the Figure 7.2.e., the diffraction patterns of catalysts in which **platinum** is used instead of nickel are represented. In this figure large differences appear due to changes in the Pt/W atomic ratio from 0.05 to 1.05. 1.05PtWAl catalyst shows a crystalline diffractogram in which peaks of Al_2O_3 and platinum in the reduced state (9, JCPDS 04-0802) at angles of 39.8° , 46.2° , 67.8° and 81.3° are recorded. However, 0.05PtWAl catalyst shows a more amorphous pattern in which in addition of peaks corresponding to Al_2O_3 support, only small peaks of WO_3 are registered. No platinum in the oxidized or reduced state is observed, so platinum may be in the form of small particles highly dispersed on the catalyst.

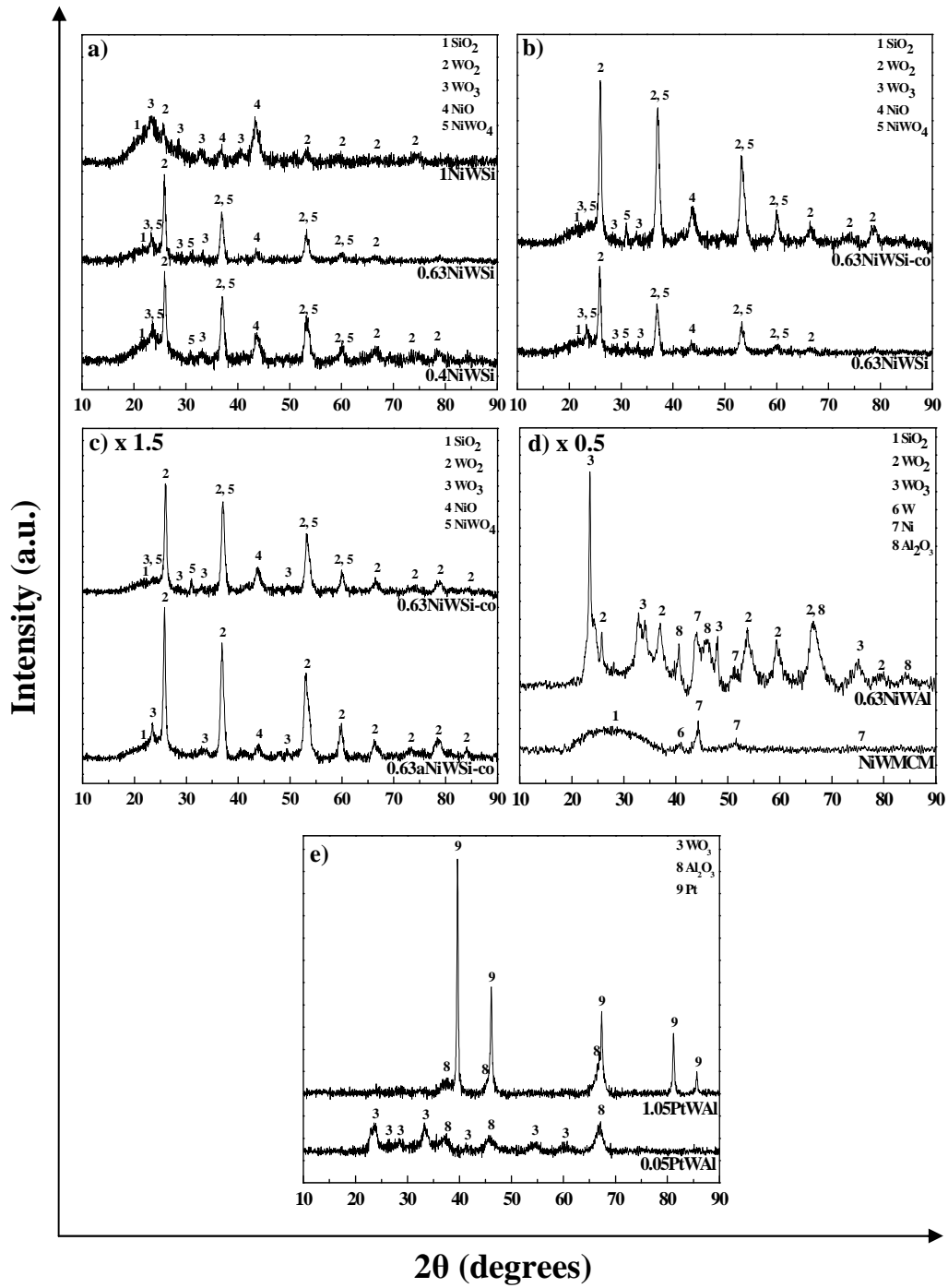


Figure 7.2. X-ray diffraction patterns of the activated catalysts.

X-ray photoelectron spectra (XPS) experiments were carried out to determine the oxidation state and the atomic ratio of the surface species present in the different catalysts. To correct the effect of electronic charge in the binding energies, the metallic atom of the oxide support was selected as reference; 103.4 eV for SiO₂ and 74.5 eV for Al₂O₃. In Figure 7.3, Ni 2p_{3/2} and W 4f core levels were represented for **NiWSi catalysts with Ni/W atomic ratios of 0.4, 0.63 and 1** synthesized by successive incipient wetness impregnation or direct co-impregnation methods. For catalysts with different Ni/W atomic ratios, no differences were detected in **Ni 2p_{3/2} region**. A contribution of Ni⁰ species at 852.8 eV was observed for 0.63NiWSi and 1NiWSi catalysts but these species suffer a shift to lower binding energies (852.3 eV) for 0.4NiWSi catalyst. A second component associated with Ni²⁺ was registered at 855.2 eV for 0.4NiWSi, at 855.3 eV for 0.63NiWSi and at 855.7 eV for 1NiWSi due to NiO species [36, 37]. In addition, the three catalysts show a third contribution around 857.6 eV associated in these types of samples to Ni²⁺ species in the mixed oxide NiWO₄ [38-40]. In this figure it is also represented the XPS spectra of 0.63NiWSi-co catalyst prepared by co-impregnation and it is compared with 0.63NiWSi to analyze whether there are differences that may explain its better catalytic behavior. For both samples the same species were recorded, a contribution of Ni⁰ at 852.8 eV was observed, Ni²⁺ species in NiO at 855.3 eV for 0.63NiWSi and slightly shifted to 855.5 eV for the 0.63NiWSi-co were displayed and finally a contribution around 857.6 eV due to Ni²⁺ species in NiWO₄ was registered.

W 4f level was also studied in Figure 7.3 and the same types of species were recorded for the three catalysts prepared by successive wetness impregnation procedure. Small contributions of W⁴⁺ species at 32.3 eV for 0.4NiWSi, at 32.4 eV for 0.63NiWSi and at 32.6 eV for 1NiWSi were registered. Majority species of W⁶⁺ around 36.3 eV were displayed for the three catalysts and a third contribution at 35.0 eV due to W⁶⁺ in NiWO₄ [40-42] were shown verifying the presence of this phase. For 0.63NiWSi-co catalyst only two types of species are registered in this region, W⁶⁺ species at 35.0 eV in NiWO₄ and W⁶⁺ at 36.3 eV in WO₃ being these the predominant.

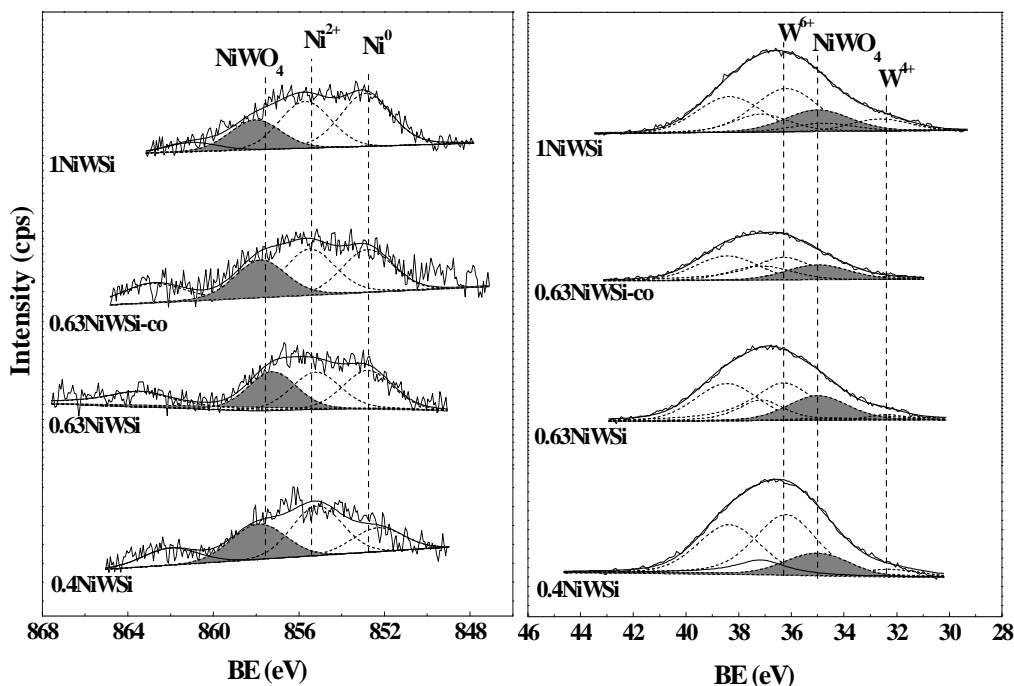


Figure 7.3. Ni $2p_{3/2}$ and W 4f XPS spectra obtained for NiWSi activated catalysts with different Ni/W atomic ratio.

Figure 7.4 shows the XPS spectra relative to the species present on the surface of catalysts with platinum as hydrogenating metal. **Pt 4d level** is studied since more intense level Pt 4f overlaps with the region of Al in Al_2O_3 used as a support. Due to the platinum loading of each catalyst, the intensity of platinum region in the 1.05PtWAl catalyst is greater than in 0.05PtWAl as expected, indicating a larger presence of platinum on its surface. However in both catalysts the same species of platinum are identified, a first contribution at 312.4 eV associated with Pt^0 species and a second majority component in both samples at 314.3 eV due to Pt^{2+} species. Along with these two components Pt $4d_{3/2}$ level is also represented at 3.4 eV from Pt $4d_{5/2}$ level [43].

W 4f level is also analyzed for the two catalysts and it is observed that a single component is recorded in both cases at 35.6 eV for 0.05PtWAl and at 36.0 eV for 1.05PtWAl associated with W^{6+} species. But in these samples is shifted to lower

binding energies specially for 0.05PtWAl compared to NiWSi catalysts on which the component was represented at 36.3 eV [44, 45].

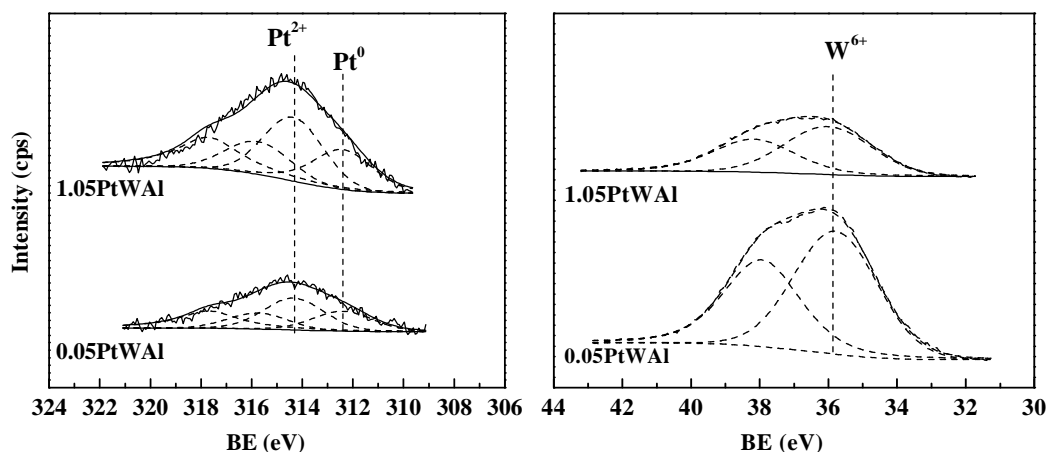


Figure 7.4. Pt 4d and W 4f XPS spectra obtained for PtWAl activated catalysts.

In Table 7.2 the binding energies of each species in Ni 2p_{3/2} or Pt 4d_{5/2} and W 4f_{7/2} levels have been compiled, indicating in brackets the percentage of each one in the corresponding level. In this table it is also represented the **surface atomic ratios** between the hydrogenating metal of the catalyst and tungsten as well as NiWO₄ area in Ni 2p_{3/2} and W 4f_{7/2} levels for NiWSi catalysts.

As noted in the previous chapter, the best activity shown by NiWSi catalysts was due to the presence of NiWO₄ in their surface. In Table 7.2, it is observed that in 0.4NiWSi Ni²⁺ species predominate and in 1NiWSi most of the nickel appears in the reduce state or as Ni²⁺ in NiO. In **0.63NiWSi** sample there are practically the same contribution of Ni⁰, Ni²⁺ in NiO and NiWO₄ species, however, the **NiWO₄ area in this catalyst is slightly higher than in the other two catalysts** in both Ni 2p_{3/2} and W 4f_{7/2} levels. Furthermore, the **Ni/W surface atomic ratio for 0.63NiWSi catalyst is also greater**. Thus, the better catalytic behavior exhibited by this catalyst compared to the other two samples synthesized with different Ni/W ratio may be due to these two factors although the differences shown in their catalytic activity are not excessively significant.

Table 7.2. Ni 2p_{3/2}, Pt 4d_{5/2} and W 4f_{7/2} binding energies (eV) and M/W atomic ratios derived from XPS data for activated catalysts.

Catalyst	BE (eV)			M/W	NiWO ₄ Area (a.u)	
	Ni 2p _{3/2}	Pt 4d _{5/2}	W 4f _{7/2}		Ni 2p _{3/2}	W 4f _{7/2}
0.4NiWSi	852.3 (18)		32.3 (8)	0.597	1492	1833
	855.2 (38)	-	35.0 (23)			
	857.9 (29)		36.2 (69)			
0.63NiWSi	852.8 (26)		32.4 (4)	0.850	1594	2045
	855.3 (26)	-	35.0 (32)			
	857.3 (27)		36.3 (64)			
0.63NiWSi-co	852.8 (27)		35.0 (32)	1.530	1630	1223
	855.5 (31)	-	36.3 (68)			
	857.8 (26)					
1NiWSi	852.8 (40)		32.6 (13)	0.787	1231	1940
	855.7 (32)	-	35.0 (29)			
	858.0 (21)		36.2 (58)			
0.05PtWAl	-	312.4 (38) 314.3 (62)	35.6 (100)	0.084	-	-
1.05PtWAl	-	312.4 (42) 314.3 (58)	36.0 (100)	0.427	-	-

The values in brackets refer to the percentage of each species.

M: Metal (Ni or Pt).

If we evaluate Ni 2p_{3/2} level for NiWSi catalysts with a Ni/W ratio of 0.63 and prepared by different methods, in Figure 7.3 a more intense spectrum is recorded for **0.63NiWSi-co** catalyst indicating a greater presence of nickel species on the catalyst surface. In addition, this catalyst also **shows the highest Ni/W surface atomic ratio and the biggest NiWO₄ area in Ni 2p_{3/2} level** (see Table 7.2), hence **these facts could be the causes for which presents a better catalytic behavior** than the rest NiWSi catalysts.

Considering the **XPS spectra of platinum catalysts** shown in Figure 7.4, large differences between 0.05PtWAl and 1.05PtWAl are not observed as they only differ in their intensity due to different platinum loading incorporated to each catalyst, but surface species are the same in both cases. However, by XRD it was shown that

although both catalysts were activated under the same conditions, the catalyst with more platinum (1.05PtWAl) displayed a diffractogram which mainly Pt⁰ peaks were observed. But **0.05PtWAl catalyst only showed peaks corresponding to WO₃ phase** without any oxidized or reduce platinum peaks which in turn suggests that platinum is highly dispersed in this catalyst. If the values obtained in Table 7.2 for these catalysts are analyzed, it is observed that for 0.05PtWAl **there is a predominance of Pt²⁺ species on its surface** compared to 1.05PtWAl. In addition, for 0.05PtWAl catalyst **the binding energy of W⁶⁺ species suffers a significant shift to lower energies (35.6 eV)** which suggests that there is a charge transfer from the platinum to the tungsten that it does not take place in 1.05PtWAl sample. **This fact could explain the higher glycols yield** achieved with 0.05PtWAl catalyst.

Accordingly, the best catalytic activity shown by 0.63NiWSi-co and 0.05PtWAl catalysts could be due to an interaction between the hydrogenating metal and tungsten species which is manifested by the majority appearance of NiWO₄ phase in NiWSi catalysts and by the charge transfer observed between platinum and tungsten in PtWAl catalysts.

7.5. Stability of catalysts in the conversion of cellulose to glycols

As it was mentioned in the introduction of this chapter there have just been reported several catalysts which exhibit good catalytic activity in the direct cellulose conversion to glycols, however, most of them are not stable and cannot be reused in more than one reaction cycle due to the leaching of their constituents, being this the most common cause of deactivation. Therefore in this section, the **two more active catalysts (0.63NiWSi-co and 0.05PtWAl) have been selected for a reuse study** in the conversion of cellulose.

The stability of 0.63NiWSi-co (61.4 % glycols yield) was evaluated by reusing the catalyst for several runs. The procedure for recovering the catalyst was as follows: after the first run the reactor was cooled using an ice bucket and the device was

disassembled and the reaction liquid was centrifuged to separate the reactions products and the solid catalyst. Subsequently, the catalyst was washed twice with water. The recovered catalyst was loading again in the reactor without any additional treatment to perform a second run under the same conditions. A total of 4 reaction cycles were done with 0.63NiWSi-co catalyst and the results are shown in Figure 7.5.

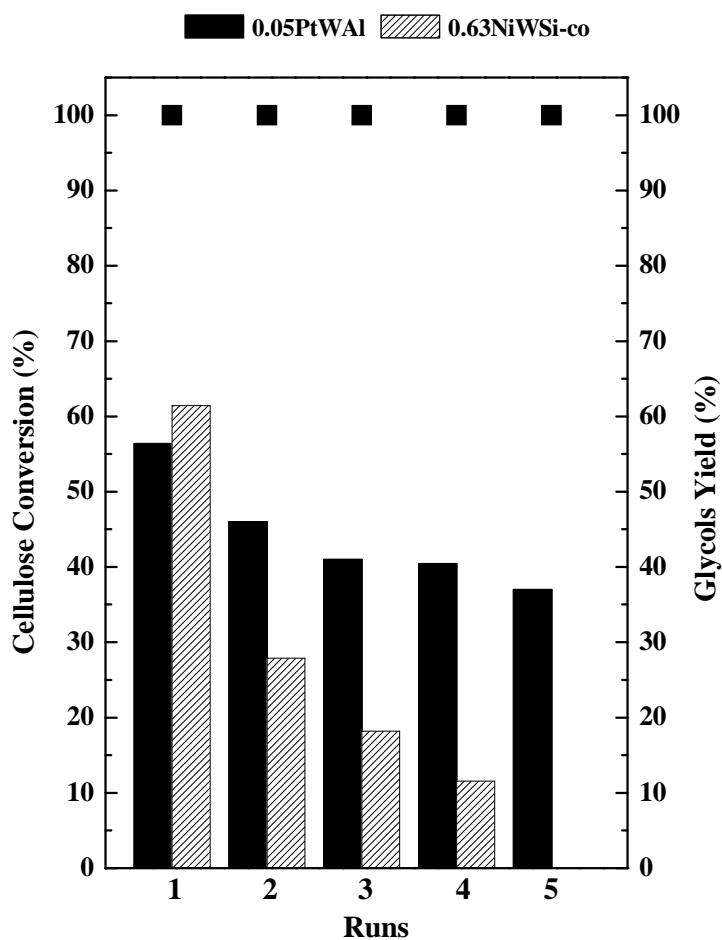


Figure 7.5. Reusability and stability of 0.05PtWAl and 0.63NiWSi-co catalysts in the conversion of cellulose to glycols (0.5 g cellulose, 30 g H₂O, 0.1 g catalyst, 5.0 MPa H₂, 518 K, 2 h, 700 rpm).

The cellulose conversion is 100 % in all the runs for **0.63NiWSi-co catalyst** but a rapid catalyst deactivation is observed as the reaction cycles progress. After the first run the activity passes from a 61.4 % glycols yield to 27.9 % in the second cycle and still falls in the third to 18.2 % recorded even a slightly lower yield than the obtained with the homogeneous reaction (11.6 % yield) in run 4. This catalyst is **very active in the reaction of cellulose to glycols, however it is not stable** under the reaction conditions used as in the second run, its yield decays significantly.

After the fourth cycle, the catalyst was separated again by centrifugation and washed with water in the same way as described above. Finally, the washed catalyst was dried in an oven overnight at 383 K and weighed to determine the weight loss suffered after the four reaction cycles. The reactor initially was fed with 108.3 mg of 0.63NiWSi-co activated catalyst and after run 4, 72.8 mg were only recovered which is a weight loss of 35.5 mg. We can say that the most probable **cause of deactivation is due to its constituents leaching**, which is deduced by the observed weight loss and intense coloration of the reaction liquid after each run, changing from colorless to an orange coloration.

Since 0.63NiWSi-co catalyst was not stable, the same stability study was performed for the second most active catalyst, **0.05PtWAl**. The experimental procedure was the same as described for 0.63NiWSi-co catalyst. Figure 7.5 shows that the tendency displayed for 0.05PtWAl catalyst is completely different from 0.63NiWSi-co. The cellulose conversion was 100 % for all the cycles and the yield to EG and 1,2-PG was evaluated and it seems to be stable with increasing the number of cycles. This catalyst suffers a slight decline in its activity from the first run to the second passing from a 56.4 % to 46 % but for the rest of cycles is almost constant until run 5 wherein the activity achieved is 37 %. Therefore it is possible to conclude that **0.05PtWAl is an active and stable catalyst** in the direct conversion of cellulose to glycols. The experimental procedure for the reuse of the same is simple by centrifugation and washed with water and allows it to be reused with little loss of its activity until the fifth reaction cycle in which the activity slightly decreases due to small losses of catalyst during transfers.

7.6. Conversion of lignocelluloses to glycols

The catalysts 0.63NiWSi-co and 0.05PtWAl have shown a promising catalytic behavior in the direct conversion of commercial cellulose to glycols. It seems reasonable that the next step is to study their catalytic activity but replacing commercial cellulose by real lignocellulose as starting reagent.

Firstly **three types of lignocelluloses** with different polysaccharides content that can be converted into glycols were selected. The cardoon stalk, the wheat straw and barley straw were chosen and in Table 7.3 are compiled their composition data in % of dry weight at 378 K.

Table 7.3. Compositional analysis of samples of cardoon stalk, wheat straw and barley straw. Composition data in % of dry weight at 378K.

Biomass	Glucan	Xylan	Galactan	Arabinan + Mannane	Others*
Cardoon Stalk	37.0	15.0	4.0	2.0	42.0
Wheat Straw	41.4	24.2	1.6	2.8	30.0
Barley Straw	41.6	23.3	0.9	3.1	31.1

*Others as lignin, ashes, etc.

Besides containing glucan, xylan, galactan, arabinan and mannane, these biomasses show a 30-40 % of other components such as lignin, ashes, etc, which will not react to our interest products but will be present in the reaction medium and they could hinder the appropriate sugars conversion.

The first experiments with real lignocellulose as starting reagent were carried out **without pretreatment** to compare the catalytic behavior with that obtained with commercial cellulose. These preliminary tests were conducted using 0.63NiWSi-co as catalysts and despite not be stable and cannot be reused in more than one reaction cycle, it was the most active in the direct conversion of cellulose. The reaction was carried out in the Parr Autoclave reactor described in section 3.2.2 of Chapter 3 by feeding 0.5 g of real biomass previously dried at 378 K, 30 g of H₂O, 0.1 g of

0.63NiWSi-co activated catalyst and the reactions were performed at 518 K, 5.0 MPa of H₂ and 700 rpm for 4 h instead of 2 h. As in the case of cellulose experiments some reaction samples were analyzed at 2 h and it was observed by the high resolution liquid chromatography results, that our interest products yields were almost zero. Therefore 4 h were chosen as suitable reaction time. The values of biomass conversion and the yields to each identified product were determined as specified in section 3.2.3 of Chapter 3 by using the Equation 3.5. The solid after reaction was separated and recovered by centrifugation. Then it was dried in an oven overnight and by weight difference the lignocelluloses conversion was determined. The separated reaction liquid was analyzed by high resolution liquid chromatography following the procedure detailed in that section.

Figure 7.6 shows the yield to glycols exhibited by 0.63NiWSi-co catalyst in the direct conversion of real untreated lignocelluloses after 4 h of reaction compared with the results obtained with this catalyst in the direct conversion of commercial cellulose at 2 h. The conversion achieved in each of the reactions is not shown as it was 100 % in all of them. However, the glycols yields achieved with real lignocellulose as starting reagent during 4 h of reaction were very low compared with commercial cellulose results. With cardoon stalk a yield of 11.9 % to EG, 1,2-PG and 1,3-PG was reached. Besides these products, others as sorbitol, glucose, erythritol, glycerol and ethanol were identified in small amounts. These same products were also identified in the reactions performed with wheat or barley as the starting biomass lignocellulose but also were detected in small quantities. With these two types of biomass the glycols yield was even lower than in the case of cardoon reaching a value of 8.1 % and 8.7 % for wheat and barley respectively.

Since the results with real lignocellulose were significantly worse than those obtained with commercial cellulose in the presence of the same catalyst, it seems logical to perform **lignocellulose pretreatments** to favor its sugars attack by the catalyst. Therefore, it will be also suitable to evaluate the use of different procedures for pre-treating the cardoon biomass to extract its sugars and improve its conversion to EG, 1,2-PG and 1,3-PG. To perform these treatments, gamma-valerolactone (GVL)

was selected as it is recently becoming very important because it is considered a promising renewable solvent which in turn derived from biomass and can be used in many applications among them as a solvent or treatment agent to promote the biomass conversion [46, 47]. Among its properties as solvent stands out for being inert towards oxygen and water, because of its high boiling point (480 K), its low melting point (242 K), its low vapor pressure and low toxicity and its good smell [48].

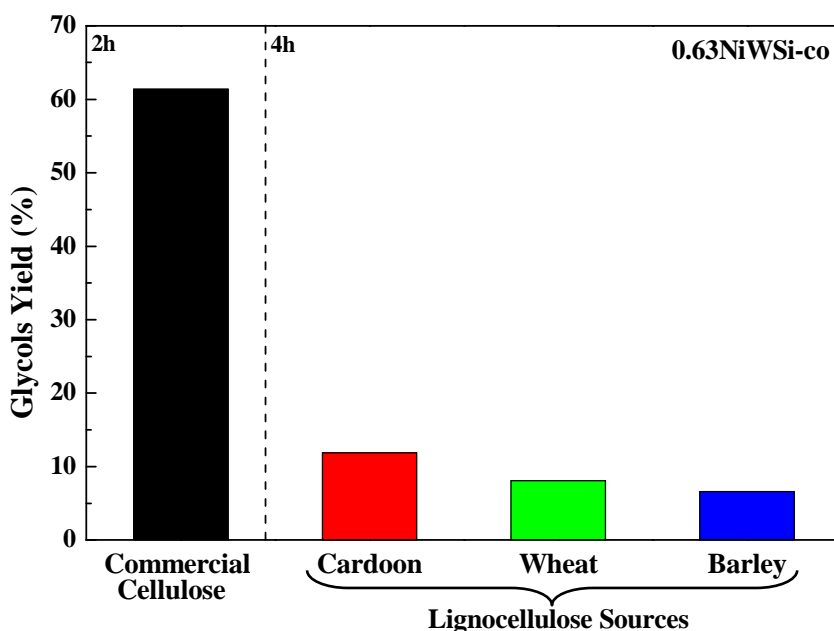


Figure 7.6. Catalytic activity shown by 0.63NiWSi-co catalyst in the direct conversion of real biomass to glycols (0.5 g biomass, 30 g H₂O, 0.1 g catalyst, 5.0 MPa H₂, 518 K, 4 h, 700 rpm).

The biomass conversion to chemicals by heterogeneous catalysis is interesting as it allows recovering and reusing the catalyst if it is stable; however the biomass has the main drawback of its low solubility in water which hinders its interaction with the catalyst decreasing the selectivity to interest products and fostering the formation of byproducts. It is reported in literature that the use of solutions of GVL in H₂O promotes its accessibility to the active centers of the catalyst surface as the solubility of

the same is favored [49]. Therefore GVL is selected as a solvent or pretreatment agent of the biomass since it presents certain advantages as mentioned versus other conventional pre-treatments (acids, bases, liquid hot water, ionic liquids, etc.) used to promote its conversion to interest products.

The **different lignocellulose pretreatments** performed are summarized in Table 7.4. Cardoon biomass was chosen because it was which showed a higher activity and also because with future perspectives it do not compete with food and animal feed like wheat and barley production.

Table 7.4. Detailed summary of the different pretreatments done to the lignocellulose biomass.

Pre-treatment	Agent	GVL / Water (wt. % / wt. %)	Conditions	
T1	Water	-	0.005 M H ₂ SO ₄ , 453 K, 12 h	
ex-situ	T2	GVL - Water	80 / 20	0.005 M H ₂ SO ₄ , 453 K, 12 h
	T3	GVL - Water	90 / 10	0.005 M H ₂ SO ₄ , 453 K, 12 h
in-situ	T4	GVL - Water	80 / 20	-

The **first pretreatment** of the cardoon lignocellulose (**T1** in Table 7.4) consisted of treat 0.5 g of the same previously dried at 378 K with 50 ml of hot water slightly acidified with 0.005 M of H₂SO₄ at 453 K stirring at 850 rpm in the device described in Figure 3.3 in section 3.2.2 of Chapter 3. It has already been reported in the literature that the use of liquid hot water as pretreatment agent promotes the lignocellulose biomass digestion. Generally it is performed in the temperatures range of 393-513 K and it is considered an environmentally friendly method because other chemicals are not used [50, 51]. In this work it was decided to employ a small amount of H₂SO₄ to encourage further the biomass attack and digestion. The procedure followed after the lignocellulose treatment with liquid hot water was described in Figure 7.7 and a photograph of the liquid obtained after it, is attached in section **a)** of Figure 7.8.

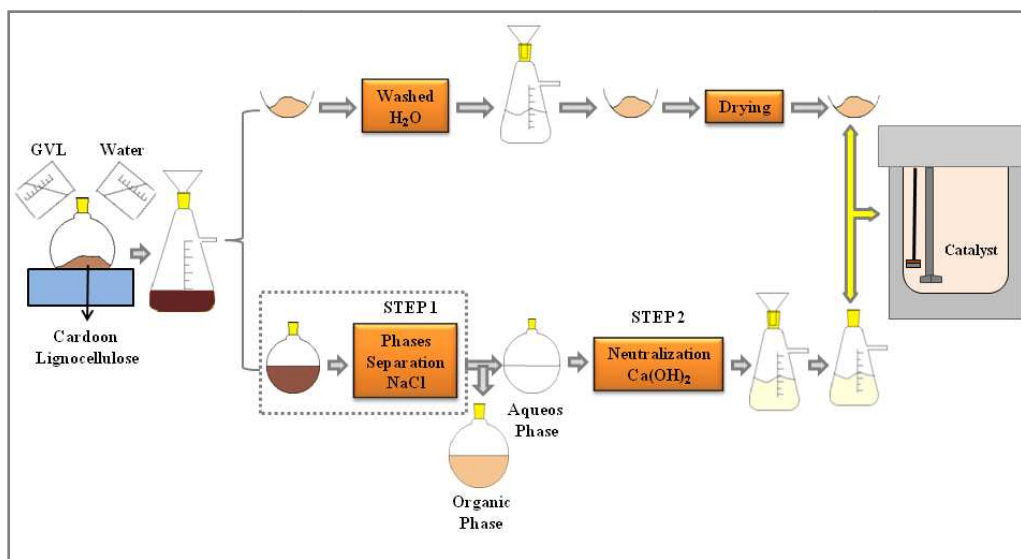


Figure 7.7. Ex-situ lignocellulose pretreatment procedure.

A **second treatment** was done to cardoon biomass (**T2** in Table 7.4) in the same experimental device but with 0.5 g of cardoon prior drying at 378 K, 50ml of a 80 wt. % GVL/H₂O solution along with 0.005 M H₂SO₄. After this treatment it is observed as shown section **b1**) of Figure 7.8 a liquid coloration compared to that treats with water. Likewise it was filtered to separate the remaining solid from the liquid. In the recovered liquid there were water and GVL, so GVL needs to be separated to eliminate lignin or other biomass components that could be dissolved and would interfere in its conversion to glycols. To perform this separation (see Figure 7.7), 20 ml of 12 wt. % of NaCl solution is required. After 2 h and as shown in image **b2**) of Figure 7.8 two phases are formed. A denser aqueous phase in the bottom of the flask is observed with a lighter phase in the top in which GVL remains. Both phases are immiscible and they were separated easily by centrifugation. The aqueous phase is recovered and showed in image **b3**) of Figure 7.8. It was neutralized by adding Ca(OH)₂ until a pH of 7 was reached. Once neutralized, it was filtered again to remove the precipitate formed and it was incorporated into the reactor by adding as much water as necessary to reach a volume of 30 ml along with the solid biomass previously recovered after this treatment.

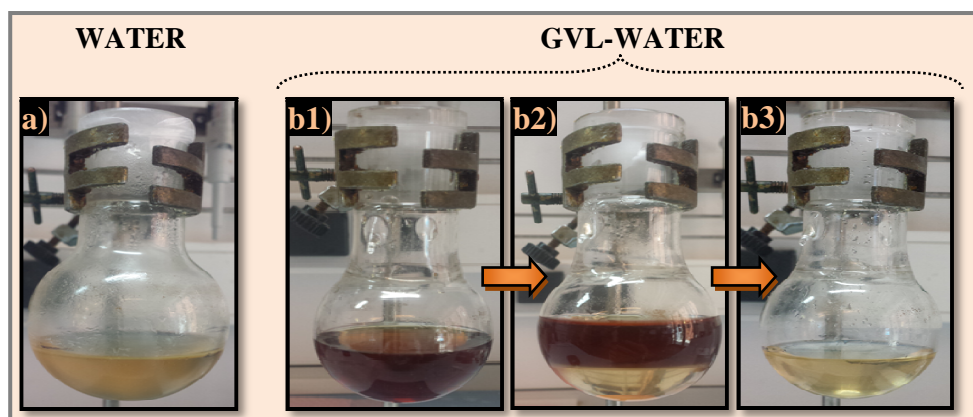


Figure 7.8. Different biomass treatments performed before being fed to the reactor; a) 12 h, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$, 453 K, 850 rpm; b) 12 h, 80 wt. % GVL/20 wt. % $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$, 453 K, 850 rpm; c) 2 h, 12 wt. % NaCl, 390 K, 800 rpm and d) aqueous phase separated by centrifugation and neutralized with $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

The catalytic activity results registered with **pretreated cardoon biomass** with the procedures described above and in the presence of 0.63NiWSi-co catalyst are depicted in Figure 7.9 where there were also compared with results obtained with commercial cellulose and untreated cardoon. The conversion was not represented again since it was 100 % in all cases.

Previously it was observed that the glycols yield achieved by the untreated cardoon biomass with 5.0 MPa of H_2 , 518 K and 700 rpm for 4 hours was 11.9 %, however, when it was subjected to liquid hot water treatment it falls to 7 % by registering also only small amounts of other products such as glucose, erythritol and ethanol. But when the treatment is performed in the presence of GVL, it is appreciated that after 4 h the glycols yield slightly improves and reaches a value of 14.6 %. Therefore it seems that the treatment done with water does not improve its activity even worsens the catalytic results, but the presence of GVL as pretreatment agent slightly improves them though in any case these are not as good as those achieved with commercial cellulose in the presence of 0.63NiWSi-co catalyst at 2 h of reaction.

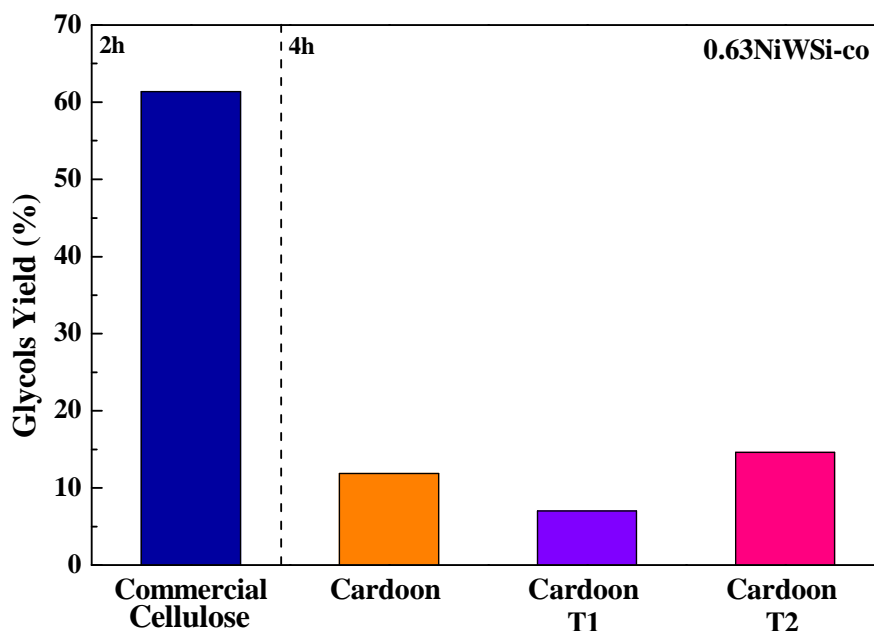


Figure 7.9. Direct conversion of cardoon treats with different procedures to glycols with 0.63NiWSi-co catalyst (5.0 MPa H₂, 518 K, 4 h, 700 rpm).

Considering that this catalyst was active in the direct conversion of cellulose to glycols, it is believed that the low activity shown in the pretreated lignocellulose reactions could be due to a non-efficiency treatment of the biomass before testing it.

For comparison, in Figure 7.10 are represented the activity results shown by 0.05PtWAl catalyst which proved to be active and stable in cellulose conversion to glycols. It is not studied in this figure the results obtained after biomass treatment with liquid hot water since for 0.63NiWSi-co catalyst it was an unsuitable treatment with the worst results recorded.

As seen in that figure, when cardoon untreated biomass is used in the presence of 0.05PtWAl catalyst a 100 % of conversion and a yield of 24.8 % to glycols are achieved at 4 h of reaction, higher value than this obtained with 0.63NiWSi-co catalyst

under the same conditions (11.9 %). Since with this catalyst glycols yield is improved, it was thought that the biomass pretreatment with the aqueous solution of 80 wt.% GVL/H₂O (pretreatment **T2**) which slightly enhanced the activity results with 0.63NiWSi-co catalyst, could also favor glycols yield with 0.05PtWAl catalyst. Cardoon biomass is then pretreated according to the methodology described above (**T2**) but as it is appreciated in the presence of 0.05PtWAl catalyst the results were even worse than in the reaction performed without previous pretreatment. Although the biomass conversion was 100 %, the glycols yield dropped from a 24.8 % to 18.4 % after 4 h.

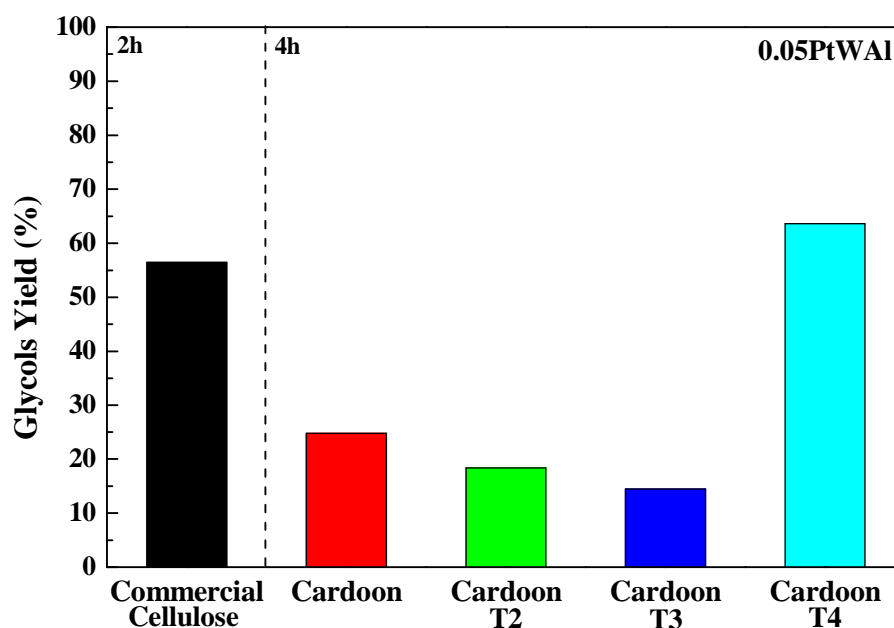


Figure 7.10. Direct conversion of cardoon treats with different procedures to glycols with 0.05PtWAl catalyst (5.0 MPa H₂, 518 K, 4 h, 700 rpm).

As this catalyst showed better activity results when biomass was not pretreated, it was thought that the loss of activity could be related with the pretreatment process rather than with the catalyst. Thus, other treatment was performed (pretreatment **T3**)

similarly as it was described for the method with a solution of 80 wt. % GVL/H₂O but adding more GVL specifically employing a dissolution of 90 wt. % GVL/H₂O to try to eliminate or delignify further the starting biomass. After such process, the reaction with cardoon treated biomass was done and its catalytic activity was measured in the same conditions. As shown in Figure 7.10, the glycols yield is still falling as the amount of GVL used in the biomass pretreatment increases. In this case a conversion of 100 % is recorded but only a yield of 14.5 % to EG, 1,2-PG and 1,3-PG is reached.

Considering these results, it is thought that the activity decrease may be motivated by the loss of fractions of the biomass that can be converted into our interest products during the pretreatment process in which are included separation steps by filtration, centrifugation and washing of the same in which they could be eliminated. Thus and knowing that the solution of 80 wt. % GVL/H₂O provided best results than 90 wt. % GVL/H₂O solution, a final experiment in which no previous biomass pretreatment was done but in which **GVL is added as a solvent to the reaction medium instead of as a pretreatment agent** is performed (*insitu* experiment **T4**).

Before this experiment, another one was conducted in which it was fed into the reactor a solution of 30 ml of 80 wt. % GVL/H₂O in the presence of 0.05PtWAl catalyst to study whether GVL was stable and did not react under the conditions used (518 K, 5 MPa H₂, 700 rpm for 4 h). After 4 h, an aliquot of the reaction liquid recovered was analyzed and it was found that no products are registered in the chromatogram obtained. Thus it was proceeded to measure the catalytic activity of 0.05PtWAl catalyst by feeding the reactor with 0.5 g of unpretreated cardoon biomass dried at 378 K with a solution of 30 ml of 80 wt. % GVL/H₂O and 0.1 g of activated catalyst. The reaction was also performed at 518 K, 5 MPa of H₂ and 700 rpm for 4 h.

The results obtained are shown in Figure 7.10. For this reaction a biomass conversion of 100 % is also reached at 4 h. By using the sampler coupled to the reactor, the activity displayed with 0.05PtWAl catalyst at 2 h of reaction was measured and the glycols (EG + 1,2-PG + 1,3-PG) yield was 50.4 %, similar to that reported in the experiments made with commercial cellulose as starting reagent. The

reaction was kept for two more hours in order to improve the activity and was measured again at 4 h to compare with the other reactions. It is observed that at this time the glycols yield improves reaching a value of 63.6 %, the maximum achieved using real biomass as starting reagent. Minor amounts of other products as sorbitol, xylitol, erythritol, glycerol or ethanol are also registered but the major products were glycols.

By studying 0.63NiWSi-co and 0.05PtWAl catalysts, it has been demonstrated that they are highly active catalysts in the conversion of commercial cellulose to glycols and even stable in five reaction cycles in the case of 0.05PtWAl catalyst. However, the results obtained using lignocellulose as starting reagent without undergoing any prior pretreatment have not been as good, registering in the best case a 24.8 % glycols yield in the presence of the 0.05PtWAl catalyst. By subjecting the biomass to pretreatment T1 with liquid hot water our interest products yield are not improved. But when these treatments are done with GVL, the results obtained for the 0.63NiWSi-co catalyst slightly improves but for 0.05PtWAl the activity recorded is worse than that obtained without pretreating the cardoon regardless of the amount of GVL used (pretreatments T2 and T3). So even pretreating the lignocellulose, the results are not satisfactory.

However, we have found an active catalyst (**0.05PtWAl**) in the direct conversion of real lignocellulose biomass to glycols using GVL as an environmentally-friendly and stable solvent under our reaction conditions without using any further pretreatment of the same. Therefore future work should be focused on conducting the stability studies of 0.05PtWAl catalyst in the reaction of real biomass to glycols and on the optimization of the reaction conditions mainly studying the hydrogen pressure, the temperature and the amount of GVL used in the starting solution with the aim of overcoming and improving the 63.6 % glycols yield recorded at 4 h of reaction.

7.7. Conclusions

The main conclusions of this chapter on the **conversion of cellulose and real lignocellulose to glycols** are:

- ✓ The **most active catalysts in the direct conversion of cellulose to glycols** at 518K, 5 MPa H₂, 700 rpm and 2 h were **0.63NiWSi-co** and **0.05PtWAl**. Considering the physicochemical characterization, for NiW based catalysts the best catalytic results are achieved when the samples show a higher presence of NiWO₄ species in their surface. But in PtW based catalysts, the best catalytic behavior shown by 0.05PtWAl is due to an interaction between platinum and tungsten species which is manifested by a charge transfer from Pt to W which does not take place in 1.05PtWAl catalyst prepared and activated using the same procedure.
- ✓ **Stability studies** were conducted with the most active catalysts prepared for this study in the one-pot conversion of commercial cellulose. The 0.63NiWSi-co catalyst despite being which showed higher yield to glycols is rapidly deactivated due its constituents leaching as it is determined by the weight loss suffered after 4 reaction cycles. However, **0.05PtWAl catalyst is stable** at least in 4 cycles experiencing a slight decline in its activity in the fifth run due to little catalyst losses during transfer in the reuse procedure.
- ✓ Catalytic activity experiments were performed by replacing the commercial cellulose by different types of **lignocellulosic biomass**. Despite the efforts done to develop a suitable biomass pretreatment to promote its delignification and to favor its sugars conversion, a slight improvement in the activity results obtained was observed compared to those in which the lignocellulose was tested without prior pretreatment. But when **GVL was directly added to the reactor** as solvent in the presence of **0.05PtWAl** catalyst, the activity results greatly improved registering a glycols yield of **63.6 %**.

7.8. Bibliography

- [1] I.G. Baek, S.J. You, E.D. Park, *Bioresour. Technol.* 114 (2012) 684-690.
- [2] D. Reyes-Luyanda, J. Flores-Cruz, P.J. Morales-Pérez, L.G. Encarnación-Gómez, F. Shi, P.M. Voyles, N. Cardona-Martínez, *Top. Catal.* 55 (2012) 148-161.
- [3] A.M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 2564-2601.
- [4] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.* 12 (2010) 539-554.
- [5] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, Y. Shu, A.L. Stottlemyer, J.G. Chen, *Catal Today* 147 (2009) 77-85.
- [6] P. Yang, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Cuihua Xuebao Chin. J. Catalysis* 32 (2011) 716-722.
- [7] M. Kåldström, N. Kumar, D.Y. Murzin, *Catal Today* 167 (2011) 91-95.
- [8] S.J. You, I.G. Baek, Y.T. Kim, K.E. Jeong, H.J. Chae, T.W. Kim, C.U. Kim, S.Y. Jeong, T.J. Kim, Y.M. Chung, S.H. Oh, E.D. Park, *Korean J. Chem. Eng.* 28 (2011) 744-750.
- [9] M. Liu, H. Wang, J. Han, Y. Niu, *Carbohydr Polym* 89 (2012) 607-612.
- [10] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 5161-5163.
- [11] M. Zheng, J. Pang, A. Wang, T. Zhang, *Chinese J Catal* 35 (2014) 602-613.
- [12] A. Wang, T. Zhang, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1377-1386.
- [13] M. Zheng, J. Pang, A. Wang, T. Zhang, *Cuihua Xuebao Chin. J. Catalysis* 35 (2014) 602-613.
- [14] I.M. Leo, M.L. Granados, J.L.G. Fierro, R. Mariscal, *Chinese J Catal* 35 (2014) 614-621.
- [15] P.L. Dhepe, A. Fukuoka, *Catal. Surv. Asia* 11 (2007) 186-191.
- [16] Z. Tai, J. Zhang, A. Wang, J. Pang, M. Zheng, T. Zhang, *ChemSusChem* 6 (2013) 652-658.
- [17] G. Zhao, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang, *Cuihua Xuebao Chin. J. Catalysis* 31 (2010) 928-932.
- [18] M.Y. Zheng, A.Q. Wang, N. Ji, J.F. Pang, X.D. Wang, T. Zhang, *ChemSusChem* 3 (2010) 63-66.

- [19] S. Wang, J. Chen, L. Chen, *Catal Lett* (2014).
- [20] Y. Liu, C. Luo, H. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 3249-3253.
- [21] Z. Xiao, S. Jin, M. Pang, C. Liang, *Green Chem.* 15 (2013) 891-895.
- [22] F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiac, E. Guillon, N. Essayem, *ChemSusChem* 6 (2013) 500-507.
- [23] K. Fabičovicová, O. Malter, M. Lucas, P. Claus, *Green Chem.* 16 (2014) 3580-3588.
- [24] J. Pang, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang, *Ind Eng Chem* 50 (2011) 6601-6608.
- [25] Y.G. Sun, Y. Ma, Z. Wang, J. Yao, *Bioresour. Technol.* 158 (2014) 307-312.
- [26] C. Li, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6383-6390.
- [27] L. Zhou, J. Pang, A. Wang, T. Zhang, *Cuihua Xuebao Chin. J. Catalysis* 34 (2013) 2041-2046.
- [28] E.I. Gürbüz, J.M.R. Gallo, D.M. Alonso, S.G. Wettstein, W.Y. Lim, J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 1270-1274.
- [29] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, M.A. Mellmer, E.I. Gurbuz, J.A. Dumesic, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 76-80.
- [30] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, *Green Chem.* 15 (2013) 584-595.
- [31] J.S. Luterbacher, J.M. Rand, D.M. Alonso, J. Han, J.T. Youngquist, C.T. Maravelias, B.F. Pflieger, J.A. Dumesic, *Science* 343 (2014) 277-280.
- [32] A.O. Bianchi, M. Campanati, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez Castellon, A. Jiménez López, A. Vaccari, *Appl Catal A Gen* 220 (2001) 105-112.
- [33] D.J. Jones, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodriguez-Castellón, J. Rozière, *Chem. Commun.* (1997) 431-432.
- [34] I. Gandarias, P.L. Arias, J. Requies, M.B. Güemez, J.L.G. Fierro, *Appl Catal B-Environ* 97 (2010) 248-256.
- [35] A. Martin, U. Armbruster, I. Gandarias, P.L. Arias, *Eur J Lipid Sci Tech* 115 (2013) 9-27.
- [36] H. Li, D. Yu, Y. Hu, P. Sun, J. Xia, H. Huang, *Carbon* 48 (2010) 4547-4555.

-
- [37] C.H. Liu, B.H. Chen, C.L. Hsueh, J.R. Ku, M.S. Jeng, F. Tsau, *Int J Hydrogen Energy* 34 (2009) 2153-2163.
- [38] R. Juškeenas, I. Valsiunas, V. Pakštas, A. Selskis, V. Jasulaitiene, V. Karpavičiene, V. Kapočius, *Appl Surf Sci* 253 (2006) 1435-1442.
- [39] B. Solsona, J.M. López Nieto, P. Concepción, A. Dejoz, F. Ivars, M.I. Vázquez, *J. Catal.* 280 (2011) 28-39.
- [40] S.V. Green, A. Kuzmin, J. Purans, C.G. Granqvist, G.A. Niklasson, *Thin Solid Films* 519 (2011) 2062-2066.
- [41] D. Eliche-Quesada, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Appl Catal A Gen* 262 (2004) 111-120.
- [42] D. Eliche-Quesada, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, G. Busca, E. Finocchio, A. Jiménez-López, *J. Catal.* 220 (2003) 457-467.
- [43] J.C. Serrano-Ruiz, G.W. Huber, M.A. Sánchez-Castillo, J.A. Dumesic, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, *J. Catal.* 241 (2006) 378-388.
- [44] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, J. Cui, H. Zheng, Y. Li, *Appl Catal B-Environ* 158-159 (2014) 391-399.
- [45] J. Zeng, J. Yang Lee, *Int J Hydrogen Energy* 32 (2007) 4389-4396.
- [46] L. Zhang, H. Yu, P. Wang, Y. Li, *Bioresour. Technol.* 151 (2014) 355-360.
- [47] G. Centi, P. Lanzafame, S. Perathoner, *Catal Today* 167 (2011) 14-30.
- [48] C. Delhomme, L.-A. Schaper, M. Zhang-Preße, G. Raudaschl-Sieber, D. Weuster-Botz, F.E. Kühn, *J Organomet Chem* 724 (2013) 297-299.
- [49] X. Tang, X. Zeng, Z. Li, L. Hu, Y. Sun, S. Liu, T. Lei, L. Lin, *Renew Sust Energ Rev* 40 (2014) 608-620.
- [50] C. Wan, Y. Li, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 9788-9793.
- [51] Q. Yu, X. Zhuang, S. Lv, M. He, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qi, Q. Wang, W. Wang, X. Tan, *Bioresour. Technol.* 129 (2013) 592-598.

Capítulo 8

Conclusiones / Conclusions

En la presente Tesis Doctoral se han estudiado distintos sistemas catalíticos basados en metales soportados en las **reacciones de hidrogenolisis de sorbitol y de conversión directa de celulosa o lignocelulosa para obtener glicoles**. Se ha procedido a la preparación, activación y caracterización de dichos catalizadores tanto frescos como usados mediante el empleo de diversas técnicas para correlacionar cuando ha sido posible su estructura con la actividad catalítica mostrada. Especial atención se ha prestado a la **estabilidad de los catalizadores más activos** en estas reacciones, realizando la caracterización fisicoquímica de las muestras usadas así como al análisis químico del medio de reacción con el propósito de identificar las principales causas de desactivación de aquellos catalizadores inestables. Aunque en cada capítulo se han presentado las conclusiones correspondientes, **a continuación se recopilan de manera agrupada las conclusiones generales deducidas de la presente memoria**.

El soporte utilizado en la síntesis de catalizadores basados en rutenio y analizados en la **hidrogenolisis de sorbitol** en condiciones neutras de reacción, tiene un efecto relevante tanto en las propiedades fisicoquímicas de estas muestras como en su comportamiento catalítico. A partir de los datos obtenidos de las medidas de actividad y de la caracterización realizada, se han establecido las siguientes conclusiones:

1. El catalizador soportado sobre Al_2O_3 (RuAl) fue el que mayor rendimiento a glicoles mostró en la hidrogenolisis de sorbitol llevada a cabo en medio neutro y con presiones relativamente bajas de H_2 .

2. Atendiendo a los datos de caracterización, en este estudio se ha deducido que la conversión del sorbitol no está relacionada con la dispersión del rutenio en estos catalizadores. Sin embargo, la concentración superficial de centros ácidos así como la presencia de especies parcialmente oxidadas de rutenio ($\text{Ru}^{\delta+}$) parecen ser propiedades que influyen en la selectividad y rendimiento a glicoles. Así los centros ácidos de la Al_2O_3 inducen la deshidrogenación previa del sorbitol y la mayor acidez mostrada por el RuAl favorece la deshidratación del glicerol y su subsecuente hidrogenación en presencia de los centros metálicos para dar selectivamente glicoles, principalmente 1,2-PG.

A la vista de estos resultados se propuso el estudio de la hidrogenolisis de sorbitol en un **medio de reacción alcalino** mediante la adición de bases en presencia de catalizadores de rutenio soportados sobre A_2O_3 o directamente con catalizadores soportados de rutenio sobre $Ca(OH)_2$, analizando además la incorporación de un segundo metal como es el níquel a estos sistemas. Las conclusiones extraídas de este estudio fueron:

3. Bajo las mismas condiciones de reacción, el catalizador de rutenio impregnado directamente sobre un soporte básico (**RuCa-LT**) mostró un mejor comportamiento catalítico que el RuAl en presencia de distintas cantidades de $Ca(OH)_2$ incorporadas al medio de reacción. Este hecho sugiere que **se requiere un estrecho contacto entre las especies metálicas y el promotor básico** para favorecer de manera clara el rendimiento hacia glicoles.

4. Se observa un **efecto promotor del níquel** tras su incorporación al catalizador RuCa-HT siendo los rendimientos a glicoles aún más altos. Este hecho puede deberse a la **interacción de ambos metales dando lugar a una transferencia de carga del Ni al Ru**, favoreciendo así la reducibilidad del mismo. La presencia de mayor número de centros metálicos superficiales favorece además la deshidrogenación previa del sorbitol así como la hidrogenación de los intermedios insaturados formados para dar finalmente los glicoles.

5. El catalizador **NiRuCa-HT se desactiva por disolución del soporte en el medio de reacción**. Sin embargo, la reposición de la cantidad de $Ca(OH)_2$ soporte lixiviada en cada ciclo de reutilización permite mantener la actividad de este sistema durante al menos cinco ciclos de reacción ralentizando su desactivación.

En la **conversión directa de celulosa a glicoles**, la incorporación de un óxido promotor a los catalizadores de Ni soportados sobre SiO_2 , como es el óxido de tungsteno, favorece el rendimiento alcanzado hacia los mismos. Las principales conclusiones derivadas de este trabajo son las siguientes:

6. Se ha identificado un efecto sinérgico entre el níquel y el óxido de tungsteno. Este efecto no puede atribuirse al carácter ácido de este óxido ya que para otros óxidos similares como los de Mo y Nb no se observó la mejora en el rendimiento a glicoles. Este **efecto exclusivo del catalizador NiWSi se atribuyó a la formación en esta muestra de la fase mixta NiWO₄** detectada por las técnicas de XRD y XPS.

7. Tras el **estudio del proceso de activación** (temperatura de reducción y de calcinación) para el catalizador NiWSi se ha confirmado que en las muestras donde se favorece la formación de la fase NiWO₄, fueron las que muestran los rendimientos más altos a glicoles. Se observó que la temperatura de reducción es más crítica que la de calcinación, la cual tiene un impacto negativo en su rendimiento únicamente si es suficientemente alta (900 K). Estos datos sugieren de manera inequívoca que **la especie activa responsable de la conversión directa de la celulosa a glicoles es el NiWO₄**, siendo **el catalizador NiWSi-800-873**, activado por calcinación a 800 K posteriormente reducido a 873 K, **el que presenta el mayor rendimiento (56.1 %) a glicoles en este trabajo.**

8. Se debe mencionar la **baja estabilidad mostrada por el catalizador NiWSi-800-873 que sólo puede reutilizar durante dos ciclos de reacción**, ya que se va desactivando debido principalmente a **la lixiviación de sus constituyentes en el medio de reacción.**

Finalmente y considerando los resultados de estabilidad anteriores, se ha profundizado en la **identificación de un catalizador activo y estable** tanto en la conversión directa de celulosa como lignocelulosa real a glicoles. Para ello se analiza la modificación de ciertos parámetros como son la relación atómica Ni/W, los precursores de partida, la metodología de síntesis de los sistemas catalíticos basados en NiWSi, el soporte empleado y otros metales con capacidad hidrogenante como es el Pt (PtWAl). Las conclusiones alcanzadas tras este trabajo se enumeran a continuación:

9. Los **catalizadores 0.63NiWSi-co y 0.05PtWAl han presentado el mejor comportamiento catalítico en la conversión directa de celulosa, alcanzando rendimientos a glicoles superiores al 50 %.** Teniendo presente la caracterización

físico-química para los catalizadores basados en NiW, se logran los mejores resultados catalíticos cuando las muestras presentan una mayor concentración de la fase mixta NiWO₄ en su superficie. En el caso de los catalizadores basados en PtW, el mejor comportamiento catalítico mostrado por el 0.05PtWAl se debe a una interacción entre las especies de platino y tungsteno que se pone de manifiesto mediante una transferencia de carga del Pt al W.

10. Los estudios de estabilidad llevados a cabo con estos catalizadores en esta reacción de conversión directa de celulosa a glicoles revelan que a pesar de que el catalizador 0.63NiWSi-co es ligeramente más activo, se desactiva en el medio de reacción por lixiviado de sus constituyentes. Sin embargo, **el catalizador 0.05PtWAl es estable al menos durante los cuatro primeros ciclos de reacción**, experimentando un ligero descenso en su rendimiento en el quinto ensayo debido posiblemente a pequeñas pérdidas de catalizador durante su trasvase en el procedimiento de reutilización.

11. Se realizan experimentos de actividad catalítica con diferentes tipos de **biomasa lignocelulósica** tanto sin tratar como tratada con disoluciones acuosas o con mezclas de H₂O/GVL ligeramente aciduladas a alta temperatura. A pesar de los esfuerzos realizados para desarrollar un **pretratamiento de biomasa *exsitu*** adecuado para favorecer la extracción y conversión de los azúcares, y por tanto mejorar el rendimiento a glicoles, **no se obtienen buenos resultados ni para el catalizador 0.63NiWSi-co ni para el 0.05PtWAl**. Sólo se observó una ligera mejora de los resultados en comparación con aquellos en los que la lignocelulosa se cargó en el reactor sin tratar. Finalmente, cuando la **GVL se añadió directamente al reactor como disolvente en presencia del catalizador 0.05PtWAl y con biomasa del cardo sin pretratar**, los resultados de actividad catalítica mejoraron enormemente registrándose un rendimiento a glicoles del 63.6 %.

In this Doctoral Thesis we have studied different catalytic systems based on metals supported catalysts in **sorbitol hydrogenolysis and direct conversion of cellulose or lignocellulose reactions** to obtain glycols. It has proceeded to the preparation, activation and characterization of both fresh and used catalysts by employing different techniques to correlate when it has been possible, their structure and their catalytic behavior. Special attention it has been paid to the **stability of the most active catalysts** in these reactions, developing the physicochemical characterization of the used samples and the chemical analysis of the reaction medium in order to identify the main causes of their deactivation. Although in each chapter the main conclusions are presented, **the general conclusions of this work are compiled here.**

The support used in the synthesis of catalysts based on ruthenium and analyzed in **sorbitol hydrogenolysis** reaction under neutral conditions, has a significant effect on the physicochemical properties of these samples and on their catalytic behavior. From the activity measurements data obtained and the characterization performed, we have established the following conclusions:

1. The catalyst supported on Al_2O_3 (RuAl) showed the highest yield to glycols in sorbitol hydrogenolysis in a neutral reaction medium and under relatively low H_2 pressures.

2. Attending to the characterization data, in this study it was deduced that the sorbitol conversion is not related to the ruthenium dispersion in these catalysts. However, **the acid centers surface concentration and the presence of partially oxidized species of ruthenium ($\text{Ru}^{\delta+}$) seem to be relevant properties that influence the selectivity and yield to glycols.** Thus, the acid centers of Al_2O_3 induce the prior sorbitol dehydrogenation and the higher acidity exhibited by the RuAl catalyst favors the glycerol dehydration and its subsequent hydrogenation in the presence of the metal centers to give selectively glycols, mainly 1,2-PG.

In view of these results, the study of sorbitol hydrogenolysis in an **alkaline reaction medium** by the addition of bases in the presence of ruthenium supported on

Al₂O₃ catalysts or with ruthenium supported catalysts impregnated directly in Ca(OH)₂ was proposed, analyzing also the incorporation of a second metal as nickel to these systems. The conclusions drawn from this study were:

3. Under the same reaction conditions, the ruthenium catalyst impregnated directly on a basic support (**RuCa-LT**) showed a better catalytic behavior than the RuAl catalyst in the presence of different amounts of Ca(OH)₂ incorporated to the reaction medium. This suggests that **a close contact between the metal species and the basic promoter is required to clearly favor the yield to glycols.**

4. A **promoting effect of nickel** is observed after its incorporation into RuCa-HT catalyst displaying even higher glycols yields. This may be due to the **interaction of the two metals because of a charge transfer from Ni to Ru** enhancing its reducibility. The presence of more metal centers in the surface also promotes the prior sorbitol dehydrogenation and the hydrogenation of the unsaturated intermediates formed to finally produce glycols.

5. NiRuCa-HT catalyst is deactivated due to its support dissolution in the reaction medium. However, the replenishing of the amount of Ca(OH)₂ leached in each reuse cycle allows keeping the activity of this system for at least five reaction cycles slowing down its deactivation.

In the **direct conversion of cellulose to glycols**, the addition of an oxide promoter to Ni catalysts supported on SiO₂, such as tungsten oxide, favors the glycols yield achieved. The main conclusions of this work are:

6. It has been found a synergic effect between nickel and tungsten oxide species. This effect cannot be attributed to the acidic nature of this oxide as for other similar oxides as Mo and Nb the improvement in glycols yield are not observed. This **exclusive effect in NiWSi catalyst was attributed to the NiWO₄ mixed phase formation** detected by XRD and XPS techniques.

7. After the study of the activation process (reduction and calcination temperatures) for NiWSi catalyst it has been confirmed that in samples in which NiWO₄ phase formation is favored were those that showed the higher yields to glycols. It was observed that the reduction temperature is more critical than the calcination temperature which has a negative impact on the catalytic behavior only if is too high (900 K). These data suggest unequivocally that the **active species responsible for the direct conversion of cellulose to glycols are NiWO₄ being NiWSi-800-873 catalyst, activated by calcination at 800 K and reduction at 873 K, the catalyst that displayed the highest yield to glycols (56.1 %) in this work.**

8. It should be noted the **low stability exhibited by the NiWSi-800-873 catalyst. It can be only reused in two reaction cycles** because it is deactivated mainly due to **leaching of its constituents in the reaction medium.**

Finally, considering the previous stability results we have deepened in the **identification of an active and stable catalyst** in the direct conversion of cellulose and real lignocellulose to glycols. The modification of certain parameters as the atomic Ni/W ratio, the starting precursors, the preparation methodology of NiWSi systems, the support used and other hydrogenation metals as Pt (PtWAl) were analyzed. The conclusions reached in this work are listed below:

9. 0.63NiWSi-co and 0.05PtWAl catalysts have showed the best catalytic performance in the direct conversion of cellulose reaching glycols yields over 50 %. Considering the physicochemical characterization of NiW based catalysts, the best catalytic results are achieved when the samples present a higher concentration of the mixed phase NiWO₄ on their surface. For PtW based catalysts, the best catalyst was 0.05PtWAl due to an interaction between the platinum and tungsten species by a charge transfer from Pt to W.

10. Stability studies were conducted with these catalysts in the direct conversion of cellulose to glycols. Although 0.63NiWSi-co catalyst is slightly more active, it is deactivated in the reaction medium by its constituents leaching. However, the catalyst **0.05PtWAl is stable at least for the first four reaction cycles** suffering a slight

decrease in its yield in the fifth test possibly due to small losses of catalyst during its transfer in the recycling procedure.

11. Catalytic activity experiments were performed with different types of **lignocellulose biomass** untreated or treated with liquid hot water or H₂O/GVL mixtures slightly acidulated at high temperatures. Despite the efforts done to develop a **suitable *exsitu* biomass pretreatment** to promote its sugars extraction and conversion and improve the glycols yield, **not good results were achieved with 0.63NiWSi-co or 0.05PtWAl catalysts**. Only a slight improvement was observed compared with the results in which lignocellulose was loaded into the reactor without being pretreated. Finally, when **GVL was directly added to the reactor as a solvent in the presence of 0.05PtWAl catalyst and with unpretreated cardoon biomass, the catalytic activity results greatly improved registering a yield of 63.6 % to glycols.**

Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral



available at www.sciencedirect.com



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



Article (Special Issue on the 2nd International Congress on Catalysis for Biorefineries (CatBior 2013))

Sorbitol hydrogenolysis to glycols by supported ruthenium catalysts

Inmaculada Murillo Leo, Manuel Lopez Granados, Jose Luis Garcia Fierro, Rafael Mariscal*

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 March 2014

Accepted 20 March 2014

Published 20 May 2014

Keywords:

Sorbitol

Glycols

Hydrogenolysis

Ruthenium

Oxide supports

ABSTRACT

Supported Ru catalysts were prepared by wet impregnation to evaluate the role of different oxide supports (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) in sorbitol hydrogenolysis to glycols. X-ray diffraction, transmission electron microscopy, hydrogen chemisorption, X-ray photoelectron spectroscopy, and NH_3 temperature-programmed desorption were used to characterize the catalysts, which were active in the hydrogenolysis of sorbitol. The support affected both the physicochemical properties and catalytic behavior of the supported Ru particles. The characterization results revealed that the Ru/ Al_2O_3 catalyst has a high surface acidity, partially oxidized Ru species on the surface, and a higher surface Ru/Al atomic ratio, which gave it the highest selectivity and yield to glycols.

© 2014, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences.

Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lignocellulosic biomass is an important raw material due to its abundance, availability, and renewable nature [1–3]. The lignocellulosic feedstock is composed of structural carbohydrates, cellulose (38%–50%) and hemicelluloses (23%–32%), and aromatic polymer lignin (15%–25%) [4]. Cellulose is currently used in the paper, textile, and wood industries. Several catalytic processes are being developed to convert cellulose in a single step into high added value chemicals like sugars and alcohols like sorbitol or derived polyols with less carbon atoms [5–11]. Currently, sorbitol is industrially obtained by glucose hydrogenation with Raney Ni catalysts. Cellulose is hydrolyzed into glucose which in turn is reduced in the presence of a supported metal catalyst to sorbitol.

Sorbitol is one of the ten most relevant building blocks derived from biomass because many high added value products can be derived from it [12]. Among the possible reactions for sorbitol valorization, we focused here on the hydrogenolysis pathway to produce glycols, mainly 1,2-propylene (1,2-PG) and ethylene glycols (EG), which are both important commodities.

They are widely used as antifreeze, lubricants, hydraulic fluids, monomers for thermoplastics, and also in the pharmaceutical industry [13–16]. At the moment, 1,2-PG and EG are petrochemicals because they are produced by the hydrolysis of propylene oxide and ethylene oxide, respectively. Consequently, the hydrogenolysis of sorbitol is an interesting renewable alternative to produce these chemicals.

The hydrogenolysis of sorbitol starts with the dehydrogenation reaction to give aldose and ketoses followed by retro-aldol condensation, which is favored in basic medium, to yield carbonyl compounds like glyceraldehyde and glycolaldehyde. Hydrogenation of the latter results in the selective formation of glycols [1,2-PG and EG] [17]. Keenan et al. [18] reported that the retro-aldol mechanism was insufficient for explaining the product distribution, while the decarbonylation mechanism can explain the selectivity of the terminal C–C scission. Sorbitol hydrogenolysis requires the use of Ni or Ru-based catalysts under high H_2 pressure and the use of basic promoters. The selectivity to glycols increases with the presence of a basic promoter, but the problems of accelerated degradation and glycol product separation occur [16].

* Corresponding author. Tel: +34-91-5854938; Fax: +34-91-5854760; E-mail: r.mariscal@icp.csic.es

DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60086-3 | http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067 | Chin. J. Catal., Vol. 35, No. 5, May 2014

Artículos en preparación

1) “*Selective conversion of sorbitol to glycols and stability of nickel-ruthenium supported on calcium hydroxide catalysts*”, I. Murillo Leo, M. López Granados, J.L.G. Fierro, R. Mariscal.

2) “*Direct conversion of cellulose to glycols over nickel supported on silica catalysts: oxide promoters, identification of the active phase and stability*”. I. Murillo Leo, M. López Granados, J.L.G. Fierro, R. Mariscal.

3) “*Conversion of cellulose and lignocellulose to glycols with supported catalysts based on NiW and PtW*”, I. Murillo Leo, M. López Granados, J.L.G. Fierro, R. Mariscal.

Breve Curriculum Vitae

Inmaculada Murillo Leo nació en 1985 en Trujillo (Cáceres). En 2009 se licenció en Ingeniería Química por la Universidad de Salamanca. En 2010 fue contratada con cargo a proyecto en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica consiguiendo en ese mismo año una beca predoctoral JAE del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), lo que le permitió iniciar su carrera investigadora bajo la dirección del Dr. D. Rafael Mariscal López, dentro del grupo de investigación de Energía y Química Sostenibles liderado por el Prof. Dr. D. Jose Luis García Fierro. En 2011 obtuvo el Título de *Máster de Energía y Combustibles para el Futuro* realizado en la Universidad Autónoma de Madrid (UAM, máster oficial con Mención de Calidad). El Proyecto Fin de Máster fue seleccionado por la Facultad de Ciencias de la UAM para ser publicado en un número especial donde se incluyeron los cinco mejores trabajos del curso correspondiente. Durante su estancia en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica ha participado en 3 Proyectos de Investigación y ha presentado 3 contribuciones a congresos, 2 nacionales y uno internacional del que deriva una publicación científica. Además es autora de otras tres publicaciones que se encuentran en preparación o enviadas para su aceptación. En este período ha codirigido junto al Dr. D. Rafael Mariscal López dos Proyectos Fin de Máster del *Máster de Energía y Combustibles para el Futuro* de la UAM. Además ha impartido clases prácticas de *Espectrometría de Masas* dentro del curso “*Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*” perteneciente al gabinete de formación del CSIC.

