



Tesis Doctoral

---

**OBTENCIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS DE  
INTERÉS A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES:  
(OXI)DESHIDRATACIÓN DE GLICERINA  
EMPLEANDO NUEVOS SISTEMAS CATALÍTICOS**

**PRODUCTION OF CHEMICALS OF INTEREST  
FROM RENEWABLE SOURCES:  
OXIDEHYDRATION OF GLYCEROL EMPLOYING  
NEW CATALYTIC SYSTEMS**

---

Susana López Pedrajas

Directores:  
Prof.<sup>a</sup>. Dra. Felipa María Bautista Rubio  
Prof. Dr. Diego Luna Martínez

*Universidad de Córdoba  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Química Orgánica*

Córdoba, 2017

TITULO: OBTENCIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS DE INTERÉS A PARTIR  
DE FUENTES RENOVABLES: (OXI)DESHIDRATACIÓN DE  
GLICERINA EMPLEANDO NUEVOS SISTEMAS CATALÍTICOS

AUTOR: *Susana López Pedrajas*

---

© Edita: UCOPress. 2017  
Campus de Rabanales  
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A  
14071 Córdoba

[www.uco.es/publicaciones](http://www.uco.es/publicaciones)  
[publicaciones@uco.es](mailto:publicaciones@uco.es)

---



**D. Rafael Ruiz Arrebola**, Director del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba.

CERTIFICA:

Que el presente Trabajo de Investigación, titulado “**OBTENCIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS DE INTERÉS A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES: (OXI)DESHIDRATACIÓN DE GLICERINA EMPLEANDO NUEVOS SISTEMAS CATALÍTICOS**”, que constituye la Memoria presentada por Susana López Pedrajas para optar al título de Doctora en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba, bajo la dirección de los profesores **Dña. Felipa María Bautista Rubio** y **D. Diego Luna Martínez**, así como en el Instituto de Materia Condensada y Nanociencia, en la División de Moléculas, Sólidos y Reactividad de la Universidad Católica de Louvain en Louvain-la-Neuve (Bélgica), durante la estancia de tres meses que realizó bajo la supervisión del Prof. Eric Gaigneaux.

Y para que conste, firmo el presente certificado en Córdoba, a 30 de junio de 2017.

Fdo. D. Rafael Ruíz Arrebola







# **TÍTULO DE LA TESIS: OBTENCIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS DE INTERÉS A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES: (OXI)DESHIDRATACIÓN DE GLICERINA EMPLEANDO NUEVOS SISTEMAS CATALÍTICOS**

**DOCTORANDA: SUSANA LÓPEZ PEDRAJAS**

## **INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS**

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

La Tesis Doctoral que la doctoranda Dña. Susana López Pedrajas, presenta es el fruto del trabajo que, de manera muy satisfactoria, ha desarrollado en el periodo del 2012 al 2016, durante los cuales ha disfrutado de una Beca FPU.

La Tesis Doctoral supone el estudio de nuevos sólidos a base de fosfatos de aluminio-metal (Co, Cu, Cr, Fe, V, Ca), obtenidos por coprecipitación mediante un simple y económico método sol-gel, y sistemas de metal (Co, Fe) soportado sobre fosfato de aluminio amorfo sintetizado también por dicho método, y su aplicación como catalizadores en la reacción de deshidratación de glicerina, en ausencia o en presencia de un agente oxidante benigno con el medioambiente, O<sub>2</sub>, que rinde compuestos orgánicos de interés, preferentemente, propenal (acroleína) y/o ácido propenoico (ácido acrílico). La transformación de glicerina empleando catalizadores heterogéneos no solo entra de lleno en los principios de la Química Sostenible sino que, además, supone

una disminución de los costes en la producción de biodiesel, al ser la glicerina el subproducto principal (10%).

Los sólidos han sido exhaustivamente caracterizados estructural; textural y químicamente (propiedades ácidas y redox) obteniéndose una productividad en la formación de acroleína similar o incluso mejor a la reportada para otros fosfatos metálicos. Además, un resultado muy interesante es la resistencia a la desactivación que los catalizadores presentan, teniendo en cuenta que este es uno de los hándicap de los catalizadores investigados para la reacción en ausencia de oxígeno.

El trabajo que la doctoranda ha desarrollado, le ha permitido adquirir destreza en el manejo de una gran variedad de técnicas de análisis (Análisis térmico diferencial, Espectroscopias Infrarroja y UV-Vis; Difracción de rayos-X, termorreducción programada, Microscopia de Barrido, etc.), que ha tenido como consecuencia lograr una perfecta y total caracterización de los sólidos estudiados. Además, ha sabido afrontar con decisión, dificultades que han ido apareciendo en el transcurso de la investigación, como el hecho de haber tenido que utilizar, y poner a punto, tres sistemas de reacción de lecho fijo y flujo continuo, uno con análisis de alimentación y productos de reacción en línea y otros dos no.

La estancia en la Université Catholique de Louvain le Neuve, Bélgica, además de permitir presentar la Tesis Doctoral en la modalidad internacional, le ha permitido ampliar el número de técnicas de caracterización utilizadas, incluyendo la reacción de propeno a acroleína en presencia de oxígeno.

La realización de cursos y la participación en un amplio número de Congresos, específicos relacionados con la temática de la Tesis, así como la exhaustiva revisión bibliográfica llevada a cabo, le han permitido analizar e interpretar los resultados minuciosamente.

Los resultados experimentales derivados de las investigaciones que constituye la Tesis Doctoral han sido presentados y discutidos en tres artículos científicos de relevancia en el campo de la Catálisis. También, han sido presentados en un gran número de Congresos Nacionales e Internacionales a los que ha asistido, tal como se detalla a continuación. Asimismo, es coautora de otros artículos dado su participación activa en la investigación en ellos recogida.

## **ARTÍCULOS**

- **Study of the oxidehydration of glycerol in gas-phase on systems based on transition metals (Co, Fe, V) and aluminium phosphate**  
S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, J. Schenee, E. Gaigneaux D. Luna, F.M.Bautista
- **Insight into the gas-phase glycerol dehydration on transition metal modified aluminium phosphates and zeolites**  
S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. DOI: 10.1002/jctb.5286
- **Catalytic behaviour of mesoporous metal phosphates in the gas-phase glycerol transformation**  
S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, R. Navarro, D. Luna, F.M. Bautista. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 421 (2016) 91-101
- **Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates**  
R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Applied Catalysis B: Environmental 213 (2017) 42–52
- **Vanadium oxides supported on amorphous aluminum phosphate: Structural and chemical characterization and catalytic performance in the 2-propanol reaction**

F. Blanco-Bonilla, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista.  
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 416 (2016) 105–116

- **Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista.  
Chemical Engineering Journal 282 (2015) 179–186

- **Direct hydroxylation of benzene to phenol by nitrous oxide on amorphous aluminum-iron binary phosphates**

R. Navarro, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista.  
Applied Catalysis A: General 474 (2014) 272–279

#### COMUNICACIONES A CONGRESOS INTERNACIONALES

- **Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous silicoaluminophosphates (póster).** R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: 6th EuCheMS Chemistry Congress. Sevilla, 2016.
- **Modified AlPO<sub>4</sub> for dehydration of glycerol in gas phase (póster).** S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: XXI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-21). Delf (Holanda), 2014.
- **Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts (póster).** R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: XXI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-21). Delf (Holanda), 2014.
- **Gas-phase dehydration of glycerol on metal-phosphates (póster).** S. Lopez-Pedrajas, F.M. Bautista, D. Luna, J.M. Marinas. Congreso: 15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis 2012 (ICC 2012). Munich (Alemania), 2012.

## COMUNICACIONES A CONGRESOS NACIONALES Y SEMINARIOS

- **Transformación de glicerina en ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada por fosfatos metálicos (póster).** S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.
- **Puesta a punto de la oxi(deshidratación) de glicerina sobre un fosfato de Al y V (póster).** S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.
- **Reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol catalizada por distintos silicoaluminofosfatos sintéticos amorfos con grupos sulfónico en su estructura (comunicación oral).** R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.
- **Modificación de zeolitas para su empleo en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol (póster).** R. Estévez, I. Iglesias, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.
- **Transformación de metanol a dimetoximetano empleando catalizadores de vanadio-fosfato de aluminio (póster).** F. Blanco-Bonilla, S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.
- **Fosfatos de aluminio modificados con pequeñas cantidades de hierro como catalizadores en la hidroxilación de benceno, en presencia de N<sub>2</sub>O (póster).** R. Navarro, R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista.

Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.

- **Reacción catalítica de eterificación de la glicerina con tert-butanol catalizada por sólidos ácidos, empleando radiación microondas (comunicación oral).** R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: VI Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO VI). Córdoba, 2017.
- **Estudios preliminares de la reacción de eterificación de la glicerina con n-butanol en fase líquida (póster).** R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, H.C. Genuino, D. Luna, B.M. Weckhuysen, F.M. Bautista. Congreso: VI Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO VI). Córdoba, 2017.
- **Empleo de microondas en la reacción catalítica de eterificación de glicerina con tert-butanol (póster).** R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: II Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis. Ciudad Real, 2016.
- **Parámetros de activación en la obtención de acroleína a partir de glicerina sobre fosfatos metálicos (comunicación oral).** S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.
- **Comportamiento catalítico de fosfatos metálicos en la oxidación selectiva de propeno (póster).** S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, E. Gaigneaux, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.
- **Obtención catalítica de solketal en fase líquida por reacción de acetalización de glicerina con propanona (comunicación oral).** R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis,

confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15).  
Barcelona, 2015.

- **Estudio de la reacción catalítica de eterificación de glicerina con tert-butanol en fase líquida (póster).** R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.
- **Transformación de propeno sobre fosfatos metálicos (póster).** S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, E. Gaigneaux, F.M. Bautista. Congreso: V Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO V). Córdoba, 2015.
- **Producción catalítica de solketal a partir de glicerina por reacción de acetalización con propanona en fase líquida (póster).** R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: V Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO V). Córdoba, 2015.
- **Transformación catalítica de glicerina a acroleína en fase líquida (póster).** R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: V Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO V). Córdoba, 2015.
- **Obtención de acroleína en fase gaseosa sobre fosfato de aluminio modificado (flash oral).** S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Investigación en catálisis para el futuro. Málaga, 2014.
- **Producción de acroleína a partir de glicerina, en fase líquida, empleando catalizadores heterogéneos (flash oral).** R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Investigación en catálisis para el futuro. Málaga, 2014.



- **Transformación catalítica de la glicerina por reacción de acetalización con propanona (póster).** R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, A. Romero-Merino, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Investigación en catálisis para el futuro. Málaga, 2014.
- **Transformación de glicerina en fase gaseosa con fosfato de aluminio modificado con metales de transición (comunicación oral).** S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista. Congreso: XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. Santander, 2013.
- **Sistemas a base de fosfato de aluminio modificado con metales de transición: síntesis y caracterización (póster).** S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista. Congreso: XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. Santander, 2013.
- **Modificación de fosfato de aluminio amorfo con bajos contenidos en metal (Cr, Cu, Co) y su aplicación en la transformación de glicerina (póster).** S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catalizadores y reactores estructurados (SECAT'13). Sevilla, 2013.
- **Comportamiento catalítico de fosfatos metálicos en la transformación de glicerina en fase gaseosa (comunicación oral).** S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista. Congreso: IV Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO IV). Córdoba, 2013.
- **Screening of phosphate-based catalysts for the gas-phase glycerol transformation (póster).** S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Forum on Innovation in Zeolites and ordered porous materials. Valencia, 2012.
- **Obtención de compuestos químicos de interés a partir de fuentes renovables: (Oxi)deshidratación de glicerina empleando nuevos sistemas**

**catalíticos (comunicación oral).** S. Lopez-Pedrajas, F.M. Bautista. Congreso: I Congreso Científico de Investigadores en Formación en Agroalimentaria y II Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. Córdoba, 2012.

- **Caracterización por XPS y determinación de la acidez de catalizadores fosfatos de aluminio-hierro (póster).** R. Navarro, F.M. Bautista, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. La Catálisis ante las crisis energética y ambiental (SECAT '11). Zaragoza, 2011.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 30 de Junio de 2017

Firma del/de los director/es

Fdo.: Felipa M<sup>a</sup> Bautista Rubio

Fdo.: Diego Luna Martínez



Las investigaciones realizadas en la presente Memoria de Tesis Doctoral forman parte de un Plan de Investigación desarrollado por el grupo de investigación FQM-162. Este Plan de Investigación ha sido subvencionado con cargo a los Proyectos CTQ2010-18126, ENE2011-27017, ENE2016-81013-R concedidos por Ministerio de Economía, Industria y Competitividad y los fondos FEDER. Así como por el Proyecto de Excelencia P11-TEP-7723 concedido por la Junta de Andalucía y los fondos FEDER.

Por otra parte, la doctoranda ha disfrutado de una beca de Formación del Profesorado Universitario (FPU), concedida por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. Además, dicha beca le proporcionó una ayuda para la realización de una estancia de tres meses en el Instituto de Materia Condensada y Nanociencia, en la División de Moléculas, Sólidos y Reactividad de la Universidad Católica de Louvain en Louvain-la-Neuve (Bélgica).



Mediante la defensa de esta Memoria de Tesis Doctoral se pretende optar a la obtención del **título de Doctora con Mención Internacional**, había cuenta de que la doctoranda reúne los requisitos para tal mención, según el artículo 35 de la Normativa Reguladora de los Estudios de Doctorado de la Universidad de Córdoba:

1. La doctoranda ha realizado una estancia de tres meses de duración en el Instituto de Materia Condensada y Nanociencia, en la División de Moléculas, Sólidos y Reactividad de la Universidad Católica de Louvain en Louvain-la-Neuve (Bélgica).
2. Parte de la Memoria de la Tesis Doctoral se ha redactado en una lengua distinta de las lenguas oficiales en España.
3. Cuenta con los informes favorables de dos doctores expertos con experiencia acreditada, pertenecientes a una institución no española de Educación Superior:

Dra. Anna M. Kaczmarek (Ghent University, Belgium)

Dr. Ali Khalilov (Baku State University, Azerbaijan)

4. Un miembro del tribunal que ha de evaluar la Tesis es un doctor experto con experiencia acreditada, perteneciente a una institución no española de Educación Superior, y es distinto del responsable de la estancia mencionada en el primer apartado:

Prof. Patricio Ruíz Barrientos (Catholic University of Louvain, Belgium)

5. La presentación de parte de esta Tesis Doctoral se realizará en una lengua distinta de las lenguas oficiales de España.



# ÍNDICE GENERAL





# ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN/SUMMARY .....</b>	<b>23</b>
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>41</b>
I.1. Química verde .....	45
I.2. Biomasa .....	49
I.3. Deshidratación de glicerina .....	61
I.4. Fosfato de aluminio .....	74
<b>CAPÍTULO II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....</b>	<b>91</b>
<b>CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL.....</b>	<b>97</b>
III.1. Síntesis de catalizadores .....	101
III.1. Técnicas de caracterización .....	103
III.2. Dispositivos experimentales utilizados en la transformación de glicerina.....	129
<b>CHAPTER IV. RESULTS AND DISCUSSION: RESULTS AND DISCUSSION. CATALYTIC BEHAVIOUR OF MESOPOROUS METAL PHOSPHATES IN THE GAS-PHASE GLYCEROL TRANSFORMATION .....</b>	<b>137</b>
IV.1. Introduction .....	144
IV.2. Experimental .....	147
IV.3. Results and Discussions .....	151
IV.4. Conclusions .....	171

**CHAPTER V. RESULTS AND DISCUSSION: INSIGHT INTO THE GAS-PHASE GLYCEROL DEHYDRATION ON TRANSITION METAL MODIFIED ALUMINIUM PHOSPHATES AND ZEOLITES .....177**

V.1. Introduction .....183  
V.2. Experimental .....185  
V.3. Results and Discussions .....191  
V.4. Conclusions .....216

**CHAPTER VI. RESULTS AND DISCUSSION: STUDY OF THE OXIDEHYDRATION OF GLYCEROL IN GAS-PHASE ON SYSTEMS BASED ON TRANSITION METALS (Co, Fe, V) AND ALUMINIUM PHOSPHATE .....223**

VI.1. Introduction .....229  
VI.2. Experimental .....232  
VI.3. Results and Discussions .....237  
VI.4. Conclusions .....261

**CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS .....267**

**INDICIOS DE CALIDAD .....281**

**OTRAS APORTACIONES CIENTÍFICAS .....285**

**ANEXO I. PUBLICACIONES .....295**

# **RESUMEN/ SUMMARY**



# **RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL “OBTENCIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS DE INTERÉS A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES: (OXI)DESHIDRATACIÓN DE GLICERINA EMPLEANDO NUEVOS SISTEMAS CATALÍTICOS”**

## **1. Introducción o motivación de la Tesis Doctoral**

El consumo mundial de energía está aumentando día a día debido al incremento de la población y a la modernización. Los combustibles fósiles han sido históricamente la base sobre la que se han edificado las sucesivas revoluciones industriales y hoy día continúan siendo, a pesar de todo, el principal recurso energético de las sociedades industrializadas. En su combustión se produce CO<sub>2</sub>, considerado un gas de efecto invernadero perjudicial para el medio ambiente. Además, es un hecho, que tarde o temprano, estos recursos se agotarán. De ahí, que se considere una prioridad el estimular la investigación y la innovación en el proceso de transición hacia un sistema energético sostenible basado en el uso de fuentes de energía renovables.

Aproximadamente el 80% de la energía total derivada de los combustibles fósiles se utiliza para el sector del transporte [1], por lo que el uso de biocombustibles líquidos como el biodiesel o el bioetanol sería una alternativa sostenible. El biodiesel es un biocarburante líquido producido a partir de aceites vegetales como la colza, el girasol o la soja, aunque puede obtenerse de prácticamente cualquier fuente de triglicéridos animal o vegetal. El proceso convencional de obtención de biodiesel es por transesterificación de triglicéridos con metanol y rinde como principal producto secundario glicerina (1,2,3-propanotriol), de tal manera que por cada tonelada de biodiesel

producido se generan alrededor de 100 kg de glicerina. El uso tradicional, principalmente en la industria cosmética y en la industria farmacéutica, no podrá absorber toda la glicerina que se produzca, lo que supondrá la acumulación de un gran excedente y su consiguiente bajada de precio. De esta manera, la valorización de este producto a través de su transformación en compuestos químicos de interés supondría una disminución de los costes de producción de biodiesel [2].

Diferentes transformaciones catalizadas de la glicerina han sido estudiadas [3], una de las más investigadas ha sido la deshidratación a acroleína (propenal) [4]. Entre los usos más destacados de la acroleína está la producción de ácido acrílico (ácido propenoico). Este compuesto también puede obtenerse en un proceso de un solo paso a partir de glicerina, a través de la reacción de (oxi)deshidratación [5]. La obtención directa, o en una sola etapa, de ácido acrílico a partir de glicerina supondría una simplificación en su producción y una disminución de costes, para ello sería necesario el uso de sólidos con propiedades ácidas para la reacción de deshidratación de glicerina a acroleína y redox para la reacción de oxidación de acroleína a ácido acrílico.

El objetivo principal de la Tesis Doctoral que se presenta es la investigación de nuevos sólidos que sirvan como catalizadores y/o soportes o matrices de óxidos metálicos o fosfatos metálicos, con capacidad redox, a fin de obtener catalizadores activos, más selectivos y estables para la reacción de (oxi)deshidratación de glicerina, en ausencia o en presencia de un agente oxidante benigno con el medioambiente,  $O_2$ , para obtener compuestos orgánicos de interés, preferentemente, acroleína y/o ácido acrílico.

## 2. Contenido de la investigación

La investigación ha sido desarrollada en la Universidad de Córdoba, aunque algunos experimentos como la oxidación de propeno, que produce acroleína, y la quimisorción de CO<sub>2</sub> para evaluar los centros básicos, fueron llevados a cabo en la Université Catholique de Louvain en Louvain-la-Neuve en Bélgica. Los sistemas de reacción y la metodología de análisis fueron puestos a punto durante la Tesis Doctoral.

La metodología seguida durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral consta de tres grandes apartados:

- Síntesis de catalizadores.

Se han sintetizado una serie de fosfatos metálicos (Co, Al) y fosfatos binarios. En los fosfatos binarios, el fosfato de aluminio fue modificado con la adición de un 1% (Co, Cr, Cu) y un 10% (Co), en peso de otro metal, por un método sol-gel [6]. Asimismo, se han utilizado una serie de fosfatos metálicos (Mn, Fe) y fosfatos de aluminio modificados con la adición de un 1% (Fe), 18% (Ca), 20.5% (Fe) y un 17%, 27% o 37% (V) en peso de otro metal, sintetizados por el mismo método sol-gel. También se ha utilizado un fosfato de cobre comercial de la casa Probus. Así, los sólidos fueron sintetizados a partir de una disolución acuosa de nitratos o cloruros del metal correspondiente, y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> por precipitación con amoníaco acuoso y agitación a 0°C. Después de la filtración, los sólidos fueron lavados con 2-propanol y secados a 120°C durante 24 h.

Asimismo, se han utilizado tres sistemas soportados sobre AlPO<sub>4</sub>, un sistema de hierro (1% en peso) y dos sistemas de cobalto (10%, 20% en peso). Estos sólidos se han obtenido mediante un proceso de impregnación de fosfato de aluminio calcinado a 350°C con una disolución de metanol y la sal del metal correspondiente. Los sólidos fueron calcinados en aire a 450°C, 550°C o 650°C



y tamizados (<0.149 mm) para evitar limitaciones por difusión interna en la reacción.

A modo de comparación, se emplearon tres zeolitas de la casa Zeolyst, dos zeolitas ZSM-5 y una zeolita HY, con una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 30, 50 y 5.2, respectivamente.

- Caracterización de los catalizadores.

Se ha llevado a cabo una caracterización exhaustiva de los catalizadores utilizando diferentes técnicas:

- Determinación de las propiedades texturales.
- Estudio de la estructura por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos-X, espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa, espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ángulo mágico de  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$ .
- Evaluación de las propiedades ácidas y básicas por termodesorción programada de piridina, espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier con piridina, reacción test del 2-propanol y quimisorción de  $\text{CO}_2$ .
- Determinación de la tendencia a la reducción de los sistemas, mediante la realización y el análisis de los perfiles de la termorreducción programada de  $\text{H}_2$ . Además, se ha llevado a cabo la reacción de oxidación de propeno, empleando un reactor de cuarzo en forma de U, de lecho fijo y flujo continuo a presión atmosférica. La mezcla de reacción fue analizada utilizando un cromatógrafo de gases “on-line”, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y dos detectores de conductividad térmica (TCD).

- Evaluación de la actividad catalítica.

En esta Tesis Doctoral se ha estudiado la transformación de glicerina en ausencia y en presencia de oxígeno, para ello se han utilizado tres equipos de reacción diferentes.

En primer lugar, se puso a punto el método de análisis del reactante y productos de reacción, tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo. Posteriormente, con glicerina refinada (comercial) se estudió la influencia que sobre la velocidad de reacción y selectividad a los productos deseados ejercen las variables de reacción, tales como el flujo de gas portador; relación glicerina/agua y glicerina/agua/O<sub>2</sub> en la alimentación; tiempo de contacto o temperatura de reacción.

El estudio anterior permitió seleccionar las condiciones de control cinético a las cuales se evaluó el comportamiento de los diferentes catalizadores. A través del análisis de los resultados, se buscaron relaciones entre sus comportamientos y la estructura y/o propiedades de las especies activas. Asimismo, se llevó a cabo un estudio de la estabilidad de los sólidos con el tiempo de reacción.

Los sistemas empleados para llevar a cabo la reacción se describen a continuación:

- Reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo acoplado en línea con un cromatógrafo de gases (CG) equipado con FID y un TCD.
- Microrreactor tubular de lecho fijo y flujo continuo en el que el efluente (productos de reacción y reactante sin reaccionar) es recogido en dos trampas frías, consecutivas, y analizado “off-line” en un CG equipado con un FID.

- Reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo en el que el efluente (productos de reacción y reactante sin reaccionar) es recogido, de nuevo, en dos trampas frías, consecutivas, y analizado “off-line” con el mismo CG equipado con un FID. Este sistema también dispone de un detector de CO<sub>2</sub>.

Asimismo, se ha evaluado el coque formado en la reacción mediante análisis termogravimétrico y térmico diferencial simultáneo, espectroscopía Raman y espectroscopía infrarroja de reflexión difusa.

### 3. Conclusiones

Entre los fosfatos metálicos (M= Al, Fe, Co, Mn, Cu) mesoporosos estudiados, los fosfatos amorfos FePO<sub>4</sub> y AlPO<sub>4</sub> son, notablemente, más activos que el resto de fosfatos simples, que exhiben carácter cristalino.

La modificación de AlPO<sub>4</sub> con una cantidad variable de un metal de transición (M= Co, Cu, Cr, Fe, V), así como un tratamiento térmico (450°C y 650°C), da lugar a catalizadores más activos y selectivos para producir acroleína. Así, a 280°C, los valores de conversión de glicerina obtenidos están alrededor del 100% y los de rendimiento a acroleína entre 50-60% sobre fosfato de aluminio modificado con Co y V. Estos valores son similares a aquellos descritos en la literatura en condiciones experimentales parecidas. Además, en fase gaseosa la productividad a acroleína es notablemente mayor que en fase líquida.

La actividad de los fosfatos depende no solo de su acidez (principalmente centros ácidos de Lewis de fortaleza débil-media), sino también de los centros redox. Además, los fosfatos muestran una alta estabilidad, no sufriendo desactivación tras 22 h de reacción, mientras que las zeolitas sufren

una fuerte pérdida de actividad (alrededor del 70%), causada por el bloqueo con coque de los microporos. El rendimiento a acroleína decrece, a la misma vez que el rendimiento a hidroxiacetona aumenta, con el avance del tiempo de reacción. Se ha propuesto un mecanismo  $E_2$  (implicando la participación de un par de centros formado por un centro ácido y un centro básico de Lewis) para la formación de acroleína y un mecanismo  $E_1$  (con la participación de centros ácidos de Brönsted) para la formación de hidroxiacetona. Los valores obtenidos de energía de activación aparente para la formación de acroleína oscilan entre 18 y 91 kJ/mol.

En la transformación de glicerina en presencia de oxígeno sobre sistemas de óxidos de cobalto (10% y 20% en peso de Co) soportado sobre fosfato de aluminio, así como sobre un fosfato binario de Co-Al con un contenido en Co del 10% en peso y sobre fosfatos binarios de Al-M (M=Fe, V), los sistemas de óxido de cobalto exhiben la mayor producción de ácido acrílico. Sin embargo, la velocidad de formación del ácido acético y de dióxido de carbono es notablemente mayor que la del ácido acrílico sobre todos los sólidos estudiados. Ocurre lo mismo en la oxidación de propeno, donde la formación de óxidos de carbono es apreciablemente superior a la de acroleína. Entre los metales investigados, el Co sería el mejor candidato en la formación de un hipotético catalizador para la (oxi)deshidratación de glicerina. En este sentido, la investigación está siendo desarrollada para poder diseñar un catalizador apropiado y avanzar en el conocimiento del mecanismo de formación del ácido acrílico a partir de glicerina.

En base a los resultados obtenidos, posibles reacciones implicadas en la transformación de glicerina, en ausencia y en presencia de oxígeno, han sido propuestas.

## Referencias

- [1] M. Kumar, M.P. Sharma, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 56 (2016) 1129-1138.
- [2] Z. Gholami, A.Z. Abdullah, K.-T. Lee, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 39 (2014) 327-341.
- [3] S. Bagheri, N.M. Julkapli, W.A. Yehye, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 41 (2015) 113-127.
- [4] A. Galadima, O. Muraza, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 67 (2016) 29-44.
- [5] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, W. Ueda, *Green Chem.* (2017) DOI: 10.1039/C1037GC00358G.
- [6] F.M. Bautista, B. Delmon, *Appl. Catal. A-Gen.* 130 (1995) 47-65.

# **SUMMARY OF THE DOCTORAL THESIS “PRODUCTION OF CHEMICALS OF INTEREST FROM RENEWABLE SOURCES: OXIDEHYDRATION OF GLYCEROL EMPLOYING NEW CATALYTIC SYSTEMS”**

## **1. Introduction or motivation of the Doctoral Thesis**

Global energy consumption is growing because of the increase of the population and modernization. Fossil fuels have historically been the basis of the industrial revolutions and today they are the main energy resource of industrialized societies. Sooner or later this source of energy will run out and besides, on their combustion CO<sub>2</sub> is produced, which is a harmful greenhouse gas. Nowadays, it is a priority to encourage the research and innovation in the transition process towards a sustainable energy system based on the use of renewable energy sources.

Around 80% of the total energy obtained from fossil fuels is used for transport [1]. Thus, the use of liquid biofuels such as biodiesel or bioethanol would be a sustainable alternative. Biodiesel is a liquid biofuel produced from vegetable oils such as colza, sunflower or soya, although it can be obtained from almost every animal or vegetal source of triglycerides. The conventional process to obtain biodiesel is by transesterification of triglycerides with methanol and as a main sub-product glycerol (1,2,3-propanetriol) is produced. The traditional applications of glycerol, mainly in the cosmetic and pharmaceutical industries, are not able to absorb all the quantity produced, generating an important surplus of glycerol and a decrease in its price. The valorization of this product through its transformation into chemicals of interest would involve a reduction of the production costs of biodiesel [2].

Different catalysed glycerol transformations have been studied [3]. One of the most important is the dehydration to acrolein (2-propenal) [4]. Acrolein is often employed to produce acrylic acid (propenoic acid), a very useful chemical, which could also be obtained in a one-step process from glycerol [5]. The oxidehydration of glycerol implies the use of solids exhibiting acid sites for the dehydration, and redox sites for the oxidation. The direct production of acrylic acid from glycerol would simplify its production and reduce costs.

The main goal of this Doctoral Thesis is the research on new solids which would be capable of acting as catalysts and/or supports of metal oxides or metal phosphates, with redox properties, in order to obtain more active, selective and stable catalysts for glycerol oxidehydration; in the absence or presence of oxygen, to obtain organic compounds of interest, preferably acrolein and/or acrylic acid.

## **2. Content of the research**

The research has been developed in the University of Córdoba, although some of the experiments such as the oxidation of propene, which produces acrolein, and the chemisorption of CO<sub>2</sub> to evaluate the basic sites, were carried out in the Université Catholique de Louvain in Louvain-la-Neuve in Belgium. The reaction systems and analysis methodology were set up for the first time during the Doctoral Thesis.

The methodology followed during the development of this Doctoral Thesis consists of three main sections:

- Synthesis of catalysts

A series of metal phosphates (Co, Al) and binary phosphates were synthesized. In the binary phosphates, the aluminium phosphate were modified

with the addition of 1 wt% (Co, Cr, Cu) or 10 wt% (Co) of another metal, by a sol-gel method [6]. Various metal phosphates (Mn, Fe) and aluminium phosphate modified with the addition of a 1 wt% (Fe), 18 wt% (Ca), 20.5 wt% (Fe) and 17 wt%, 27 wt% or 37 wt% (V) of another metal, synthesized by the same sol-gel method were also employed. A commercial copper phosphate from Probus was also used. Thus, the solids were synthesized from aqueous solutions of chlorides or nitrates of the corresponding metal, and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  by precipitation with aqueous ammonia and stirring at  $0^\circ\text{C}$ . After filtration the solid was washed with 2-propanol and dried at  $120^\circ\text{C}$  for 24 h.

Likewise, three systems supported on  $\text{AlPO}_4$  were employed, a system with 1 wt% of Fe and two system of Co (10 wt%, 20 wt%). These solids were obtained by impregnation of a synthetic aluminium phosphate calcined at  $350^\circ\text{C}$  with a methalonic solution of the corresponding metal salt. The solids were calcined in air at  $450^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  or  $650^\circ\text{C}$  and screened at  $<0.149$  mm in order to avoid internal diffusion limitations in the reactions.

For comparative purposes, three commercial zeolites from Zeolyst were employed. Two were ZSM-5 and the other was zeolite HY with a  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio of 30, 50 and 5.2, respectively.

- Characterization of the catalysts

An exhaustive characterization of the catalysts has been carried out employing different techniques:

- Determination of textural properties.
- Study of the structure by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, diffuse reflectance ultraviolet-visible spectroscopy,  $^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$  magic angle spinning nuclear magnetic resonance.



- Evaluation of acid and basic properties were conducted by temperature programmed desorption of pyridine, diffuse reflectance infrared Fourier transform of adsorbed pyridine, test reaction of 2-propanol and chemisorption of CO<sub>2</sub>.

- The reduction tendency of the system was evaluated, through the realization and the analysis of the profiles of H<sub>2</sub> temperature programmed reduction. In addition, oxidation of propene was carried out in a continuous-flow fixed-bed reactor under atmospheric pressure in a U-shaped quartz reactor. The reaction mixture was analysed using an on-line gas chromatograph equipped with one flame ionization detector (FID) and two thermal conductivity detectors (TCD).

- Evaluation of the catalytic activity

In this Doctoral Thesis has been studied the transformation of glycerol in the absence or presence of oxygen, thus three different reaction equipments have been employed.

Initially, the reaction systems and analysis methodology were set up for the first time, both qualitatively and quantitatively. Later, with commercial glycerol, we studied the influence of the reaction variables, such as carrier gas flow, ratio glycerol/water and glycerol/water/O<sub>2</sub> in the feed, contact time or reaction temperature, on the reaction rate and on the selectivity to the desired products.

The catalytic behaviour of the different catalysts was studied at the chosen kinetically controlled conditions. The results obtained were analysed in order to find a relationship between the catalytic behaviour and the properties of

the solids. Likewise, a study of the stability of the solids with the reaction time was conducted.

The reaction equipments employed were the following:

- The glycerol transformation in the absence of oxygen was carried out in a continuous-flow fixed-bed reactor under atmospheric pressure. The reactor was made of stainless-steel tubing (7 mm internal diameter and 190 mm long). The analysis of the feed and reaction products was carried out on-line using a multicolumn gas chromatograph equipped with both FID and TCD in parallel.

- The glycerol transformation in the absence of oxygen was also carried out in a continuous-flow fixed-bed microreactor (0.35 cm internal diameter and 9 cm long). Reaction products together with unconverted glycerol were collected in two consecutive ice traps and they were analysed in a gas chromatography equipped with a FID.

- The glycerol transformation in the presence of oxygen was carried out in a continuous-flow fixed-bed reactor (9 mm internal diameter and 230 mm long). The reaction mixture was collected in two consecutive ice traps and they were analysed in a gas chromatography equipped with a FID. In addition, a molecular sieve was used to quantify the CO<sub>2</sub> production, measuring the volume of CO<sub>2</sub> formed during the reaction.

Likewise, it was done a study of the formation and nature of coke by thermogravimetric analysis, Raman spectroscopy and diffuse reflectance infrared Fourier transform

### 3. Conclusions

Among the mesoporous metal (M= Al, Fe, Co, Mn, Cu) phosphates studied, the amorphous  $\text{FePO}_4$  and  $\text{AlPO}_4$  were appreciably more active than the rest of the simple phosphates, exhibiting a high crystalline character.

The modification of  $\text{AlPO}_4$  with variable amounts of a transition metal (Co, Cu, Cr, Fe, V), as well as the thermal treatment (450°C and 650°C) gave rise to more active and selective catalysts to produce acrolein. Thus, at 280°C, conversion values around 100% and yield to acrolein between 50-60% on aluminum phosphate modified with Co and V were attained, which are similar to those values reported in literature, under the same experimental conditions. Furthermore, in the gas-phase the acrolein productivity was appreciably superior to in liquid phase.

The activity of the phosphates depends not only on their acidity (mainly Lewis acid sites of weak-medium strength), but also on the redox sites. Furthermore, the phosphates showed a high stability, not suffering deactivation after 22 h of reaction, whereas the zeolites suffered a strong loss of activity (around 70%) by the blockage of the micropores by coke. The yield to acrolein decreased and similarly, the yield to hydroxyacetone increased, as the time of operation advanced. An  $E_2$  mechanism (involving a pair of Lewis acid and base sites) for the acrolein formation and  $E_1$  (with the participation of the Brønsted acid sites) for the hydroxyacetone formation, have been proposed. The apparent activation energy values obtained for the acrolein formation ranged between 18 and 91 kJ/mol.

In the glycerol transformation in the presence of oxygen on cobalt oxide systems (10 and 20 wt% Co) supported on aluminium phosphate, as well as on a binary Co-Al phosphate with a Co content of 10 wt% and on binary phosphates

of Al-M (M=Fe, V), the cobalt oxide systems exhibited the highest activity to produce acrylic acid. However, the rate of formation of acetic acid and carbon dioxide was appreciably higher than that of acrylic acid on all solids studied. This fact also happened in the propene oxidation, where the formation of carbon oxides was noticeably superior to that of acrolein. Among the metal investigated, Co would be the best candidate in the formulation of a hypothetical catalyst for the oxidehydration of glycerol. In this sense, research is being developed in order to design an appropriate catalyst and to advance in the knowledge of mechanism of formation of acrylic acid from glycerol.

Based on the results obtained, some possible reactions involved in the glycerol transformation, in the absence or presence of oxygen, have been suggested.

## References

- [1] M. Kumar, M.P. Sharma, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 56 (2016) 1129-1138.
- [2] Z. Gholami, A.Z. Abdullah, K.-T. Lee, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 39 (2014) 327-341.
- [3] S. Bagheri, N.M. Julkapli, W.A. Yehye, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 41 (2015) 113-127.
- [4] A. Galadima, O. Muraza, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 67 (2016) 29-44.
- [5] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, W. Ueda, *Green Chem.* (2017) DOI: 10.1039/C7GC00358G
- [6] F.M. Bautista, B. Delmon, *Appl. Catal. A-Gen.* 130 (1995) 47-65.

# **CAPÍTULO I.**

# **INTRODUCCIÓN**



## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

<b>I.1. Química Verde .....</b>	<b>45</b>
I.1.1. Catálisis .....	48
<b>I.2. Biomasa.....</b>	<b>49</b>
I.2.1. Glicerina .....	50
I.2.1.1. Propiedades de la glicerina .....	56
I.2.1.2. Transformaciones catalizadas de glicerina .....	57
<b>I.3. Deshidratación de glicerina .....</b>	<b>61</b>
I.3.1. Acroleína .....	67
I.3.2. Hidroxiacetona .....	70
I.3.3. (Oxi)deshidratación de glicerina .....	71
I.3.3.1. Acido acrílico .....	73
<b>I.4. Fosfato de aluminio.....</b>	<b>74</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>79</b>





# INTRODUCCIÓN

## I.1. Química Verde

La Química Verde consiste en el diseño de productos químicos y procesos que reduzcan o eliminen el uso y la generación de sustancias peligrosas [1]. Desde su concepción y definitivo impulso, en torno a 1991, ha crecido a nivel internacional como un enfoque especial en la Química. Se han creado organismos, redes, instituciones, revistas y programas educativos relacionados con ella. La Química Verde presenta las siguientes características:

- Lógica desde el punto de vista científico.
- Más segura que los procesos convencionales.
- De menor coste.
- Compatible con un desarrollo sostenible.

Se basa en 12 principios formulados originalmente a finales de los años 90 del pasado siglo por Paul Anastas y John Warner [2] en su libro “Green Chemistry: Theory and Practice”:

1. Es mejor prevenir la formación de residuos tóxicos que tratar de destruirlos o “limpiarlos” una vez formados.

2. Los métodos de síntesis deberían ser diseñados de tal forma que condujeran a la incorporación de todos los materiales al producto final.

3. Si es posible, las metodologías de síntesis deberían programarse de tal forma que utilizaran o generaran sustancias con una baja o nula toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.

4. Los productos químicos deberían diseñarse de manera que se preservase la eficacia de su función, al tiempo que se redujera su toxicidad.

5. El empleo de sustancias auxiliares (tales como disolventes, agentes de separación, etc.) debería evitarse, siempre que fuera posible. Si no es posible, deberían ser inocuas.

6. Deberían tenerse en cuenta los requerimientos energéticos, tanto en su impacto económico como medioambiental, siendo minimizados en ambos casos. Asimismo, deberían programarse métodos de síntesis que operasen a temperatura y presión ambiente.

7. Las materias primas o sustancias base (“feedstocks”) deberían ser, siempre que fuese posible, renovables en lugar de consumibles.

8. Siempre que fuese factible, debería de evitarse la derivatización innecesaria (grupos bloqueantes, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físico/químico, etc.).

9. Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son preferibles a los reactivos “estequiométricos”.

10. Los productos químicos deberían ser diseñados de una forma tal que, una vez cumplida su función, no persistieran en el medio ambiente, transformándose en productos inocuos de degradación.

11. Se precisa desarrollar metodologías analíticas que permitan monitorizar y controlar “a priori, a tiempo real” la formación de sustancias nocivas.

12. Tanto las sustancias, como su forma de utilización en un proceso químico, deberían escogerse de tal forma que se minimizara el peligro potencial de accidentes, incluyendo fugas, explosiones e incendios.

La Química Verde ha tenido mucho éxito en el diseño de formas de reducir la contaminación a través de la eficiencia de la síntesis, la catálisis, y la mejora de los disolventes [3].

A continuación, se detallan las herramientas clave a la hora de idear un proceso por medio de la Química Verde:

- Uso de reactivos alternativos; como compuestos biodegradables que no provoquen residuos o reactivos que no requieran manufacturación o un exceso de energía para su obtención.
- Diseño de una ruta sintética que minimice los cambios hasta llegar al producto deseado, empezando por la elección de un reactivo de partida adecuado y siguiendo por el diseño de una ruta que sea catalítica, económica, atómicamente hablando y con la menor cantidad de residuos posible.
- Uso de reacciones que no requieran disolventes o en las cuales se pueda disponer de alternativas a los disolventes orgánicos volátiles (VOCs), como el CO<sub>2</sub> supercrítico, los líquidos iónicos (ILs), los sistemas acuosos, el uso de microondas o de ultrasonidos.
- Elección cuidadosa de la molécula objetivo eliminando las partes que provocan toxicidad.
- Seguimiento analítico exhaustivo.
- Elección cuidadosa de los procesos catalíticos.

### I.1.1. Catálisis

En base a lo anteriormente expuesto, los catalizadores juegan un papel muy importante en el desarrollo de la Química Verde [4], permitiendo la implementación de varios de sus objetivos, como el uso de disolventes alternativos como el H<sub>2</sub>O, la utilización de materias primas renovables y la minimización de la energía. Los avances en catálisis están dejando los métodos tradicionales obsoletos, se estima que el 90% de todos los procesos industriales usa algún tipo de catalizador en alguno de los distintos pasos del proceso [5]. De esta manera, a través de la utilización de sistemas catalíticos, el doble objetivo de obtener beneficios económicos y medioambientales simultáneamente ha sido realizado en aplicaciones que van desde la pequeña escala de la química fina hasta los procesos de petroquímica. Dentro de la catálisis, la ácida es la más utilizada, se aplica en la industria química, farmacéutica e industrias afines, principalmente en el sector de la petroquímica.

Las reacciones catalizadas se pueden clasificar en homogéneas, si el catalizador y los reactivos tienen el mismo estado de agregación, heterogéneas, si el estado de agregación del catalizador y del reactivo es distinto, y enzimáticas, si se producen dentro de los seres vivos.

La importancia económica de la catálisis heterogénea es tal que más del 80% de los procesos industriales utiliza, en alguna de sus etapas, una reacción catalizada por un sólido [6]. Los productos sintetizados mediante procesos catalizados heterogéneamente son muy variados, tanto en su naturaleza química como en la cantidad producida y en su coste por unidad de peso, y abarcan desde combustibles líquidos o ácido sulfúrico, que son sustancias de estructura química simple y se producen en cantidades enormes a un precio relativamente bajo, hasta diferentes tipos de fármacos, fragancias, productos agroquímicos y polímeros, algunos de los cuales presentan estructuras químicas extremadamente complejas

y que, en general, se producen en cantidades relativamente pequeñas, pero cuyo precio por unidad de peso es, en algunos casos, muy elevado

## **I.2. Biomasa**

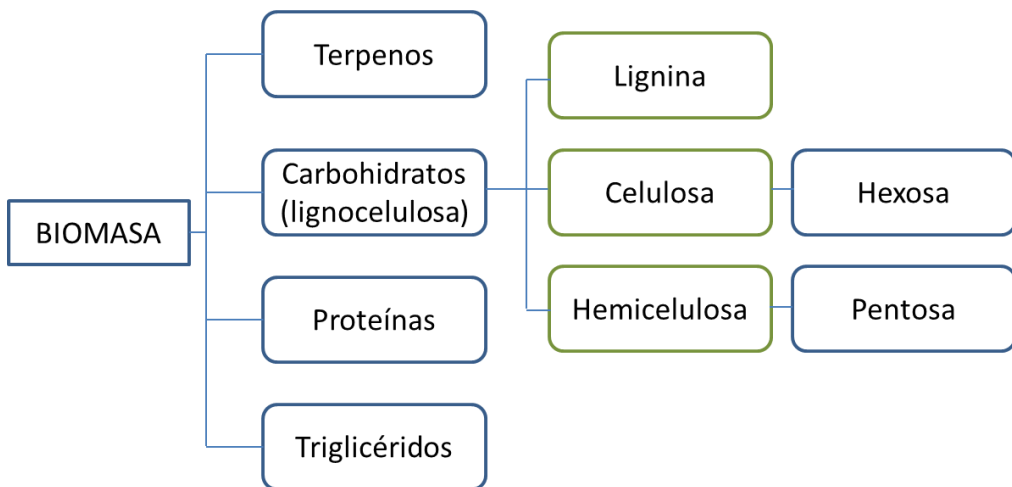
El interés hacia la protección del medio ambiente y el desarrollo de procesos sostenibles con el entorno, anteriormente mencionado, ha conducido al incremento de la utilización de biomasa. Asimismo, el aumento del coste del petróleo y la necesidad de asegurar el suministro de energía, están acelerando la transición hacia una economía basada en su empleo.

El concepto de biorrefinería, inicialmente desarrollado en la industria alimentaria y del papel, es ahora aplicado a procesos que implican la producción de combustibles, energía y productos químicos a partir de biomasa. La biorrefinería maximiza el valor derivado del uso de una materia prima compleja como es la biomasa, debido a la obtención de múltiples productos. Así, la producción integrada de bioproductos, biodiesel, biolubricantes y polímeros, puede mejorar su competitividad y su ecoeficiencia.

Solo la biomasa supone más del 50% de las energías renovables [7], siendo muchos los beneficios derivados del uso de materias primas renovables:

- Aumento de la competitividad de los productos.
- Fuente de suministro más estable y segura.
- Reducción del impacto medioambiental.
- Mercados nuevos y en crecimiento.
- Oportunidades de empleo en la industria de procesamiento y en el sector agrícola.

El desarrollo de nuevos procesos catalíticos tendrá un papel clave en la transición a la economía basada en el uso de la biomasa.



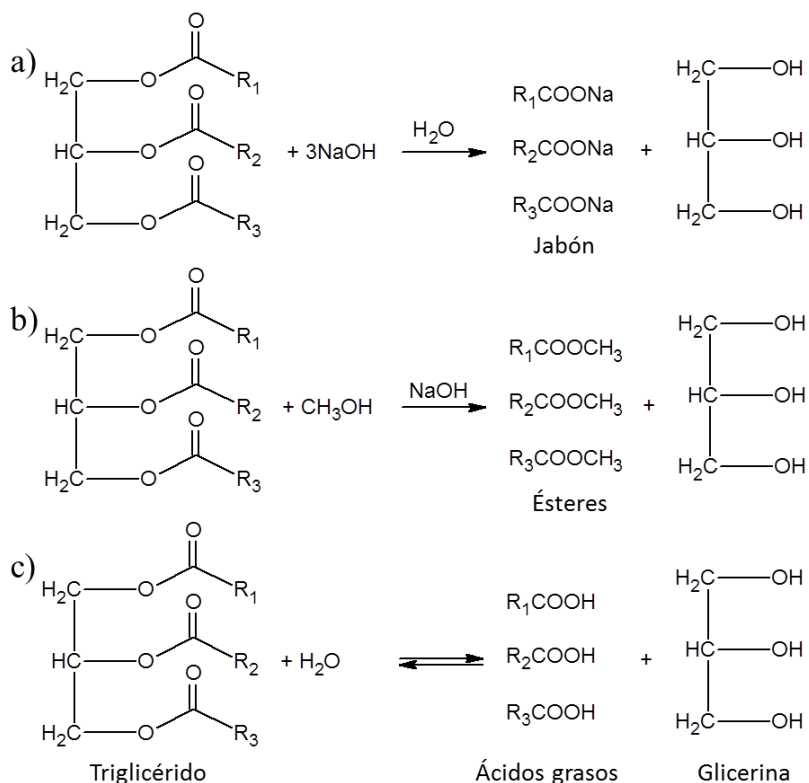
**Figura I.1:** Principales componentes de la biomasa [8].

En la Figura I.1 pueden verse los principales componentes de la biomasa [8]. El uso de biomasa como materia prima proporciona una serie de compuestos funcionalizados que pueden ser empleados como punto de partida en diferentes tipos de procesos [7-13]. Estos productos, llamados “building blocks”, son etanol, hidroximetilfurfural, ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanoico), ácido levulínico (4-oxopentanoico) o isopreno (metil-1,3-butadieno), entre otros. Asimismo, la glicerina es uno de esos compuestos de partida derivados de la biomasa.

### I.2.1. Glicerina

La glicerina fue identificada en 1779 por el químico sueco Carl. W. Scheele, quien obtuvo un nuevo líquido transparente y meloso por calentamiento de aceite de oliva con litargirio (PbO, usado en esmaltes de plomo para la cerámica) [14].

La glicerina, 1,2,3-propanotriol o glicerol puede obtenerse a partir de diferentes fuentes, los principales procesos de obtención son la hidrólisis, la saponificación y la transesterificación. En la industria del jabón los triglicéridos se saponifican en presencia de una base para producir sales alcalinas de ácidos grasos libres, es decir, jabón y glicerina (Figura I.2a). El proceso convencional de obtención de biodiesel es, tal como se muestra en la Figura I.2b, por transesterificación con metanol, principalmente, de triglicéridos provenientes de grasas de origen vegetal o animal, resultando como producto secundario principal (10% en peso) glicerina. Asimismo, los ésteres pueden ser hidrolizados (Figura I.2c) en el correspondiente ácido graso y glicerina [15-18]. La glicerina también se puede obtener como producto secundario en la fermentación de azúcares [19].



**Figura I.2:** Reacción general de a) saponificación de triglicéridos, b) transesterificación de triglicéridos, c) hidrólisis de triglicéridos.



En 1999, las principales fuentes de obtención eran los ácidos grasos, los jabones, los alcoholes grasos y el proceso de obtención de biodiesel, siendo el porcentaje de obtención a partir de estas fuentes igual a 47%, 24%, 12% y 9% respectivamente. La industria de los ácidos grasos fue la fuente principal hasta el año 2003, sin embargo, a partir de ese momento, su contribución comenzó a decaer gradualmente. En 2009, estos porcentajes habían cambiado notablemente, siendo las nuevas cifras 21%, 6%, 8% y 64%, respectivamente, observándose un gran aumento de la industria del biodiesel y una disminución del resto de fuentes [20].

El mercado del biodiesel se ha expandido notablemente en las últimas décadas, aunque durante 2015 se produjeron varios cambios en las políticas públicas referentes a los mercados de biocombustibles (etanol y biodiesel), rebajándose las expectativas iniciales de producción de biocombustibles para los próximos años. Aun así, la expansión de la producción mundial de biodiesel se impulsará por las políticas en vigor en Estados Unidos, Argentina, Brasil e Indonesia, y, en menor medida, por el cumplimiento de la meta de la RED (Directiva de Energías Renovables) en la Unión Europea. Se prevé que aumente de 31 Mml (miles de millones de litros) en 2015 a 41.4 Mml hacia 2025. No se espera que los biocombustibles avanzados despunten durante el periodo de proyección [21], los biocombustibles avanzados son aquellos producidos a partir de biomasa no alimentaria como por ejemplo, desechos, residuos agrícolas y forestales, cultivos energéticos (plantaciones de crecimiento rápido que se realizan con el propósito específico de producir energía) o algas.

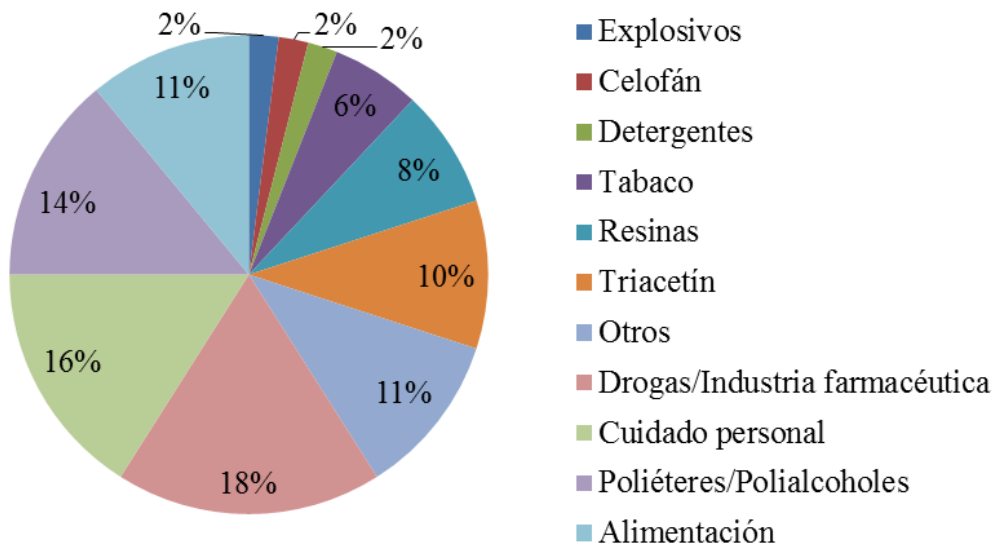
El rápido crecimiento en la producción de biodiesel ha creado un excedente de glicerina, que ha supuesto una disminución de la rentabilidad de esta industria [20, 22-24]. Aunque el crudo de glicerol obtenido directamente en la producción de biodiesel, sin ser sometido a tratamientos de purificación o separación, es una materia prima importante, tiene relativamente poco valor

debido a la presencia de impurezas (como metanol, agua, sales o ácidos grasos y varios compuestos inorgánicos y orgánicos) [23, 25]. El crudo de glicerol normalmente tiene una pureza del 70-80% y suele concentrarse y purificarse antes de su venta hasta el 95.5-99% [14], también puede utilizarse directamente en la alimentación animal, como aditivo en la fabricación de cemento de alto rendimiento (refuerzo de la resistencia del hormigón y ayuda a la molienda y manipulación del cemento) [26] o como fuente de energía al quemarlo directamente [16, 23]. El precio de este producto está altamente influenciado por su grado de pureza, se pueden utilizar diferentes métodos para tratar y refinar el crudo de glicerol, como por ejemplo filtración, tratamiento con aditivos químicos, destilación, adsorción (usando carbón activo), extracción, decantación o cristalización, asimismo también puede refinarse usando un método consistente en una filtración intensa de baja energía mediante una serie de resinas de intercambio iónico [15, 23, 26]. La glicerina obtenida a través de estos procesos se clasifica en tres grupos según su pureza [23, 26]:

- “Grado técnico”: usada como “building block” para producir productos químicos de interés.
- USP (farmacopea de Estados Unidos), glicerina procedente de grasa animal o de aceite vegetal, apropiada para productos alimentarios y farmacéuticos.
- Glicerina adecuada para ser usada en alimentos, proveniente de aceite vegetal.

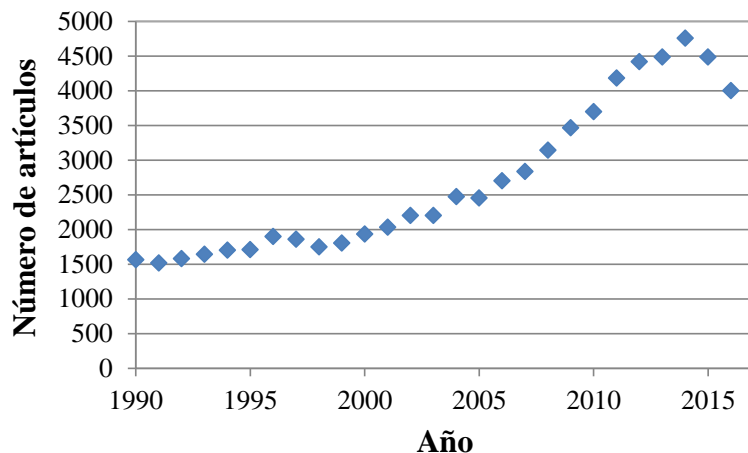
En la Figura I.3. pueden verse las aplicaciones más importantes de la glicerina [14, 20], su uso principal está en la industria farmacéutica y en la elaboración de productos de cuidado personal. Sin embargo, las aplicaciones de la glicerina no son capaces de absorber el excedente creado, esto provoca la disponibilidad de grandes cantidades de glicerina, lo que está forzando el desarrollo de nuevos procesos para lograr su utilización energética o química.

Por tanto, encontrar alternativas a su uso podría no solo aumentar su valor, sino también mejorar la viabilidad económica de la producción de biodiesel y la cadena de suministros de biocombustibles. Como ya hemos citado anteriormente, la glicerina es un “building block” proveniente de la biomasa, que podría derivar en la formación de múltiples productos de alto valor añadido [14, 27].

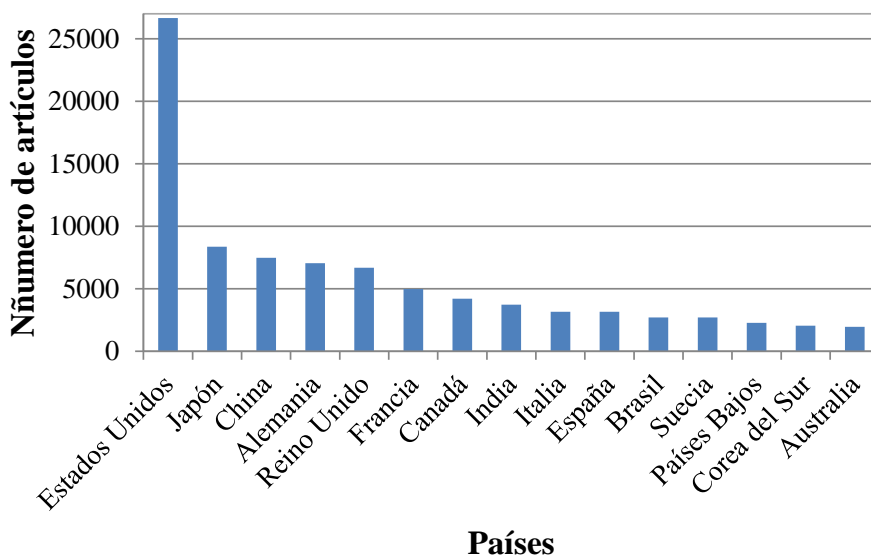


**Figura I.3:** Aplicaciones de la glicerina [14, 20].

En las últimas décadas han aumentado drásticamente los estudios basados en glicerina, como puede verse en la Figura I.4, si bien en los últimos años, esta tendencia ha variado debido a la relajación en las expectativas del uso de biodiesel, anteriormente mencionadas. Asimismo, en la Figura I.5 están recogidos los 15 países que han realizado más investigación sobre este tema, España está en la décima posición.



**Figura I.4:** *Número de documentos publicados sobre glicerina entre 1990 y 2016, basado en una búsqueda en SCOPUS.*



**Figura I.5:** *Número de documentos publicados en los 15 primeros países sobre glicerina entre 1990 y 2016, basado en una búsqueda en SCOPUS.*

### I.2.1.1. Propiedades de la glicerina

Algunas propiedades físico-químicas de la glicerina están recogidas en la tabla I.1.

**Tabla I.1.** Algunas propiedades físico-químicas de la glicerina.

Fórmula molecular	$C_3H_8O_3$
Peso molecular	92.094 g/mol
Densidad (20°C)	1.261 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidad (20°C)	1.5 Pa·s
Punto de fusión (1 atm)	18.2°C
Punto de ebullición (1 atm)	290°C

- Propiedades físicas

La glicerina es un poliol simple, un líquido incoloro e inodoro, de sabor dulce, viscoso y un compuesto no tóxico o de baja toxicidad. Es soluble en agua y alcohol, ligeramente soluble en éter, acetato de etilo y dioxano e insoluble en hidrocarburos. Contiene tres grupos hidroxilo hidrofílicos, responsables de su solubilidad en agua y su naturaleza higroscópica [14, 16, 17].

- Propiedades químicas

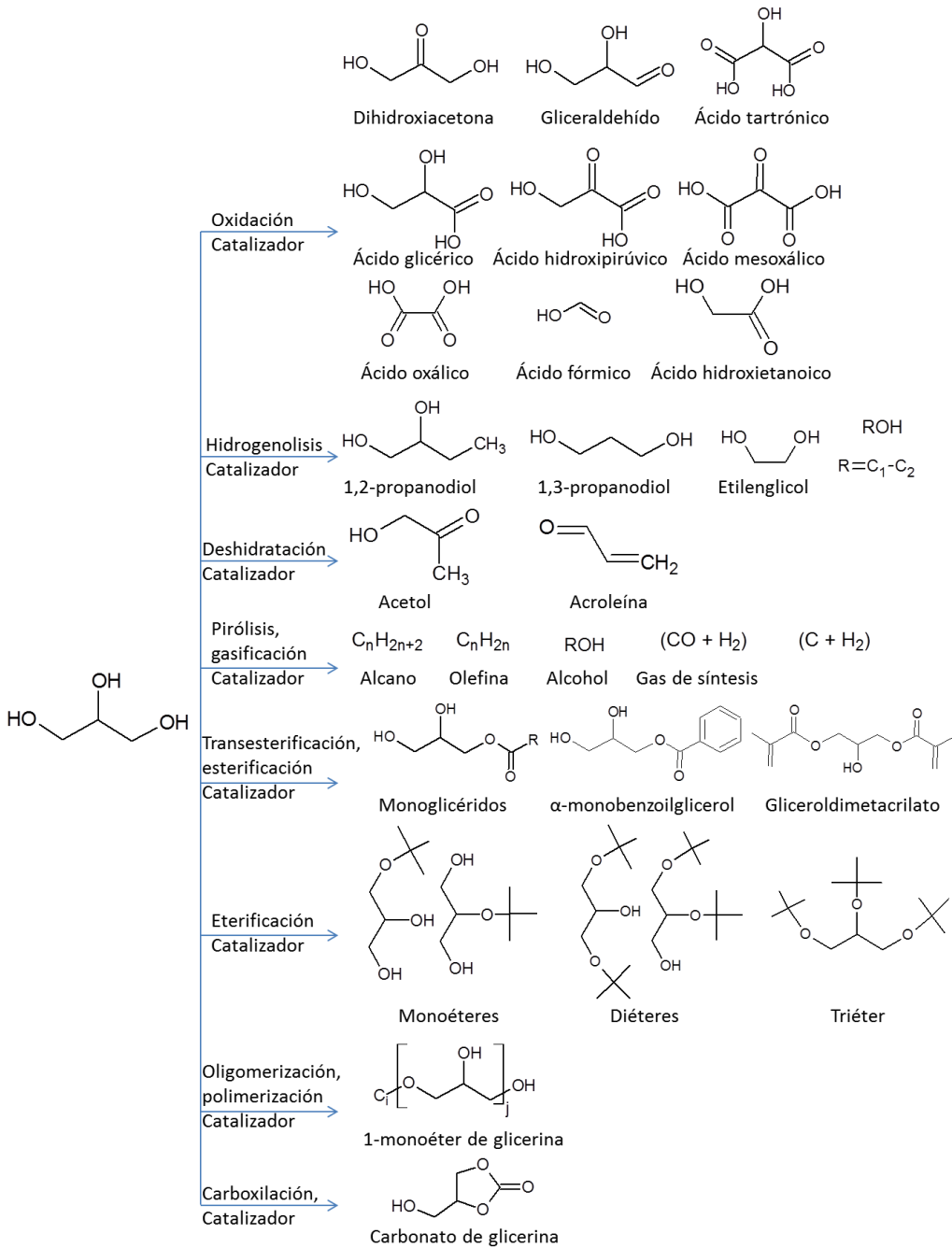
Es muy estable en condiciones normales de almacenamiento. Posee tres grupos hidroxilo y como tal es una molécula que puede experimentar las reacciones habituales de los alcoholes. Los dos grupos hidroxilo primarios terminales son más reactivos que el grupo hidroxilo secundario. A temperatura ambiente, la glicerina absorbe agua y cuando está diluida con agua, es atacada por microorganismos [14, 16].

- Propiedades estructurales

Hay 126 posibles conformaciones de glicerina. Es una molécula flexible que puede formar puentes de hidrógeno intra e intermoleculares. Debido a la existencia de una amplia red de puentes de hidrógeno, la viscosidad y el punto de ebullición de la glicerina son inesperadamente altos (Tabla I.1). La glicerina sufre una transición a aproximadamente  $-86^{\circ}\text{C}$  adquiriendo un estado vítreo. Asimismo, se ha descubierto, a temperaturas por encima del punto de transición vítrea, una estructura en forma de espuma, que consiste en bolsas de fluido separadas unas de otras por regiones vítreas [14, 16].

### **I.2.1.2. Transformaciones catalizadas de glicerina**

Al igual que sucede con la gran mayoría de los procesos que constituyen la petroquímica, la transformación de glicerina se lleva a cabo mayoritariamente mediante procesos catalizados heterogéneamente, como se pone de manifiesto en las múltiples revisiones publicadas al respecto [15-18, 20, 28-33]. Los procesos de transformación de glicerina catalizados son un claro exponente de la puesta en práctica de la Química Verde y de la contribución, por tanto, al desarrollo sostenible. Los productos que pueden obtenerse mediante la transformación catalizada de glicerina son de diferente naturaleza, en función de la reacción empleada. La Figura I.6 de Zhou y colaboradores [31] muestra un resumen de las diversas reacciones que puede experimentar la glicerina. Un problema intrínseco en la conversión de glicerina es la diferente reactividad de los grupos hidroxilo primarios y secundarios, antes descrita, que induce a problemas de selectividad en las reacciones redox y en las ácido-base.



**Figura I.6:** Procesos de conversión catalizada de glicerina en compuestos químicos de alto valor añadido [31].

Entre las transformaciones catalizadas de glicerina, Figura I.6, que están siendo objeto de investigación se encuentra el proceso de oxidación que produce gliceraldehído (2,3-dihidroxiopropanal) como producto intermedio para la obtención de ácido glicérico (ácido 2,3-dihidroxiopropanoico) que a su vez puede transformarse en ácido glicólico (ácido hidroxiaacético) y en ácido fórmico [34, 35]. La oxidación, o deshidrogenación, de glicerina también rinde dihidroxiacetona, que puede formar, al igual que el ácido glicérico, ácido hidroxipirúvico (ácido 3-hidroxi-2-oxopropanoico) [34, 36]. Otros ácidos que pueden obtenerse por esta reacción son glioxílico (ácido oxoacético), tartrónico (ácido 2-oxopropanodioico), oxálico (ácido etanodioico), mesoxálico (ácido 2-oxopropanodioico), o ácido fórmico [34-39].

Otra reacción ampliamente estudiada es la hidrogenolisis de glicerina, que consiste en una deshidratación y en una hidrogenación, que rinde principalmente 1,2- y 1,3-propanodiol, y también puede producir alcohol alílico (2-propen-1-ol), 1-propanol y propeno [40-42]. Se requiere un catalizador bifuncional capaz de catalizar ambas reacciones. Así, se han propuesto, principalmente, tres mecanismos para llevar a cabo la hidrogenolisis a propanodiol, estos son: deshidratación y una posterior hidrogenación; deshidrogenación seguida de una deshidratación y una posterior hidrogenación; o, la más recientemente propuesta, una hidrogenolisis directa [40-42]. El 1,2-propanodiol es un producto químico usado en la síntesis de fármacos, polímeros, productos agrícolas, plásticos y combustible, mientras que el 1,3-propanodiol se usa, entre otras cosas, en resinas y morteros, pero la mayor parte se destina a la síntesis de tereftalato de polietileno [40-42].

La combustión de glicerina para obtener energía genera emisiones perjudiciales para la atmósfera como acroleína gaseosa, por lo que la pirolisis, que consiste en el calentamiento en ausencia de un medio oxidante, será una buena alternativa. En la pirolisis, la glicerina se descompone a metano, monóxido



de carbón, dióxido de carbono, hidrógeno, formaldehído, acetaldehído, y alcohol, entre otros compuestos. Por otra parte, mediante reformado se obtiene, un producto muy importante, gas de síntesis, que está compuesto por monóxido de carbono e hidrógeno [43-46].

La esterificación de glicerina con un ácido carboxílico produce mono, di o triacilglicerol, estos son productos poco polimerizados y oxigenados llamados poliglicerol [47, 48]. La esterificación catalizada de glicerina con ácido acético ha sido muy estudiada, dada la utilidad de los productos obtenidos, concretamente el triacetín (1,2,3-triacetoxipropano) o triacetato de glicerina puede usarse como aditivo del diésel debido a que actúa como agente antidetonante o en el sistema de propulsión de los cohetes [49, 50]. Por transesterificación de glicerina se puede obtener carbonato de glicerina (4-hidroximetil-1,3-dioxalan-2-ona) [50], que también puede producirse por la reacción de glicerina con monóxido o dióxido de carbono [51]. Este compuesto tiene numerosas aplicaciones en la industria como producto intermedio, agregado del cemento, disolvente, surfactante, cosmético, portador electrolítico en baterías de iones de litio, entre otras [50].

La esterificación de glicerina es un camino prometedor para convertirla en mono, di y triéteres de glicerina. Dentro de estos compuestos están aquellos resultantes de la reacción con isobutileno (2-metilpropeno) o terbutanol (2-metil-2-propanol). Estos compuestos químicos son muy útiles como aditivos de combustibles debido a sus buenas propiedades de mezcla con el diésel, la gasolina y el combustible para aviones. Además tienen propiedades antidetonantes y un alto índice de cetano. Debido a la presencia de oxígeno en su estructura, se reduciría la emisión de monóxido de carbono, óxido de nitrógeno, hidrocarburos, aldehídos y de partículas derivadas de la combustión incompleta [52-54]. Otro camino para usar glicerina es la oligomerización y la polimerización, que rinden poliglicerol. Generalmente, la oligomerización de

glicerina produce una mezcla de poligliceroles lineales y ramificados, así como algunos compuestos cíclicos. Las aplicaciones de estos compuestos se desarrollan en cosmética, aditivos alimentarios y lubricantes. En los últimos años ha crecido el estudio de poliéteres hiperramificados y polifuncionales basados en glicerina [30, 55, 56].

Los estudios de halogenación de glicerina se han centrado en la producción de 1,3-dicloro-2-propanol, intermedio en la producción de la epiclorhidrina (1-cloro-2,3-epoxipropano). La epiclorhidrina es una importante materia prima para la producción de materiales como resinas epoxi, elastómeros sintéticos y también en la industria del papel [32, 57].

Por otra parte, la acetalización de glicerina con acetona rinde principalmente 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-metanol, comúnmente llamado solketal. Sus principales aplicaciones son como surfactante, agente potenciador del sabor y aditivo de combustibles [58].

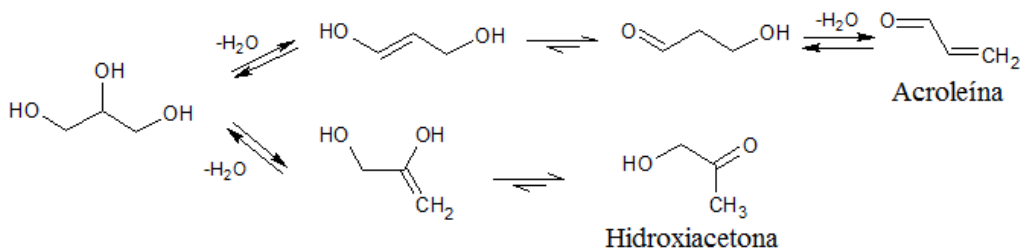
Por último, una reacción que está siendo objeto de un amplio estudio es la deshidratación de glicerina, dado el interés también de sus productos. El estudio de esta reacción es uno de los objetivos principales de la presente Tesis Doctoral, por lo que será desarrollada en un apartado independiente.

### **I.3. Deshidratación de glicerina**

Esta reacción, ha sido objeto de estudio empleando catalizadores homogéneos, como líquidos iónicos [59] o ácidos minerales como el ácido sulfúrico, aunque destaca el empleo de catalizadores heterogéneos, como demuestran las revisiones publicadas recientemente [60-65], dadas las múltiples ventajas que conlleva la Catálisis heterogénea respecto de la homogénea.

También, se ha descrito la reacción en otras condiciones experimentales como es en presencia de agua supercrítica [66, 67]

Esta reacción tiene como productos principales acroleína (propenal) e hidroxiacetona (acetol), Figura I.7. Asimismo, también ha sido objeto de estudio la obtención de 3-hidroxiopropanal, ya que este compuesto puede ser precursor, además de acroleína, del 1,3-propanodiol usado, como se ha indicado con anterioridad, en la industria de los polímeros. Los principales productos secundarios, descritos en esta reacción, son propanal, acetaldehído, formaldehído, acetona, aductos de la glicerina con otros productos, productos de policondensación de glicerina o éteres cíclicos de glicerina, entre otros. La presencia de productos secundarios, puede dificultar el aislamiento del compuesto deseado, haciendo necesarios tediosos procesos de separación y purificación, lo que encarecería el proceso.



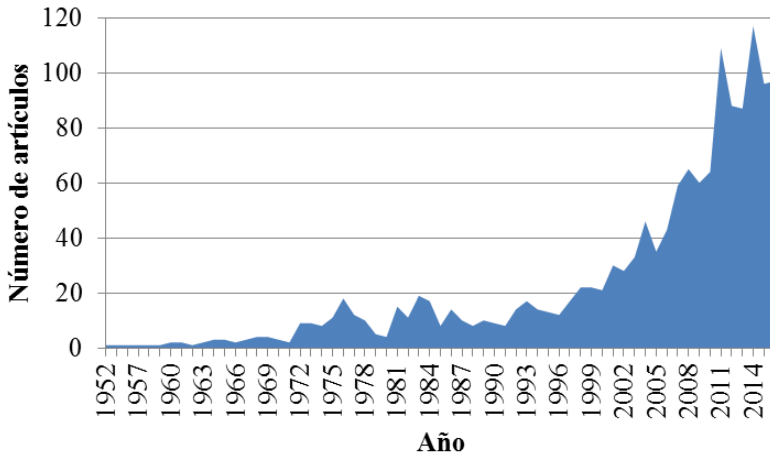
**Figura I.7:** Representación esquemática de la deshidratación de glicerina a acroleína y a hidroxiacetona.

En la Figura I.7 se observa que, por un lado, la obtención de acroleína tiene lugar por una doble deshidratación de glicerina, a través de la protonación del grupo hidroxilo secundario seguido de la eliminación de una molécula de agua, que origina un enol intermedio que por un tautomerismo ceto-enólico da lugar a 3-hidroxiopropanal que, a su vez, se deshidrata formando acroleína. Por otro lado, la hidroxiacetona se forma vía protonación de un grupo hidroxilo primario. La reacción de deshidratación de glicerina catalizada heterogéneamente

ha sido investigada tanto en fase gaseosa, como en fase líquida. En general, el rendimiento obtenido en fase gaseosa es mayor que en fase líquida porque las condiciones son más fácilmente modulables, incluso cuando se usa el mismo catalizador sólido [68, 69].

La producción de acroleína a partir de glicerina, Figura I.7, es conocida desde el siglo XIX. En 1918, Sabatier and Gaudion [70] informaron de la síntesis de acroleína, con un rendimiento de un 10%, por la deshidratación de glicerina en fase gaseosa usando como catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{UO}_2$  a 360 y 350°C, respectivamente, con etanol, agua, y alcohol alílico como productos secundarios. En 1928, Freund publicó la obtención de acroleína pura a partir de glicerina usando sílice de diatomeas a 180°C [71]. Ya en 1930 la empresa Schering-Kahlbaum [72] patentó por primera vez un proceso de obtención de acroleína en fase gaseosa con un rendimiento del 80% usando como catalizadores fosfatos metálicos, de Cu o Li, impregnados sobre piedra pómez a temperatura entre 300 y 600°C. Después, en 1934, Groll y Hearne [73] patentaron para la compañía Shell la deshidratación de una disolución acuosa de glicerina en presencia de ácido sulfúrico a 190°C, punto de ebullición de la disolución, obteniéndose casi un 50% de rendimiento. 17 años más tarde, Hoyt y Manninen [74] propusieron un método para producir acroleína utilizando catalizadores sólidos basados en ácido fosfórico. Heinemman y colaboradores [75] estudiaron la deshidratación de distintos compuestos orgánicos (incluyendo glicerina) con catalizadores de bauxita activada y observando un rendimiento a acroleína del 42% a 430°C. Sin embargo, estos primeros estudios, tanto en fase líquida como en fase gaseosa, permanecieron sin más seguimiento hasta finales del siglo XX, que fue cuando se produce el gran exceso de glicerina en el mercado, debido a la producción de biodiesel. En 1993, Degussa [76] informó de un proceso para producir acroleína en fase líquida o gaseosa utilizando sólidos ácidos como catalizadores, mostrando que disoluciones acuosas de glicerina (10-40 % en peso) se pueden convertir en

acroleína a temperaturas entre 180-340°C en fase líquida o entre 250-340°C en fase gaseosa. En las décadas posteriores se ha producido un gran aumento de los estudios dedicados a la deshidratación de glicerina, como puede verse en la Figura I.8.



**Figura I.8:** Número de documentos publicados sobre la deshidratación de glicerina entre 1990 y 2016, basado en una búsqueda en SCOPUS.

Diferentes tipos de catalizadores como óxidos, fosfatos, silicoaluminofosfatos, pirofosfatos, zeolitas o heteropoliácidos [60-62], han sido empleados como catalizadores para la reacción. Así, Suprun y colaboradores [77] prepararon sistemas basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{TiO}_2$  modificados por impregnación con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , los cuales exhiben un rendimiento a acroleína de 42%, con mayor actividad pero menor selectividad a acroleína que los silicoaluminofosfatos microporosos, sobre los que se obtiene un rendimiento a acroleína del 55%. A través de la introducción de diferentes metales de transición (W, Mo, Cu, Fe, V, Cr, Ce) en  $\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  se mejora el rendimiento a acroleína (65%) [78], así como la estabilidad del catalizador, lo que puede ser atribuido a las propiedades oxidativas del metal de transición que promueve la eliminación del coque [79]. Liu y colaboradores [80] utilizaron fosfato de aluminio con cromo, cobre y vanadio alcanzando un rendimiento a acroleína de 79.2% con un 10% de rendimiento a hidroxiacetona. Por su parte, Liu y colaboradores [81] utilizaron

pirofosfatos de metales de las tierras raras para catalizar la reacción, estos sólidos mostraron una buena selectividad a acroleína, obteniendo, a 320°C, con  $\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  el mayor rendimiento a acroleína (70%). Por su parte, Deleplanque y colaboradores [82] alcanzaron un 92% de rendimiento a acroleína utilizando  $\text{FePO}_4$  cristalino. Rajan y colaboradores [83] estudiaron la reacción de deshidratación de glicerina sobre óxidos de vanadio y fosforo soportados sobre fosfato de circonio con diferente porcentaje en peso, a 300°C, obteniendo 65% de rendimiento a acroleína.

A pesar del amplio estudio, hoy en día, no existe acuerdo, en cuanto a la naturaleza de los centros ácidos, Lewis o Brönsted, y a la fortaleza de los mismos, implicados en la reacción. Dubois y colaboradores [84, 85] fueron los primeros en estudiar cuantitativamente el efecto de la acidez y tras emplear una serie de catalizadores con acidez de Hammett,  $H_o$ , entre -18 y -9, concluyeron que el mejor rango de acidez está entre -16 y -10. Por otro lado, Chai y colaboradores [86], tras realizar un estudio con un amplio número de catalizadores con diferente acidez, indicaron que el rango de acidez óptima de Hammett para la deshidratación de glicerina a acroleína está entre -8.2 y -3, indicando que tanto la conversión de glicerina como la selectividad a acroleína dependen de los centros ácidos fuertes, principalmente centros ácidos de Brönsted. Al igual que Chai, otros autores [87-89] proponen la formación de acroleína en los centros ácidos de Brönsted. Por otra parte, se plantea la formación de hidroxiacetona sobre los centros ácidos de Lewis [87, 89], aunque Foo [88] demostró, sobre catalizadores de niobio, que la colaboración entre centros ácidos de Brönsted y de Lewis favorece la formación de hidroxiacetona, mientras que Wang [90] indicó que este efecto cooperativo influye en la formación de acroleína.

La acidez del catalizador influye no solo en su actividad, sino también en su estabilidad, siendo la desactivación del catalizador con el tiempo de reacción uno de los mayores problemas reportados en esta reacción. La desactivación del

catalizador se produce, fundamentalmente, por el bloqueo de los poros con coque, siendo los centros ácidos fuertes, principalmente centros ácidos de Brönsted, los responsables de su formación [68, 69, 86, 89, 91].

Sin embargo, una acidez óptima del catalizador no es suficiente para garantizar una buena actividad catalítica y estabilidad, también hay que tener en cuenta las características texturales del sólido. El tamaño de poro tiene una influencia directa sobre la estabilidad del catalizador, si las limitaciones estéricas no permiten una rápida desorción y la difusión de los productos en los centros activos, el bloqueo de los poros por la formación de coque es más probable [77, 86, 91]. Además, el área superficial [77, 92], la estructura de los sólidos [82], así como la tolerancia al agua del mismo, también influyen en los resultados obtenidos.

El problema de la desactivación del catalizador se ha intentado paliar o limitar siguiendo tres caminos. El primero de ellos consiste en añadir oxígeno como reactivo, consiguiendo la inhibición o reducción de la deposición de especies carbonosas en el catalizador. Dubois y colaboradores [84] fueron los primeros en llevar a cabo la reacción en presencia de aire, manteniendo el volumen de oxígeno por debajo del 7% para no superar el límite de explosividad, reportando que la presencia de oxígeno reduce la desactivación e inhibe la formación de productos secundarios. Sin embargo, los resultados obtenidos son bastante dependientes del catalizador usado. En general, al añadir oxígeno la selectividad a hidroxiacetona, acetaldehído y formaldehído decrece, mientras que la formación de ácidos orgánicos, como ácido acrílico, ácido acético o ácido fórmico, aumenta, debido a la posterior oxidación de los productos formados. Por su parte, Alhanash y colaboradores [87] propusieron la adición de hidrógeno y dopar el catalizador con paladio, consiguiendo mejorar la estabilidad del catalizador. Además, Dubois y colaboradores [93] estudiaron la adición de dióxido de azufre en la alimentación, observándose que tras 24 horas de reacción

la desactivación es menor, la mayor desventaja de este proceso es la toxicidad y el hecho de que puede ser incompatible con algunos sistemas catalíticos.

El segundo camino seguido para solventar el problema de la desactivación es la regeneración del catalizador inyectando pulsos/flujo de aire u oxígeno [94, 95]. La tercera opción es la circulación del catalizador en un sistema con regeneración en un recipiente paralelo [96].

### I.3.1. Acroleína

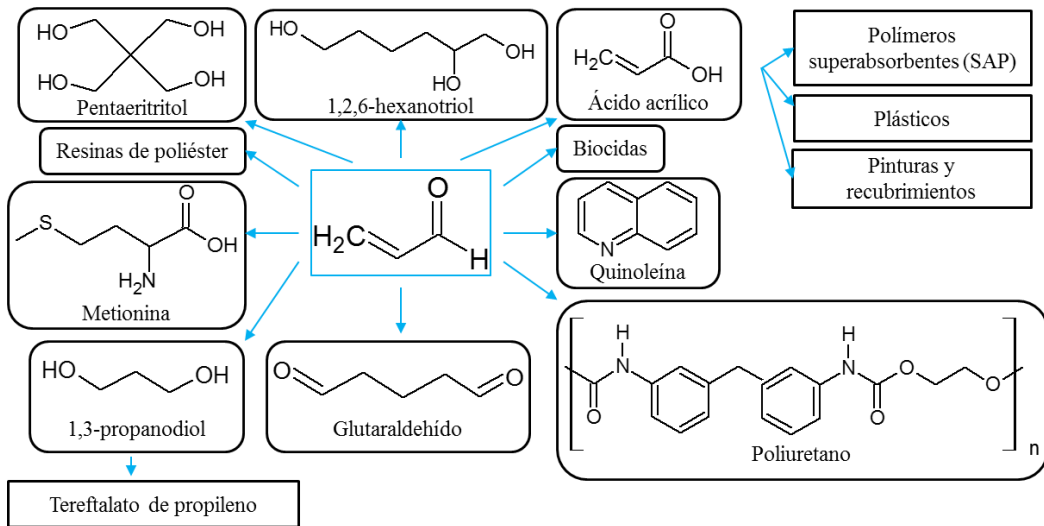
La acroleína es el aldehído insaturado más simple. Es un compuesto relativamente electrofílico y la conjugación del grupo carbonilo con el grupo vinilo le confiere un alto grado de reactividad. Es tóxica y causa irritaciones fuertes en la piel, los ojos y las fosas nasales. Es un líquido incoloro o amarillento con olor penetrante y desagradable. Se inflama fácilmente en el aire. Es soluble en agua, etanol, éter, acetona y ligeramente soluble en cloroformo. Es miscible con alcoholes pequeños, cetonas, benceno, éter dietílico y otros disolventes orgánicos comunes. En la Tabla I.2 se recogen algunas de sus propiedades físico-químicas.

**Tabla I.2.** Algunas propiedades físico-químicas de la acroleína.

Fórmula molecular	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O
Peso molecular	56.064 g/mol
Densidad (20°C)	0.8389 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidad (20°C)	3.5 · 10 <sup>-4</sup> Pa·s
Punto de fusión (1 atm)	-87.8°C
Punto de ebullición (1 atm)	52.3°C

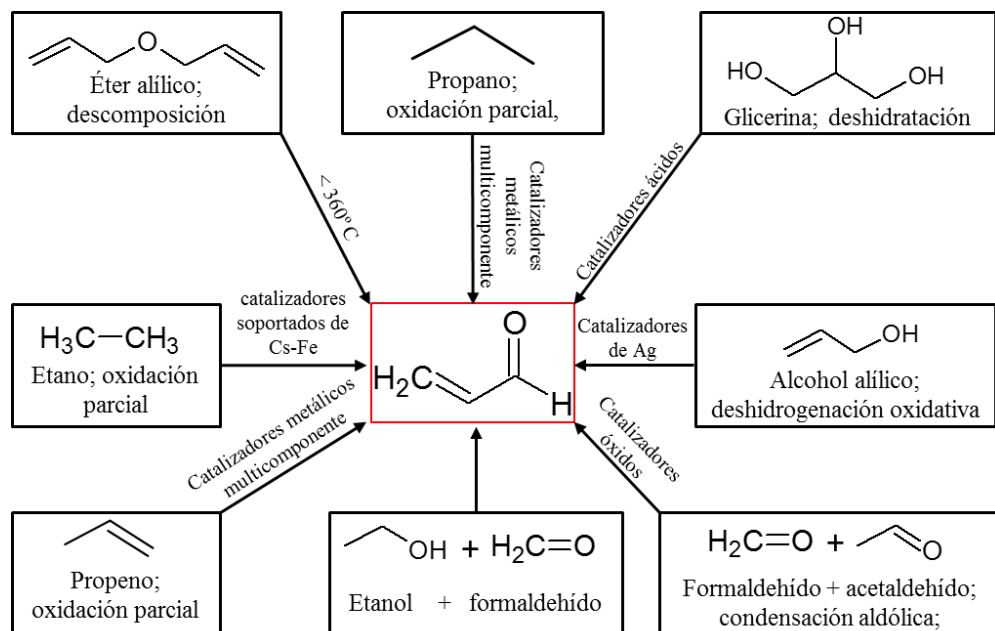


La acroleína es un compuesto químico ampliamente utilizado por la industria, la Figura I.9 muestra los posibles productos químicos que pueden ser obtenidos con la participación de acroleína [61, 63]. Aunque la mayor parte de la producción de acroleína se destina a la obtención de ácido acrílico (aproximadamente un 85% [17]), la acroleína refinada se utiliza, mayoritariamente, en la síntesis de metionina [63].



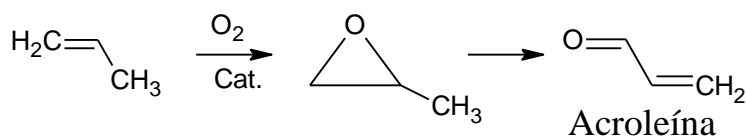
**Figura I.9:** Posibles productos químicos derivados de acroleína, adaptado de [61, 63].

En las últimas décadas se han hecho esfuerzos por mejorar la producción de acroleína, las diferentes posibilidades están recogidas en la Figura I.10.



**Figura I.10:** Rutas de producción de acroleína a partir de diferentes materias primas. Adaptado de [60, 63].

Actualmente, su obtención a nivel industrial consiste en la oxidación de propeno, Figura I.11, empleando como catalizador óxidos mixtos del tipo Bi-Mo(W)-O.



**Figura I.11:** Actual método de obtención de acroleína a partir de propeno.

Por este proceso se obtiene acroleína con una selectividad del 85% con un valor de conversión de propeno del 95% [97]. Al ser un proceso derivado del petróleo tiene una gran dependencia de los precios de éste y el uso de propeno contribuye directamente a la gran cantidad de dióxido de carbono emitido por la industria en la atmósfera. Por lo que desarrollar la deshidratación de glicerina para obtener acroleína tendría como resultado el ahorro de petróleo y supondría un beneficio desde el punto de vista medioambiental.

### I.3.2. Hidroxiacetona

La hidroxiacetona es la  $\alpha$ -hidroxiacetona con la estructura más simple. Es un líquido incoloro o amarillento, con olor dulce e inflamable. Es higroscópica y soluble en agua, alcohol y éter. Algunas de sus propiedades están recogidas en la Tabla I.3.

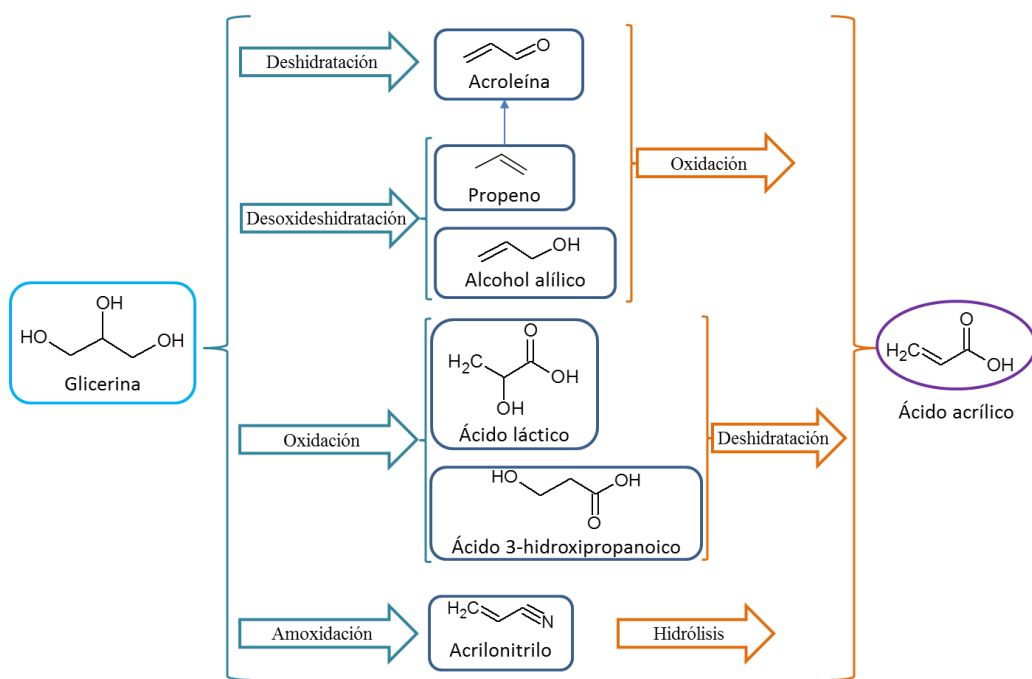
**Tabla I.3.** Algunas propiedades físico-químicas de la hidroxiacetona.

Fórmula molecular	$C_3H_6O_2$
Peso molecular	74.079 g/mol
Densidad (20°C)	1.08 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión (1 atm)	-17°C
Punto de ebullición (1 atm)	145-146°C

La hidroxiacetona es utilizada en la industria alimentaria para dar aroma a las comidas y como sustituyente del ditionito de sodio ( $Na_2S_2O_4$ ), que es usado para reducir los colorantes a compuestos solubles en agua [98], en la industria farmacéutica se usa en la síntesis de imidazoles, que actúan como agentes antihipertensivos. La hidrogenación de hidroxiacetona rinde 1,2-propanodiol [99] y su oxidación puede producir ácido acético, ácido fórmico, ácido pirúvico (ácido 2-oxopropanoico), ácido oxálico (ácido etanodioico), ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanoico), metilglioxal (2-oxopropanal) o ácido glicólico (ácido 2-hidroxietanoico) [98]. Otros productos en los que puede derivar la hidroxiacetona son propanaldehído, acetona y derivados de furano [98].

### I.3.3. (Oxi)deshidratación de glicerina

El ácido acrílico (ácido propenoico) puede obtenerse a partir de diferentes materias primas renovables como almidón, ácido glutámico (ácido 2-aminopentanodioico), glucosa o glicerina o a partir de petróleo [100, 101]. Partiendo de glicerina, se puede obtener, a través de diferentes rutas, en un proceso de dos pasos, como puede verse en la Figura I.12, o a través de un solo paso, Figura I.13.

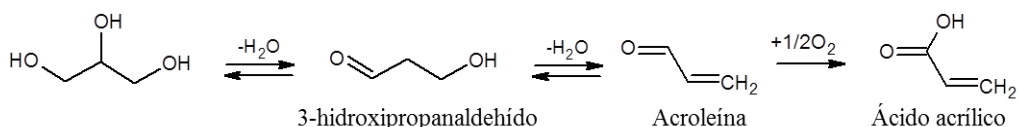


**Figura I.12:** Conversión de glicerina en ácido acrílico a través de diferentes rutas en dos pasos [101].

Actualmente, la mayor parte del ácido acrílico, se obtiene en la industria petroquímica a través de la oxidación en fase gaseosa en dos pasos del propeno, con acroleína como producto intermedio. Diferentes catalizadores y temperaturas se han probado en esta reacción, el primer paso requiere mayor temperatura que el segundo. Se han usado fundamentalmente catalizadores basados en molibdeno, un catalizador típico para el primer paso es  $\text{Fe}_4\text{BiW}_2\text{Mo}_{10}\text{Si}_{1.35}\text{O}_{0.6}$ , obteniendo,

a 320°C, una conversión del 98% y una selectividad a acroleína del 96%. Para el segundo paso se utiliza, normalmente,  $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4.6}\text{Cu}_{2.2}\text{Cr}_6\text{W}_{2.4}$  soportado en alumina a 220°C alcanzando un rendimiento a ácido acrílico del 98% [102].

Como ha sido anteriormente mencionado, el 85% de la acroleína obtenida se oxida para producir ácido acrílico, por lo que la obtención directa de ácido acrílico a partir de glicerina supondría una simplificación en su producción y una disminución de costes. Además, el proceso directo tendría, también, como consecuencia un mejor balance de calor, en tanto que la reacción de deshidratación es endotérmica mientras que la de oxidación es exotérmica. Este es uno de los objetivos principales de la presente Tesis Doctoral.



**Figura I.13:** (Oxi)deshidratación de glicerina

La (oxi)deshidratación directa de glicerina a ácido acrílico en un solo reactor está siendo estudiada en la actualidad [101]. Como puede verse en la Figura I.13, el proceso implica dos pasos, el primero de ellos es la deshidratación de glicerina a acroleína y el segundo la oxidación de acroleína a ácido acrílico. Esta síntesis implica el uso de un sistema catalítico efectivo para ambos procesos. La reacción se puede llevar a cabo en fase líquida [103-105], pero, fundamentalmente, ha sido estudiada en fase gaseosa.

En fase gaseosa, se han empleado dos procedimientos diferentes, uno en el que se utiliza un único catalizador bifuncional con centros ácidos capaces de llevar a cabo la deshidratación y con centros redox responsables de la oxidación [82, 106-117], y otro en el que se emplea un lecho catalítico compuesto de dos catalizadores, poniendo en primer lugar el catalizador que lleva a cabo la deshidratación y, a continuación, un catalizador que produzca la oxidación de la

acroleína formada anteriormente [112, 114, 118, 119]. Así, Chierigato y colaboradores [107] usando un sistema de óxidos mixtos de V, W y Nb a 265°C, logran un rendimiento a ácido acrílico del 50.5%, mientras que Omata y colaboradores [106] sobre un sistema de óxidos mixtos de W, V y Nb impregnado con ácido fosfórico obtienen, a 285°C, un rendimiento de casi el 60%. Por su parte, Paula y colaboradores [108] alcanzan un 79.9% usando silicatos de vanadio a 320°C. Por otro lado, en general, los resultados obtenidos con el segundo procedimiento no han sido tan buenos, aunque Liu y colaboradores [119] obtienen un rendimiento del 78%, a 300°C, usando  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  soportado sobre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en el primera parte del lecho y un óxido de V y Mo soportado en carburo de silicio en la segunda. Por su parte, Yun y colaboradores [112] logran un 47.2% de ácido acrílico a 250°C utilizando como primer lecho una zeolita (HZSM-5) y como segundo un óxido mixto de V y Mo con W incorporado. Prácticamente, el mismo rendimiento, 46.2% a 300°C, obtienen Liu y colaboradores [114] empleando primero un heteropoliácido ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) soportado sobre alumina y después un óxido mixto de Mo y W.

El empleo de un lecho con dos catalizadores supone trabajar a unas condiciones en las que ambos tengan un comportamiento óptimo, lo cual no siempre es fácil de conseguir. Mientras que el uso de un catalizador bifuncional presenta la desventaja en su síntesis, al tratarse de un catalizador más complejo.

### **I.3.3.1. Acido acrílico**

El ácido acrílico es un líquido, incoloro con un olor acre característico. Es miscible con agua, alcohol y éter y soluble con acetona y benceno. Algunas de sus propiedades físico-químicas están recogidas en la Tabla 1.3. Produce irritaciones en la piel, los ojos y las membranas mucosas humanas, y es corrosivo para metales y tejidos.

Es un monómero muy versátil, usado como producto intermedio para la producción de ésteres acrílicos con utilidad como polímeros superabsorbentes (55%), plásticos y cauchos sintéticos (30%), así como en la fabricación de fibras, textiles, adhesivos, pulimentos, detergentes, pinturas y acabados de cuero [61, 63, 100, 101], como se ha indicado anteriormente.

**Tabla I.3.** Algunas propiedades físico-químicas del ácido acrílico.

Fórmula molecular	$C_3H_4O_2$
Peso molecular	72.063 g/mol
Densidad (20°C)	1.05 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidad (20°C)	$1.3 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$
Punto de fusión (1 atm)	13.5°C
Punto de ebullición (1 atm)	141.2°C

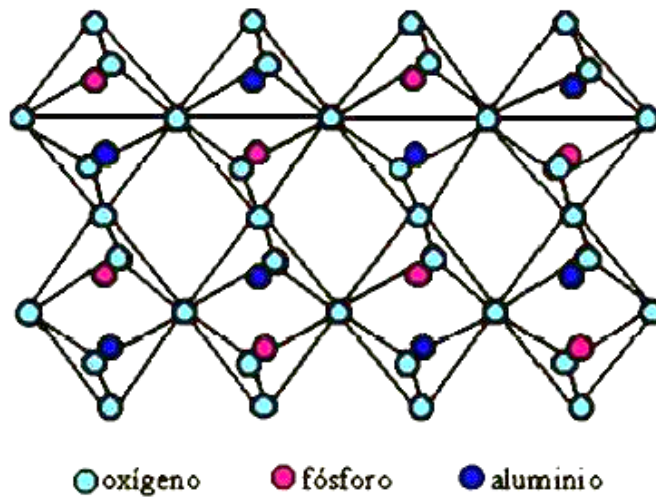
## I.4. Fosfato de aluminio

Como base de los catalizadores empleados en el estudio de la reacción de (oxi)deshidratación hemos utilizado un fosfato de aluminio de cuya síntesis y características tiene amplia experiencia nuestro Equipo de Investigación.

El fosfato de aluminio ( $AlPO_4$ ) es un sólido mesoporoso con propiedades ácido-base que puede actuar tanto como catalizador puro, formando parte de sistemas bicomponentes, o como soporte de otras fases activas. Es probablemente uno de los sólidos más aplicados y estudiados en catálisis.

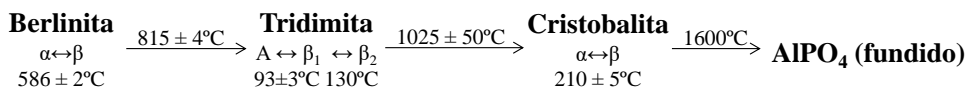
El par de átomos Al-P es isoelectrónico y de tamaño análogo al Si-Si, de ahí que el fosfato de aluminio sea isoestructral a la sílice, cuya estructura

tetraédrica presenta el átomo de silicio en el centro y los de oxígeno compartiendo los vértices. En el fosfato de aluminio, la mitad de las posiciones ocupadas por los átomos de silicio están ocupadas por aluminios y la otra mitad por átomos de fósforo, alternándose en su estructura, tal y como puede observarse en la Figura I.14.



**Figura I.14:** Estructura del fosfato de aluminio.

El fosfato de aluminio presenta seis estructuras cristalinas diferentes, análogas a las de la sílice, que se transforman unas en otras de acuerdo al esquema mostrado en la Figura I.15. En la mayoría de los casos, cristaliza como tridimita, aunque en su difractograma de rayos-X suele mostrar varias líneas alteradas debido a la presencia de defectos estructurales.



**Figura I.15:** Fases de cristalización del fosfato de aluminio.

El fosfato de aluminio se obtiene mediante un método sol-gel que implica la mezcla de disoluciones acuosas de ácido fosfórico y sales de aluminio, empleando diferentes agentes gelificantes o precipitantes como el óxido de



etileno, propeno, hidróxido amónico, etc. Una vez adoptadas las condiciones idóneas de precipitación se forma el  $\text{AlPO}_4$ .

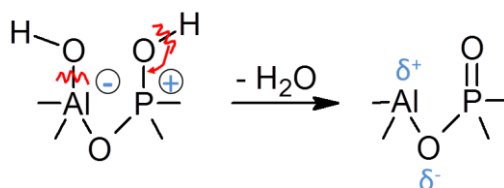
En la década de los ochenta Marinas y colaboradores [120-125] iniciaron una amplia investigación en relación a este fosfato que pone de manifiesto la íntima relación existente entre las propiedades texturales, químico-superficiales y, por ende, en el comportamiento catalítico del sólido en función de las variables empleadas en su síntesis. El efecto de la sal de partida (nitratos, sulfatos, cloruros de aluminio,...); del medio de gelificación; del pH de precipitación; de la relación P/Al (mayor, menor o igual a la unidad) y del tratamiento térmico al que es sometido el sólido, fue evaluado. Estos parámetros permiten el diseño del sólido más idóneo para cada proceso industrial.

De todas las variables el efecto más determinante es el del tratamiento térmico. Así, la calcinación en aire entre 500-1000°C conduce a la deshidroxilación de grupos hidroxilos y por tanto al cambio en el balance de centros ácidos Brønsted-Lewis así como a la desaparición progresiva del aluminio octaédrico, que existe inicialmente junto al tetraédrico. El tratamiento por encima de 1000°C conlleva una gran disminución en el área superficial y en la mesoporosidad debido a la transformación del fosfato amorfo en un sólido perfectamente cristalino. Para una relación P/Al igual a 1, la naturaleza de la sal de aluminio de partida así como el agente precipitante contribuyen en mayor o menor grado a tales transformaciones texturales, estructurales y de sus propiedades químicas.

Las propiedades ácido-base superficiales del fosfato de aluminio se modifican también por la acción de aditivos como cationes alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) o aniones (fluoruro o sulfato) [126-131]. En líneas generales, los cationes alcalinos aumentan el número de centros básicos manteniendo el de centros ácidos, mientras que la adición de aniones durante la síntesis aumenta la acidez

del sólido. Este aumento es función tanto del porcentaje de ion añadido como de su naturaleza, así, a mayor porcentaje mayor acidez, mostrando los sólidos impregnados con iones sulfato mayor acidez que los impregnados con fluoruro.

La fortaleza y concentración de los centros ácidos de este material catalítico han sido medidas por una gran variedad de técnicas. Las propiedades ácidas varían con la relación Al/P y el contenido de grupos OH. En la superficie del fosfato de aluminio estequimétrico (Al/P=1) se puso de manifiesto la existencia de centros ácidos de Brönsted y de Lewis mediante estudios de IR de adsorción de piridina y 2,6-dimetilpiridina [131, 132]. Los grupos hidroxilo unidos al fósforo son ácidos y su acidez se ve aumentada por los enlaces de hidrógeno con grupos Al-OH, actuando como ácidos de Brönsted. Cuando se desgasifica a alta temperatura, los grupos OH se condensan para formar centros ácidos de Lewis. La transformación de centros ácidos de Brönsted en centros ácidos de Lewis está recogida en la Figura I.16.



**Figura I.16:** Esquema de la formación de centros ácidos de Lewis en la superficie del catalizador por deshidratación de grupos hidroxilo contiguos.

Los iones óxido en el fosfato de aluminio deshidratado se encuentran, principalmente, sobre los átomos de P, siendo el enlace P=O de naturaleza covalente. Por ello, estos iones óxido no pueden actuar como centros básicos. Se ha demostrado la existencia de dos tipos de centros ácidos de Lewis, mediante IR, por medidas de coadsorción de amoniaco y piridina; uno de ellos está aislado y el otro forma un par con un centro básico adyacente [133].

De igual modo, el fosfato de aluminio ha sido modificado con óxidos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) [120, 134-150] y otros fosfatos metálicos (Fe, Mg, Ca, Zn, Ni, Co, Mn, Cr y B) [150-153], en un intento de mejorar alguna de las propiedades del fosfato de aluminio. En muchos casos las propiedades catalíticas del sólido obtenido mejoran a las de sólido original. En general, en los sistemas mixtos la cristalización del fosfato de aluminio se retrasa, mientras que la acidez superficial aumenta. Además, en el caso de  $\text{AlPO}_4\text{-ZnO}$  y  $\text{AlPO}_4\text{-BPO}_4$  aparecen nuevas especies superficiales que infieren nuevas propiedades al sólido.

El fosfato de aluminio se ha empleado también como soporte de diferentes metales como Pt, Pd, Rh y Ni, de reactivos de oxidación como  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MoO}_3$ , y de otros compuestos como VPO [130, 154-159]. Asimismo, se ha utilizado como soporte para la inmovilización covalente de enzimas (lipasas, glucasa, oxidasa, fosfatasa ácida, etc) [160-163]

El buen comportamiento catalítico del  $\text{AlPO}_4$  y sistemas relacionados ha sido puesto de manifiesto no solo en reacciones típicas catalizadas por centros ácidos como craqueo de hidrocarburos; alquilación de hidrocarburos aromáticos; isomerización de olefinas; conversión de alcoholes, etc; sino también en reacciones de deshidrogenación oxidativa de alquilaromáticos, especialmente, etilbenceno en presencia de oxígeno [141, 153, 155, 157, 164] o de nitrobenceno [148].

Por todas las propiedades descritas, el fosfato de aluminio, así como sólidos basados en él, se perfilan como catalizadores apropiados para la reacción de (oxi)deshidratación de glicerina.

## Referencias

- [1] P.T. Anastas, L.G. Heine, T.C. Williamson, Green Chemical Syntheses and Processes: Introduction. In Green Chemical Syntheses and Processes; Anastas, P. T., Heine, L. G., Williamson, T. C., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, (2000), Chapter 1.
- [2] P. Anastas, J.C.W. (Eds), "Green Chemistry: Theory and Practise", Oxford University Press, Oxford (1998).
- [3] E.S. Beach, Z. Cui, P.T. Anastas, Energy Environ. Sci. 2 (2009) 1038-1049.
- [4] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, Appl. Catal. A-Gen. 221 (2001) 3-13.
- [5] M.S. Simmons, in: P.T. Anastas, T.C. Williamson (Eds.), Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment, American Chemical Society, Washington, DC, (1996) Ch. 10, p. 116.
- [6] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2009).
- [7] S.K. Maity, Renew. Sust. Energ. Rev. 43 (2015) 1427-1445.
- [8] R.A. Sheldon, Green Chem. 16 (2014) 950-963.
- [9] F. Cherubini, Energy Conv. Manag. 51 (2010) 1412-1421.
- [10] S.K. Maity, Renew. Sust. Energ. Rev. 43 (2015) 1446-1466.
- [11] L. Wu, T. Moteki, Amit A. Gokhale, David W. Flaherty, F.D. Toste, Chem 1 (2016) 32-58.
- [12] T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Eliot, L. Lasure, S. Jones, Top value added chemicals from biomass. Volume 1-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, DTIC Document (2004).
- [13] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chem. Rev. 107 (2007) 2411-2502.

- [14] M. Pagliaro, M. Rossi, *The future of glycerol*, Royal Society of Chemistry, 2010.
- [15] H.W. Tan, A.R. Abdul Aziz, M.K. Aroua, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 27 (2013) 118-127.
- [16] M. Gupta, N. Kumar, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2012) 4551-4556.
- [17] P.S. Kong, M.K. Aroua, W.M.A.W. Daud, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 63 (2016) 533-555.
- [18] C.H. Zhou, H. Zhao, D.S. Tong, L.M. Wu, W.H. Yu, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 55 (2013) 369-453.
- [19] M.J. Taherzadeh, L. Adler, G. Lidén, *Enzyme Microb. Technol.* 31 (2002) 53-66.
- [20] Z. Gholami, A.Z. Abdullah, K.-T. Lee, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 39 (2014) 327-341.
- [21] OECD-FAO *Agricultural Outlook 2016-2025*.
- [22] O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, J.R. Ochoa-Gómez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2017) 10.1002/jctb.5149.
- [23] C.A. Quispe, C.J. Coronado, J.A. Carvalho Jr, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 27 (2013) 475-493.
- [24] S. Nitayavardhana, S.K. Khanal, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 5808-5814.
- [25] J.M.B.T. Cavalheiro, M.C.M.D. de Almeida, C. Grandfils, M.M.R. da Fonseca, *Process Biochem.* 44 (2009) 509-515.
- [26] R. Ciriminna, C.D. Pina, M. Rossi, M. Pagliaro, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 116 (2014) 1432-1439.
- [27] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* 10 (2008) 13-30.
- [28] M. Anitha, S.K. Kamarudin, N.T. Kofli, *Chem. Eng. J.* 295 (2016) 119-130.

- [29] S. Bagheri, N.M. Julkapli, W.A. Yehye, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 41 (2015) 113-127.
- [30] A. Gandini, T.M. Lacerda, *Prog. Polym. Sci.* 48 (2015) 1-39.
- [31] C.H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, G.M. Lu, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 527-549.
- [32] Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, *Chem. Rev.* 108 (2008) 5253–5277.
- [33] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Edit.* 46 (2007) 4434-4440.
- [34] P. McMorn, G. Roberts, G.J. Hutchings, *Catal. Lett.* 63 (1999) 193-197.
- [35] G. Dodekatos, H. Tüysüz, *ChemCatChem* 9 (2017) 610-619.
- [36] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1329-1336.
- [37] W.C. Ketchie, M. Murayama, R.J. Davis, *Top. Catal.* 44 (2007) 307-317.
- [38] S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal. B-Environ.* 70 (2007) 637-643.
- [39] B. Katryniok, H. Kimura, E. Skrzyńska, J.-S. Girardon, P. Fongarland, M. Capron, R. Ducoulombier, N. Mimura, S. Paul, F. Dumeignil, *Green Chem.* 13 (2011) 1960-1979.
- [40] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, W. Ueda, *Appl. Catal. B-Environ.* 193 (2016) 75-92.
- [41] Y. Wang, J. Zhou, X. Guo, *RSC Adv.* 5 (2015) 74611-74628.
- [42] J. Feng, B. Xu, *Prog. React. Kinet. Mech.* 39 (2014) 1-15.
- [43] M.N.N. Shahirah, B.V. Ayodele, J. Gimbun, S.S. Lam, C.K. Cheng, *Appl. Therm. Eng.* 112 (2017) 871-880.
- [44] F. Fantozzi, A. Frassoldati, P. Bartocci, G. Cinti, F. Quagliarini, G. Bidini, E.M. Ranzi, *Appl. Energy* 184 (2016) 68-76.
- [45] Y.-C. Lin, *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (2013) 2678-2700.
- [46] P. Mohanty, K.K. Pant, R. Mittal, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* 4 (2015) 139-155.

- [47] P.S. Kong, M.K. Aroua, W. Daud, W.M. Ashri, *Rev. Chem. Eng.* 31 (2015) 437-451.
- [48] C. Márquez-Alvarez, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *Top. Catal.* 27 (2004) 105-117.
- [49] P. San Kong, M.K. Aroua, W.M.A.W. Daud, H.V. Lee, P. Cognet, Y. Pérès, *RSC Adv.* 6 (2016) 68885-68905.
- [50] P.U. Okoye, B.H. Hameed, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 53 (2016) 558-574.
- [51] M.O. Sonnati, S. Amigoni, E.P.T. de Givenchy, T. Darmanin, O. Choulet, F. Guittard, *Green Chem.* 15 (2013) 283-306.
- [52] M.V. Sivaiah, S. Robles-Manuel, S. Valange, J. Barrault, *Catal. Today* 198 (2012) 305-313.
- [53] Ö.D. Bozkurt, F.M. Tunç, N. Bağlar, S. Çelebi, İ.D. Günbaş, A. Uzun, *Fuel Process. Technol.* 138 (2015) 780-804.
- [54] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14 (2010) 987-1000.
- [55] A. Martin, M. Richter, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113 (2011) 100-117.
- [56] A. Hejna, P. Kosmela, K. Formela, Ł. Piszczyk, J.T. Haponiuk, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 66 (2016) 449-475.
- [57] C.A. de Araujo Filho, T. Salmi, A. Bernas, J.-P. Mikkola, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 1523-1530.
- [58] C.J. Mota, C.X. da Silva, N. Rosenbach Jr, J. Costa, F. da Silva, *Energy Fuels* 24 (2010) 2733-2736.
- [59] L. Shen, H. Yin, A. Wang, X. Lu, C. Zhang, F. Chen, Y. Wang, H. Chen, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 759-766.
- [60] A. Galadima, O. Muraza, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 67 (2016) 29-44.
- [61] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, H. Hezaveh, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 40 (2014) 28-59.
- [62] B. Katryniok, S. Paul, F. Dumeignil, *ACS Catal.* 3 (2013) 1819-1834.
- [63] L. Liu, X.P. Ye, J.J. Bozell, *ChemSusChem* 5 (2012) 1162-1180.

- [64] B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, *Green Chem.* 12 (2010) 2079-2098.
- [65] B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil, *ChemSusChem* 2 (2009) 719-730.
- [66] L. Cheng, L. Liu, X.P. Ye, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 90 (2013) 601-610.
- [67] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chem.* 8 (2006) 214-220.
- [68] S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, R. Navarro, D. Luna, F.M. Bautista, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 421 (2016) 92-101.
- [69] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista, *Chem. Eng. J.* 282 (2015) 179-186.
- [70] P. Sabatier, G. Gaudin, *Compt. Rend.* 166 (1918) 1033-1039.
- [71] E. Freund, US Patent 1 672 378 (1928), to Chemische Fabrik Auf Actien.
- [72] French Patent 695,931 (1930) to Schering-Kahlbaum AG.
- [73] H. Groll, G. Hearne, US 2042224 (1936), to Shell.
- [74] H.E. Hoyt, T.H. Manninen, US Patent 2 558 520 (1951), to U.S. Industrial Chemicals.
- [75] H. Heinemann, R. Wert, W. McCarter, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2928-2931.
- [76] A. Neher, T. Haas, D. Arntz, H. Klenk, W. Girke, U.S. patent 5 387 720, 1995, to Degussa Aktiengesellschaft.
- [77] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 309 (2009) 71-78.
- [78] W. Suprun, M. Lutecki, H. Papp, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 134-139.
- [79] W. Suprun, M. Lutecki, R. Gläser, H. Papp, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 342-343 (2011) 91-100.
- [80] S.Y. Liu, C.J. Zhou, Q. Liu, G.C. Liu, C.J. Huang, Z.S. Chao, *ChemSusChem* 1 (2008) 575-578.
- [81] Q. Liu, Z. Zhang, Y. Du, J. Li, X. Yang, *Catal. Lett.* 127 (2009) 419-428.



- [82] J. Deleplanque, J.-L. Dubois, J.-F. Devaux, W. Ueda, *Catal. Today* 157 (2010) 351-358.
- [83] N.P. Rajan, G.S. Rao, V. Pavankumar, K.V. Chary, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 81-92.
- [84] J.L. Dubois, C. Duquenne, W. Hölderich, J. Kervennal, WO 2006087084, 2006, to Arkema.
- [85] J.L. Dubois, C. Duquenne, W. Hölderich, WO 2006087083, 2006, to Arkema.
- [86] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, *Green Chem.* 9 (2007) 1130-1136.
- [87] A. Alhanash, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A-Gen.* 378 (2010) 11-18.
- [88] G.S. Foo, D. Wei, D.S. Sholl, C. Sievers, *ACS Catal.* 4 (2014) 3180-3192.
- [89] Y.T. Kim, K.-D. Jung, E.D. Park, *Appl. Catal. B-Environ.* 107 (2011) 177-187.
- [90] Z. Wang, L. Wang, Y. Jiang, M. Hunger, J. Huang, *ACS Catal.* 4 (2014) 1144-1147.
- [91] S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2017) DOI: 10.1002/jctb.5286.
- [92] Y.T. Kim, K.-D. Jung, E.D. Park, *Appl. Catal. A-Gen.* 393 (2011) 275-287.
- [93] J.L. Dubois, WO 2009156664, 2009, to Arkema.
- [94] H. Atia, U. Armbruster, A. Martin, *J. Catal.* 258 (2008) 71-82.
- [95] T. Ma, Z. Yun, W. Xu, L. Chen, L. Li, J. Ding, R. Shao, *Chem. Eng. J.* 294 (2016) 343-352.
- [96] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, *J. Catal.* 257 (2008) 163-171.
- [97] G.W. Keulks, L.D. Krenzke, T.M. Notermann, *Adv. Catal.* 27 (1979) 183-225.

- [98] M.L. de Araújo, D. Mandelli, Y.N. Kozlov, W.A. Carvalho, G.B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 422 (2016) 103-114.
- [99] A. Marinas, P. Bruijninx, J. Ftouni, F.J. Urbano, C. Pinel, *Catal. Today* 239 (2015) 31-37.
- [100] R. Beerthuis, G. Rothenberg, N.R. Shiju, *Green Chem.* 17 (2015) 1341-1361.
- [101] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, W. Ueda, *Green Chem.* (2017) DOI: 10.1039/C1037GC00358G.
- [102] H.A. Wittcoff, B.G. Reuben, J.S. Plotkin, *Industrial organic chemicals*, John Wiley & Sons, 2012.
- [103] L.C. Oliveira, M.F. Portilho, A.C. Silva, H.A. Taroco, P.P. Souza, *Appl. Catal. B-Environ.* 117 (2012) 29-35.
- [104] S. Thanasilp, J.W. Schwank, V. Meeyoo, S. Pengpanich, M. Hunsom, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 380 (2013) 49-56.
- [105] S. Thanasilp, J.W. Schwank, V. Meeyoo, S. Pengpanich, M. Hunsom, *Chem. Eng. J.* 275 (2015) 113-124.
- [106] K. Omata, K. Matsumoto, T. Murayama, W. Ueda, *Catal. Today* 259 (2015) 205-212.
- [107] A. Chierogato, M.D. Soriano, F. Basile, G. Liosi, S. Zamora, P. Concepción, F. Cavani, J.M.L. Nieto, *Appl. Catal. B-Environ.* 150-151 (2014) 37-46.
- [108] A.S. Paula, L.G. Possato, D.R. Ratero, J. Contro, K. Keinan-Adamsky, R.R. Soares, G. Goobes, L. Martins, J.G. Nery, *Microporous Mesoporous Mat.* 232 (2016) 151-160.
- [109] X. Li, Y. Zhang, *ACS Catal.* 6 (2016) 2785-2791.
- [110] A. Chierogato, C. Bandinelli, P. Concepción, M.D. Soriano, F. Puzzo, F. Basile, F. Cavani, J.M.L. Nieto, *ChemSusChem* 9 (2016) 1-12.
- [111] B. Sarkar, C. Pendem, L.S. Konathala, R. Tiwari, T. Sasaki, R. Bal, *Chem. Commun.* 50 (2014) 9707-9710.

- [112] Y.S. Yun, K.R. Lee, H. Park, T.Y. Kim, D. Yun, J.W. Han, J. Yi, *ACS Catal.* 5 (2014) 82-94.
- [113] L.G. Possato, W.H. Cassinelli, T. Garetto, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, L. Martins, *Appl. Catal. A-Gen.* 492 (2015) 243-251.
- [114] L. Liu, B. Wang, Y. Du, Z. Zhong, A. Borgna, *Appl. Catal. B-Environ.* 174-175 (2015) 1-12.
- [115] L. Shen, H. Yin, A. Wang, X. Lu, C. Zhang, *Chem. Eng. J.* 244 (2014) 168-177.
- [116] M.D. Soriano, P. Concepción, J.M.L. Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, *Green Chem.* 13 (2011) 2954-2962.
- [117] A. Chierigato, F. Basile, P. Concepción, S. Guidetti, G. Liosi, M.D. Soriano, C. Trevisanut, F. Cavani, J.M.L. Nieto, *Catal. Today* 197 (2012) 58-65.
- [118] A. Witsuthammakul, T. Sooknoi, *Appl. Catal. A-Gen.* 413 (2012) 109-116.
- [119] R. Liu, T. Wang, D. Cai, Y. Jin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 8667-8674.
- [120] J.M. Campelo, A. Garcia, J.M. Gutierrez, D. Luna, J.M. Marinas, *Colloid Surf.* 8 (1984) 353-360.
- [121] J.M. Campelo, J.M. Marinas, S. Mendioroz, J.A. Pajares, *J. Catal.* 101 (1986) 484-495.
- [122] J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, *J. Catal.* 111 (1988) 106-119.
- [123] J. Sanz, J.M. Campelo, J.M. Marinas, *J. Catal.* 130 (1991) 642-652.
- [124] J.M. Campelo, M. Jaraba, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, *Chem. Mat.* 15 (2003) 3352-3364.
- [125] J.M. Campelo, A. Garcia, J.M. Gutierrez, D. Luna, J.M. Marinas, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 2567-2571.
- [126] J.M. Campelo, A. Garcia, J.M. Gutierrez, D. Luna, J.M. Marinas, *J. Colloid Interface Sci.* 95 (1983) 544-550.

- [127] J.M. Campelo, A. Garcia, J.M. Gutierrez, D. Luna, J.M. Marinas, J. Colloid Interface Sci. 102 (1984) 107-110.
- [128] J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, J. Catal. 102 (1986) 299-308.
- [129] J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, J. Catal. 102 (1986) 447-451.
- [130] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, J. Catal. 145 (1994) 107-125.
- [131] F.M. Bautista, B. Delmon, Appl. Catal. A-Gen. 130 (1995) 47-65.
- [132] J.M. Campelo, A. Garcia, J.F. Herencia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J. Catal. 151 (1995) 307-314.
- [133] H. Itoh, A. Tada, H. Hattori, K. Tanabe, J. Catal. 115 (1989) 244-246.
- [134] J.A. Cabello, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, J. Org. Chem. 49 (1984) 5195-5197.
- [135] J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, M.S. Moreno, J. Colloid Interface Sci. 118 (1987) 98-110.
- [136] A. Blanco, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, M.S. Moreno, Appl. Catal. 53 (1989) 135-156.
- [137] J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, M.S. Moreno, J. Chem. Soc.-Faraday Trans. 85 (1989) 2535-2553.
- [138] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, Appl. Catal. A-Gen. 96 (1993) 175-199.
- [139] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, Appl. Catal. A-Gen. 99 (1993) 161-173.
- [140] J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, J. Chem. Soc.-Faraday Trans. 90 (1994) 2265-2275.
- [141] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros, Stud. Surf. Sci. Catal. 82 (1994) 759-768.

- [142] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, J. León, D. Luna, J.M. Marinas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1995) 815-822.
- [143] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 108 (1997) 123-130.
- [144] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Appl. Catal. A-Gen.* 166 (1998) 39-45.
- [145] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno, A.A. Romero, *Appl. Catal. A-Gen.* 170 (1998) 159-168.
- [146] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, *J. Catal.* 173 (1998) 333-344.
- [147] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, G. Colon, J.A. Navio, M. Macias, *J. Catal.* 179 (1998) 483-494.
- [148] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros, A.A. Romero, *Catal. Lett.* 60 (1999) 229-235.
- [149] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, R.M. Leon, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 827-835.
- [150] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros, A.A. Romero, *Appl. Catal. A-Gen.* 243 (2003) 93-107.
- [151] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, M.R. Urbano, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 311-317.
- [152] J.M. Campelo, M.S. Climent, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio, M. Macias, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 2019-2026.
- [153] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quirós, A.A. Romero, *Appl. Catal. B-Environ.* 70 (2007) 611-620.
- [154] J.M. Campelo, A. Garcia, J.M. Gutierrez, D. Luna, J.M. Marinas, *Appl. Catal.* 7 (1983) 307-315.
- [155] J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, *Appl. Catal.* 10 (1984) 1-17.

- [156] J.A. Cabello, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, J. Catal. 94 (1985) 1-9.
- [157] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, J. Catal. 107 (1987) 181-194.
- [158] M.S. Climent, J.M. Marinas, J.V. Sinisterra, Tetrahedron 44 (1988) 2963-2968.
- [159] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, M.E. Sempere, P. Urbano, Appl. Catal. 43 (1988) 41-55.
- [160] F.M. Bautista, M.C. Bravo, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72 (1998) 249-254.
- [161] F.M. Bautista, M.C. Bravo, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, Prog. Biotechnol. 15 (1998) 505-512.
- [162] F.M. Bautista, M.C. Bravo, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J. Mol. Catal. B-Enzym. 6 (1999) 473-481.
- [163] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, A. Jurado, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J. Mol. Catal. B-Enzym. 11 (2001) 567-577.
- [164] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, J. Catal. 116 (1989) 338-349.



# **CAPÍTULO II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**





## HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Las hipótesis y objetivos que se propusieron alcanzar con esta Tesis Doctoral pueden resumirse en los siguientes puntos.

### **Hipótesis 1**

Los altos precios de los combustibles derivados del petróleo y el agotamiento de las reservas petrolíferas han propiciado un incremento en la demanda de combustibles alternativos, entre los que se encuentra el biodiesel, asimismo, la Unión Europea ha puesto en práctica leyes para fomentar su uso. El proceso convencional de obtención de biodiesel rinde como principal producto secundario glicerina (1,2,3-propanotriol), de tal manera que por cada tonelada de biodiesel producido se generan alrededor de 100 kg de glicerina. El uso tradicional, principalmente en la industria cosmética y farmacéutica, no puede absorber toda la glicerina producida, lo que ha supuesto la formación de un excedente muy importante y su consiguiente bajada de precio. Es de suma importancia, pues, encontrar nuevas aplicaciones para este producto que pueden

ir desde su empleo como combustible hasta su transformación en productos químicos de interés, siendo uno de estos productos la acroleína, que puede obtenerse a partir de la deshidratación de glicerina.

Un posible catalizador para esta reacción es el fosfato de aluminio, ya que, de acuerdo a los resultados obtenidos en investigaciones previas realizadas en nuestro Grupo de Investigación, es un buen catalizador en reacciones que requieren la participación de centros ácidos como son la deshidratación de alcoholes y la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos. Asimismo, el fosfato de aluminio es un sólido mesoporoso fácil y barato de obtener que, también, presenta buenas cualidades como soporte de metales y óxidos metálicos. Además, el fosfato de aluminio posee una elevada tolerancia al agua, característica necesaria para poder catalizar la deshidratación de glicerina en presencia de agua.

## **Objetivo 1**

Como primer objetivo se planteó la aplicación en la transformación de glicerina de fosfato de aluminio y de otros fosfatos metálicos simples, obtenidos por un método sol-gel fácil y económico, así como de sistemas binarios de aluminio con otro metal, tanto con propiedades redox como sin ellas; de tal forma que se pueda estudiar la influencia que tienen las propiedades texturales, la estructura, las características ácidas y las propiedades redox de los sólidos en su comportamiento catalítico.

## **Hipótesis 2**

En la reacción de deshidratación de acroleína, uno de los mayores problemas es la desactivación del catalizador con el tiempo de reacción, debida, principalmente, a la formación de coque.

## **Objetivo 2**

El segundo objetivo consistió en estudiar la estabilidad con el tiempo de reacción en la transformación de glicerina, tanto del fosfato de aluminio, como de una serie de fosfatos binarios de aluminio con un metal con propiedades redox.

## **Hipótesis 3**

El ácido acrílico es un compuesto químico de alto valor añadido, que se usa, fundamentalmente, como intermediario en la producción de acrilatos. En la actualidad, más del 85% del ácido acrílico producido a nivel mundial se obtiene por oxidación de la acroleína, siendo la fuente principal el petróleo. Asimismo, el ácido acrílico podría sintetizarse a partir de glicerina en un proceso en dos etapas, primero la deshidratación de glicerina a acroleína y posteriormente, la oxidación de acroleína a ácido acrílico. La obtención directa de ácido acrílico a partir de glicerina supondría una simplificación en su proceso de producción y una disminución de costes. Además, el proceso directo tendría también como consecuencia un mejor balance de calor en tanto que la reacción de deshidratación es endotérmica mientras que la de oxidación es exotérmica.

### **Objetivo 3**

Otro de los objetivos de la presente Tesis Doctoral es el estudio de la transformación de glicerina en presencia de O<sub>2</sub> para obtener ácido acrílico en un solo paso, usando como catalizadores fosfatos binarios de aluminio con un metal de transición, con diferentes relaciones molares Al/M.

**CAPÍTULO III.**  
**EXPERIMENTAL**



## CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

<b>III.1. Síntesis de catalizadores.....</b>	<b>101</b>
III.1.1. Sistemas coprecipitados.....	101
III.1.2. Sistemas impregnados .....	103
<b>III.2. Técnicas de caracterización .....</b>	<b>103</b>
III.2.1. Composición química .....	104
III.2.1.1. Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X .....	104
III.2.2. Propiedades texturales .....	106
III.2.2.1. Adsorción-desorción isotérmica de nitrógeno .....	106
III.2.3. Caracterización estructural .....	112
III.2.3.1. Difracción de Rayos X.....	112
III.2.3.2. Espectroscopía Ultravioleta-visible.....	113
III.2.3.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Ángulo Mágico .....	114
III.2.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido .....	116
III.2.4. Propiedades Ácido-Base y Redox .....	117
III.2.4.1. Quimisorción de piridina .....	117
III.2.4.1.1. Termodesorción Programada .....	117
III.2.4.1.2. Espectroscopía Infrarroja de Reflexión Difusa por Transformada de Fourier .....	121



III.2.4.2. Quimisorción de CO <sub>2</sub> .....	122
III.2.4.3. Termorreducción Programada de Hidrógeno .....	123
III.2.4.4. Reacciones test .....	125
<b>III.3. Dispositivos experimentales utilizados en la transformación de glicerina .....</b>	<b>129</b>
III.3.1. Ausencia de oxígeno .....	129
III.3.1.1. Análisis “on-line” .....	129
III.3.1.2. Análisis “off-line” .....	131
III.3.2. Presencia de oxígeno.....	133
<b>Referencias .....</b>	<b>135</b>

## EXPERIMENTAL

### III.1. Síntesis de catalizadores

#### III.1.1. Sistemas coprecipitados

Los fosfatos metálicos simples utilizados en esta Tesis Doctoral ( $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{FePO}_4$ ), así como algunos fosfatos binarios de aluminio con otro metal ( $\text{M}=\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ca}$ ) han sido sintetizados por un método sol-gel [1-3], de acuerdo al esquema mostrado en la Figura III.1. Así, para los fosfatos metálicos se ha partido de una disolución acuosa de cloruros ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) o nitratos ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) del metal correspondiente y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% en peso), utilizando como agente gelificante amoníaco acuoso (25% en peso) con agitación constante a  $0^\circ\text{C}$ . Se sigue adicionando hidróxido amónico hasta alcanzar un pH final entre 6 y 7. Una vez conseguido este pH, el gel obtenido se filtra y se deja secar a temperatura ambiente durante 24 h, tras lo cual es lavado con 2-propanol, para desplazar el agua del gel. A continuación, el precipitado es secado en estufa a  $120^\circ\text{C}$  durante 24 h. Posteriormente, los sólidos así obtenidos son tamizados con un tamaño de

partícula inferior a 0.149 mm, para evitar limitaciones por difusión en las reacciones. Por último, los sólidos fueron calcinados en aire a 450°C o 550°C durante 3 h. Los fosfatos metálicos, así obtenidos, se nombrarán con su fórmula teórica correspondiente y con un número que indica la temperatura de calcinación.

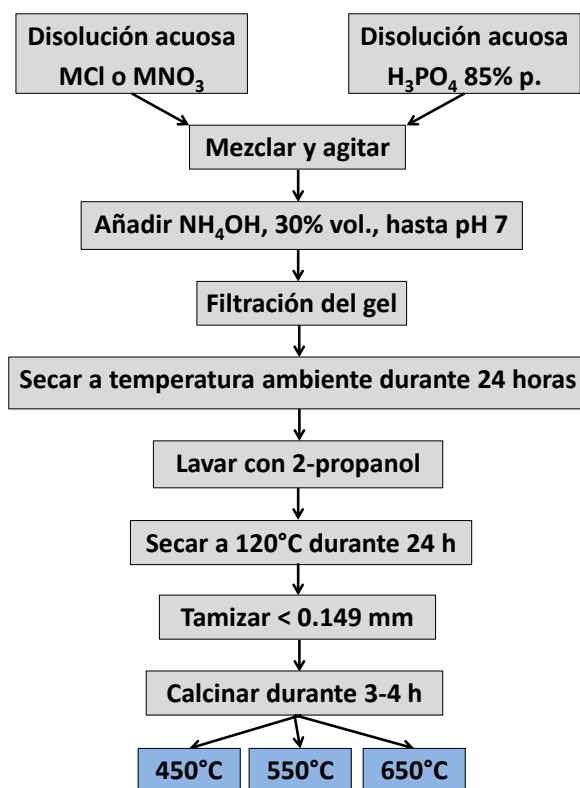


Figura III.1: Esquema de síntesis de los fosfatos.

Los fosfatos binarios de Al y M (M= V, Fe, Co, Cu, Cr y Ca) se han obtenido siguiendo el mismo método descrito para los fosfatos simples, Figura III.1. Así, en la disolución de partida, además de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, se ha empleado oxalato de vanadilo, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O o CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. El oxalato de vanadilo se prepara a partir de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> reducido con ácido oxálico. El pH final oscila entre 6 y 7 para todos los sólidos excepto para el de Al-V en el que el pH es 4 [4]. La

cantidad añadida en cada caso ha sido la necesaria para conseguir una relación molar  $Al+M/P = 1$  ( $M=Fe, Co, Cu, Cr$ );  $Al+Ca/P= 0.8$ ;  $Al+V/P =0.9$  y  $0.8$ . Después de los procesos de filtración y secado, los sólidos son tamizados por debajo de  $0.149\text{ mm}$  y tamizados en aire durante  $3\text{ h}$  a  $450^{\circ}\text{C}$  o  $650^{\circ}\text{C}$ . Los sistemas serán nombrados como  $AlMPO(X)T$ , donde  $X$  indica la relación molar teórica  $Al/M$  y  $T$  la temperatura de calcinación.

### III.1.2. Sistemas impregnados

Los sistemas soportados de  $Al-Fe$  y  $Al-Co$  han sido obtenidos por impregnación hasta humedad incipiente de un  $AlPO_4$  calcinado a  $350^{\circ}\text{C}$  con una disolución metanólica de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  o de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , respectivamente. Tras  $3\text{ h}$  de agitación se forma un sólido pastoso, del cual es eliminado el metanol a vacío con calefacción suave. Posteriormente, los sólidos se secan en estufa a  $120^{\circ}\text{C}$  durante  $24\text{ h}$  y se tamizan ( $<0.149\text{ mm}$ ). A continuación, son calcinados en aire a  $450^{\circ}\text{C}$  durante  $3\text{ h}$ . Estos sólidos serán nombrados como  $XM/AlPO_4-T$ , donde  $X$  representa el porcentaje en peso de  $M$  y  $T$  la temperatura de calcinación.

## III.2. Técnicas de caracterización

La caracterización textural, estructural y química, así como la composición superficial de los sólidos estudiados ha sido llevada a cabo por las siguientes técnicas:

- Composición superficial
  - Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X
- Propiedades texturales
  - Adsorción-desorción isotérmica de nitrógeno

- Caracterización estructural
  - Difracción de Rayos X
  - Espectroscopía Ultravioleta-visible
  - Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ángulo mágico
  - Microscopía electrónica de Transmisión
- Propiedades Ácido-Base y Redox
  - Quimisorción de piridina
    - Termodesorción Programada
    - Espectroscopía infrarroja de Reflexión Difusa por Transformada de Fourier
  - Quimisorción de CO<sub>2</sub>
  - Termorreducción Programada de Hidrógeno
  - Reacción test
    - Transformación de 2-Propanol
    - Oxidación de propeno

### **III.2.1. Composición química**

#### **III.2.1.1. Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X**

La técnica de energía dispersiva de rayos X (EDX) se basa en la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes en una muestra, cuando ésta es excitada con un haz de electrones energéticos. Así, al incidir este haz sobre la superficie de un sólido, dichos fotones sufren procesos de dispersión inelástica, cediendo energía a electrones de átomos de la muestra y, por tanto excitándolos hasta niveles superiores de energía. Estos niveles vacantes que así se originan son ocupados, inmediatamente, por electrones de niveles superiores, emitiéndose fotones de rayos X con una energía idéntica al salto energético entre ambos niveles (excitado y fundamental). Esta energía o longitud de onda del fotón es

característica del átomo emisor y se determina, según la posición de los picos correspondientes a los rayos X. Se puede obtener la composición cualitativa de la muestra (elementos presentes), y por integración y tratamiento adecuado, la composición semicuantitativa de la misma.

Esta técnica es considerada superficial (sensible a la composición en superficie), pero se puede controlar de una manera aproximada la profundidad del análisis, variando el potencial de aceleración aplicado al haz de electrones. Así cuanto mayor sea el potencial, más grueso es el volumen de muestra analizado (desde la superficie), con lo que se podrá decir que más “profundo” es el análisis.

### Metodología experimental

Los experimentos EDX se han llevado a cabo con un Microscopio Electrónico de Barrido (“SEM”), modelo JSM 6300, equipado con un detector Oxford Instruments, modelo Link ISIS que permite realizar medidas de análisis químico por energía dispersiva de rayos X (EDX) de la superficie de los sólidos estudiados. La energía del haz de electrones incidentes sobre la muestra ha sido de 20 kV. Las señales analizadas corresponden, en todos los casos, a transiciones  $K_{\alpha}$ . Las muestras se preparan sobre un soporte metálico, al que se fijaron mediante una cinta adhesiva. Los valores mostrados en las tablas que se recogen en esta Tesis Doctoral son valores medios de al menos tres medidas efectuadas en zonas diferentes de la superficie del sólido, siendo el error experimental en todos los casos inferior o igual al 7%.

## III.2.2. Propiedades texturales

### III.2.2.1. Adsorción-desorción isotérmica de nitrógeno

La adsorción es un fenómeno superficial por el que un líquido o un gas (adsorbato) se acumula en la superficie de un sólido (adsorbente). Dependiendo de la interacción adsorbato-adsorbente, ésta puede ser clasificada como fisorción o quimisorción. En la fisorción la especie adsorbida (fisorbida) conserva su naturaleza química, mientras que en la quimisorción, la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta.

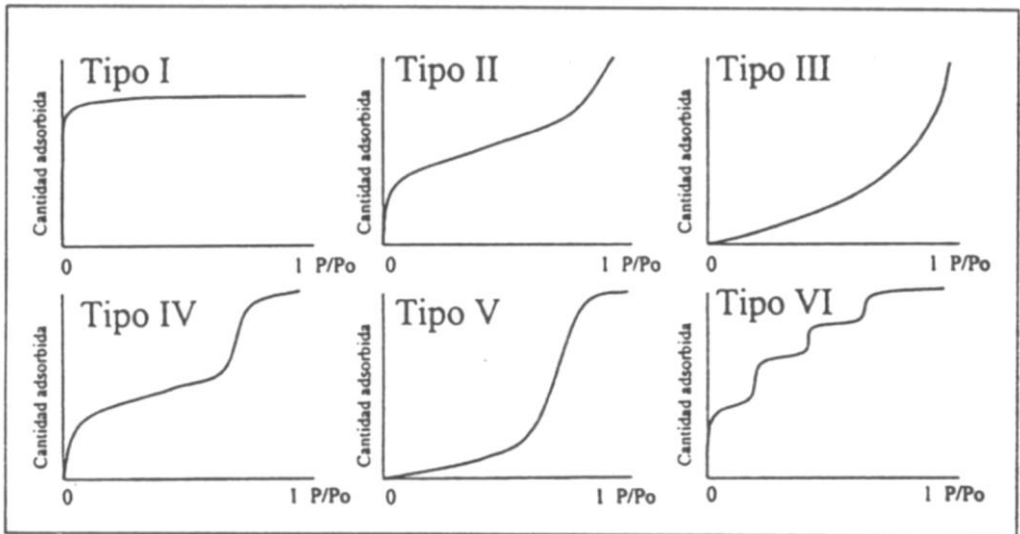
La fisorción de gases es una técnica muy utilizada en la caracterización de sólidos, ya que informa acerca de las características texturales de la superficie externa e interna de los materiales. Es usual caracterizar la estructura porosa de los sólidos, con independencia de su composición química, por los siguientes parámetros:

- a) Superficie específica,  $S_{\text{BET}}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) ➔ Extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.
- b) Volumen acumulado de poros,  $V_p$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) ➔ Volumen total de poros por gramo de adsorbente.
- c) Diámetro medio de poro,  $d_p$  ( $\text{Å}$ ).
- d) Distribución del tamaño de los poros, definida como la derivada del volumen acumulado de poro respecto al diámetro de poro ➔ Función de distribución  $dV_p/dD_p = f(D_p)$ .

Los valores para estos parámetros se obtienen, principalmente, de las medidas de adsorción y desorción de gases. Los adsorbatos empleados son, principalmente, nitrógeno, así como argón y otros gases inertes e hidrocarburos. El resultado es una isoterma de adsorción-desorción, la cual muestra la cantidad

de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la presión relativa  $P/P_0$  en el intervalo  $0 < P/P_0 < 1$  ( $P$  = presión de vapor de equilibrio del adsorbato,  $P_0$  = presión de vapor del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada.

El estudio experimental de la adsorción de numerosos gases sobre los más variados tipos de sólidos revela que las isothermas de adsorción pueden responder, en general, a cinco tipos diferentes de acuerdo a la clasificación de Brunauer, Deming y Teller (BDDT) [5], a esta clasificación fue añadida la isoterma Tipo VI, Figura III.2.



**Figura III.2:** Tipos de isothermas según la clasificación BDDT [5].

A continuación se resumen las características de cada una de las isothermas:

- Tipo I: o Langmuir tiene valor asintótico asociado a la monocapa, es característica de sólidos microporosos con un área superficial pequeña.
- Tipo II: o isoterma en forma de “S”, es muy común en sólidos no porosos o materiales macroporosos y representa una adsorción en monocapa-multicapa sin



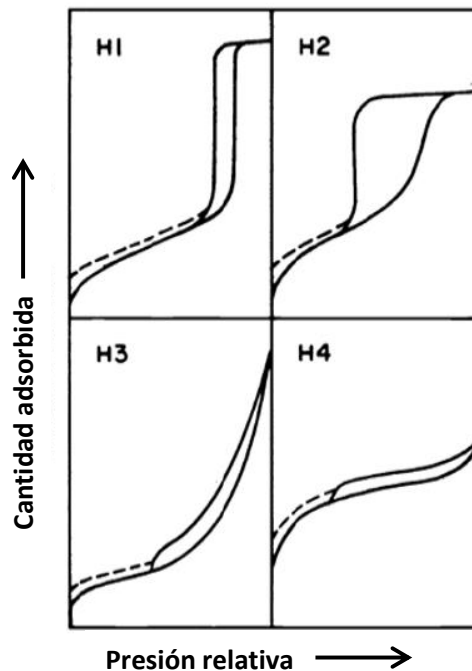
restricción. El punto de inflexión corresponde con el recubrimiento total de la monocapa y el comienzo de la adsorción en multicapa.

- Tipo III: es típica de sistemas en los que las fuerzas de adsorción son relativamente débiles, son poco frecuentes.

- Tipo IV: aparece en sólidos mesoporosos, a bajos valores de  $P/P_0$  es similar al tipo II, pero para valores más altos la adsorción se incrementa teniendo lugar la condensación capilar de los poros del sólido. Generalmente, presentan ciclo de histéresis asociado a esta condensación.

- Tipo V: es semejante al tipo III, diferenciándose en que la condensación capilar en los poros tiene lugar a mayores valores de  $P/P_0$ .

- Tipo VI: representa la adsorción en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. En el caso más sencillo la altura de cada etapa permanece constante para dos o tres capa adsorbidas.



*Figura III.3: Tipos de ciclos de histéresis.*

La mayoría de las isothermas de materiales porosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC (Figura III.3). Las isothermas tipo H1, H2 y H3 fueron propuestas por primera vez por de Boer [6] como isothermas tipo A, E y B respectivamente. Cada una de estas isothermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas:

- Histéresis H1: muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales. Este tipo de histéresis se encuentra en materiales formados de aglomerados (reunión de partículas unidas con rigidez) o agregados de partículas esféricas ordenadas de una manera uniforme. Más recientemente, se ha comprobado que este tipo de histéresis es también característico de materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad del tamaño de poro. De ahí, que la forma de la histéresis H1 generalmente indique su relativamente alta uniformidad de tamaño de poro y su conectividad superficial.

- Histéresis H2: tiene una forma triangular y una rama de desorción completamente vertical. Tal comportamiento se observó para óxidos inorgánicos porosos y fue atribuido a los efectos de conectividad porosa, los cuales se consideran el resultado de la presencia de poros con bocas estrechas (“ink-bottle pores”). Además, este tipo H2 se observó en materiales con poros dispuestos como canales.

- Histéresis H3: no se estabiliza a presiones relativas próximas a la presión de saturación y se asocia a materiales que forman agregados de partículas planas (“platelike”), con sus poros en forma de platos.

- Histéresis H4: se caracteriza por mostrar las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales. Se asocia a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.

La forma de las isothermas nos puede dar alguna indicación sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo

de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como la superficie específica, el volumen de los poros, la distribución de tamaño de los poros, etc. Entre ellos, el método BET para la obtención de la superficie específica y el método BJH para la obtención del volumen y distribución de tamaño de los poros, son los que más ampliamente se usan, por lo que se describirán muy brevemente.

- Método BET, propuesto por Brunauer, Emmet y Teller. Sigue siendo el más utilizado para la determinación de áreas superficiales y volúmenes de monocapa. La idea central consiste en que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa (y, por lo tanto, el número de moléculas que forman la monocapa) y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. Para calcular la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa,  $n_a$ , se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_a C} + \frac{C - 1}{n_a C} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ecuación III. 1})$$

donde el término  $C$  es una constante que está relacionada con el calor de adsorción de la primera monocapa. De la representación de  $P/n(P_0 - P)$  frente a la presión relativa obtenemos  $1/n_a C$  como ordenada en el origen y  $(C - 1)/n_a C$  como pendiente. A partir de estos valores se puede calcular  $C$  y  $n_a$ .

- Método BJH, desarrollado por Barrer, Joyner y Halenda. Es el más utilizado para el cálculo del volumen y distribución de mesoporos. Dicho método se desarrolla basándose en la ecuación de Kelvin (Ecuación III.2) y teniendo en cuenta los fenómenos de condensación capilar. La condensación capilar en mesoporos comienza a presiones relativas superiores a 0.4. Un aumento de la presión relativa provoca un aumento en el grosor de la capa de gas adsorbida.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma\omega_m \cos\theta}{RT r_c}\right) \quad (\text{Ecuación III. 2})$$

donde  $r_c$  es el radio para poros cilíndricos o la distancia entre láminas para los de tipo rendija,  $\gamma$  es la tensión superficial,  $\omega_m$  es el volumen molar y  $\theta$  el ángulo de contacto. Este método da valores de volumen de poro frente a tamaño de poro.

### Metodología experimental

Las propiedades texturales de los sólidos se han determinado a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C), en un analizador de superficies Micromeritics ASAP 2000. Para ello, se introdujo una cantidad conocida de N<sub>2</sub> en un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construyó punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio en cada punto. Previo al ensayo de adsorción, todos los sólidos se sometieron a un proceso de desgasificación a 130 °C durante al menos 12 h, para asegurar que la superficie de los materiales estuviera exenta de gases adsorbidos. El peso de muestra utilizado para las medidas osciló entre 0.1 y 0.2 g.

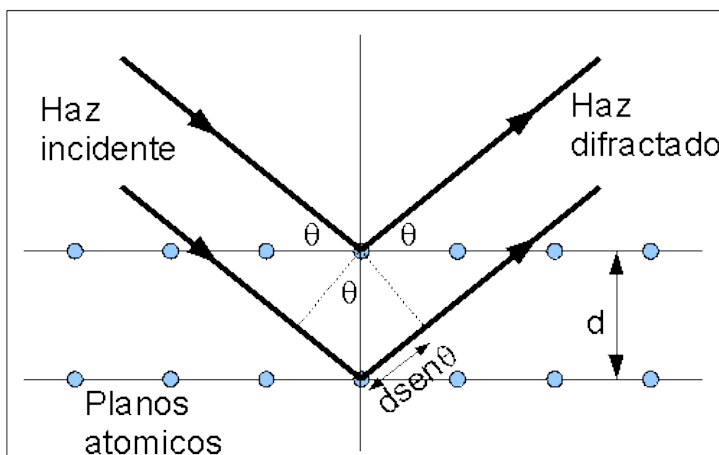
La distribución del tamaño de poro se ha calculado utilizando el método de BJH, asumiendo un modelo de poro cilíndrico [7] utilizando la rama de adsorción de la isoterma. La superficie específica se obtuvo mediante el método BET, en el intervalo de presiones  $0.05 < P/P_0 < 0.3$ , suponiendo que la molécula de nitrógeno ocupa un área de 16.2 Å.

### III.2.3. Caracterización estructural

#### III.2.3.1. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo  $\theta$ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. Al incidir en el material, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en su trayectoria. Sin embargo, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X (Figura III.4), que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la ecuación de Bragg (Ecuación III.3). Ésta indica la relación entre el espaciado entre dos planos (d), la longitud de onda ( $\lambda$ ) y el ángulo del haz de rayos X difractados ( $\theta$ ), siendo n un número entero que indica el orden de la reflexión.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Ecuación III.3})$$



**Figura III.4:** Esquema de difracción de rayos X en planos cristalográficos.

Esta técnica de caracterización se usa para conocer la cristalinidad de los materiales de partida, determinar las fases presentes en los sólidos preparados,

así como los cambios que pueden experimentar con los distintos tratamientos aplicados.

### Metodología experimental

Los difractogramas de rayos X han sido obtenidos con un difractómetro Siemens D-5000 provisto de un goniómetro y de un registro de datos automatizado DACO-MP. La radiación utilizada fue la línea  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). El difractómetro empleaba un filtro de Ni y un monocromador de grafito. El voltaje usado fue de 40 kV y la intensidad de 30 mA. La velocidad del goniómetro fue de  $2^{\circ}/\text{min}$  y el barrido desde  $5^{\circ}$  a  $75^{\circ}$  (expresado en valores de  $2\theta$ ). El sólido pulverizado se colocó sobre un portamuestras de forma que la superficie expuesta a la radiación fuese lo más plana y uniforme posible.

### **III.2.3.2. Espectroscopía Ultravioleta-visible**

La espectroscopia de Absorción Ultravioleta-visible mediante Reflectancia Difusa (UV-Vis), es una técnica que nos informa de la estructura total de la sustancia, más que de los enlaces específicos. Mediante esta espectroscopia podemos obtener información sobre los electrones o los grupos que absorben la radiación o cromóforos, dándonos con ello una idea del tipo de compuesto que tenemos.

El principio de esta espectroscopía implica la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado. La longitud de onda de este tipo de radiación comprende entre 160 y 780 nm.

La absorción de radiación UV-Vis por una especie se da en dos etapas: una excitación electrónica seguida de una relajación que se puede producir por

emisión de calor, reacción fotoquímica o emisión de fluorescencia/fosforescencia.

Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas, ya que se superponen transiciones vibracionales y electrónicas. La excitación corresponde a los electrones de enlace, por ello los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces.

### Metodología experimental

Los espectros UV-Vis de los diferentes sólidos fueron realizados en un espectrofotómetro UV-Vis modelo Cary 1E de Varian, equipado con un dispositivo de reflexión difusa. Para todas las muestras se ha realizado el análisis en la región comprendida entre 200 y 800 nm, utilizando un número de barridos de 900 nm/min. En todos los casos, los espectros se representan en unidades Kubelka-Munk frente a la longitud de onda. Los espectros se han llevado a cabo a temperatura ambiente y como referencia se ha empleado BaCl<sub>2</sub>. La confirmación de las bandas en algunos espectros se ha llevado a cabo mediante deconvolución del espectro obtenido.

### **III.2.3.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Ángulo Mágico**

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se puede emplear con fines cuantitativos y en estudios cinéticos y termodinámicos.

El fundamento de esta técnica se basa en el hecho de que algunos tipos de átomos, aquellos que poseen espín nuclear, al someterlos a un campo magnético externo presentan dos posibles estados energéticos. Así pues, si se irradia la muestra con una frecuencia adecuada que proporcione la diferencia de energía existente entre los dos estados, se produce la resonancia, que se manifiesta con una absorción. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula dónde se encuentran estos. Se prefieren los núcleos de número cuántico de espín nuclear igual a  $1/2$ , ya que carecen de un momento cuadrupolar eléctrico que produce un ensanchamiento de las señales de RMN.

Para que se pueda emplear la técnica los núcleos deben tener un momento magnético distinto de cero. Esta condición no la cumplen los núcleos con número másico y número atómico par (como el  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ ). Los núcleos más importantes en química orgánica son:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{15}\text{N}$ . Otros núcleos importantes:  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{203}\text{Tl}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ .

### Metodología experimental

Los espectros RMN del  $^{31}\text{P}$  y del  $^{27}\text{Al}$  se realizaron, a temperatura ambiente, con un espectrómetro multinuclear BRUKER AVANCE 400WB, con transformada de Fourier y campo Magnético externo de 9.4 T, a las frecuencias de resonancia de 161.988 y 104.26 MHz, respectivamente. Se empleó la técnica MAS (“Magic Angle Spinning”) con rotores de dióxido de circonio que fueron girados, alrededor del ángulo mágico con una frecuencia de 12 kHz. La cantidad de muestra colocada en el rotor fue de unos 200 mg con un volumen aproximado de  $0.35\text{ cm}^3$ . Se realizaron ensayos en blanco con el rotor para comprobar su contribución a los espectros, que en todos los casos fue nula.



Los espectros del  $^{31}\text{P}$  se han realizado con un pulso de excitación de 2.6  $\mu\text{s}$  y tiempo de reciclaje de 6 s, mientras que los del  $^{27}\text{Al}$  lo fueron con un pulso de 2  $\mu\text{s}$  y un tiempo de reciclaje de 0.3 s. Como referencia externa estándar, para el desplazamiento químico del fósforo y el aluminio se han utilizado disoluciones acuosas de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , respectivamente.

La señal de RMN no ha sido tratada con ningún procedimiento matemático a fin de que el análisis sea cuantitativo. Asimismo, no se han corregido los efectos cuadrupolares de los desplazamientos químicos.

Los datos fueron procesados mediante transformadas de Fourier, usando correcciones de fase y línea de base con un procesador de datos Dm2005test RMN.

### **III.2.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utiliza, especialmente, en el examen de la topología de los sólidos y de la morfología de partículas y cristales. Esta técnica tiene la ventaja de no ser destructiva.

Consiste en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. Las emisiones originadas por la interacción de los electrones incidentes con la materia (electrones secundarios y retrodifundidos, rayos X característicos, fotones de distintas energías, etc.) son detectadas, convertidas en señales electrónicas y amplificadas convenientemente, suministrando información que permite la caracterización de la muestra. Estas señales se utilizan para modular la intensidad del haz de electrones de un tubo de rayos catódicos, así se obtiene en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal seleccionada. En SEM la imagen se forma a partir de los electrones

secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos desde la superficie de la muestra. La variación de intensidad sobre la pantalla da una sensación de relieve correspondiente a la topografía de la superficie analizada. La gran profundidad de campo y alta resolución permiten obtener información sobre tamaño de partículas, poros, etc. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces, o más, produciendo imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

### Metodología experimental

La microscopía electrónica de barrido se ha llevado a cabo con un aparato JEOL, modelo JSM-6300, equipado con un detector Oxford Instruments, modelo Link Isis, el cual permite el análisis químico mediante Energía de Dispersión de Rayos-X (EDX) de la superficie de los sólidos estudiados.

## **III.2.4. Propiedades Ácido-Base y Redox**

### **III.2.4.1. Quimisorción de piridina**

#### **III.2.4.1.1. Termodesorción Programada**

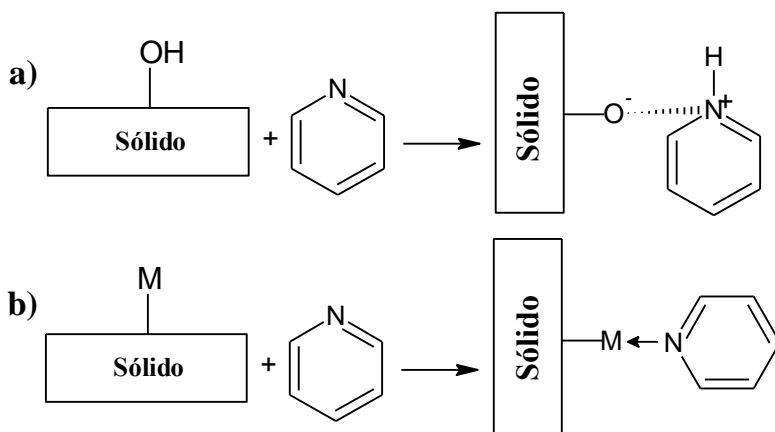
La termodesorción programada (TPD) consiste en la adsorción de un gas sobre una muestra sólida a una temperatura dada hasta lograr la saturación de la superficie del sólido, seguida de una desorción del gas mediante el aumento controlado de la temperatura. Durante la etapa de desorción, se mide la evolución del gas desorbido en función del tiempo o de la temperatura, empleando un detector adecuado, como por ejemplo un FID (detector de ionización de llama), un espectrómetro de masas, o un TCD (detector de conductividad térmica). La señal obtenida es consecuencia de la respuesta del detector ante los cambios en

la concentración del gas que se desorbe de la superficie del sólido por el aumento controlado de la temperatura, representada gráficamente frente a la temperatura o frente al tiempo, se corresponde con una curva de desorción, cuyo perfil es de tipo gaussiano asimétrico, ya que la probabilidad de que una molécula se desorba de la superficie de un sólido, a una determinada temperatura, está gobernada por la estadística de Boltzmann. Estos perfiles de desorción poseen un pico máximo de intensidad, la temperatura a la cual se obtiene este máximo se corresponde con la temperatura a la que la desorción del gas, adsorbido sobre la superficie del sólido, es máxima. La temperatura de desorción nos permitirá caracterizar la fortaleza de los centros presentes en la superficie de los sólidos.

Mediante esta técnica y dependiendo del tipo de catalizador, se pueden analizar distintas propiedades del sólido variando el adsorbato, lo que permite caracterizar distintos tipos de centros activos superficiales. Así, para medir centros básicos, se utiliza una molécula de carácter ácido como la de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como adsorbato, mientras que para determinar centros ácidos, se utilizan moléculas con carácter básico como la de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) o la de piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) [8].

En esta Tesis Doctoral, se empleó la técnica de desorción de piridina a temperatura programada (Py-TPD) para determinar la densidad y fortaleza de los centros ácidos presentes en los sólidos catalíticos.

Las interacciones o enlaces que se forman entre los distintos tipos de dichos centros ácidos (Brönsted y Lewis) de la superficie del catalizador, y la piridina, aparecen representadas de forma esquemática en la Figura III.5:



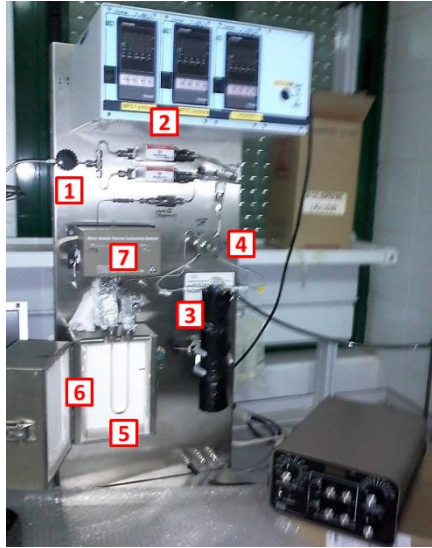
**Figura III.5:** Representación esquemática de las interacciones de la piridina quimisorbida sobre los centros ácidos de a) Brønsted y b) Lewis de la superficie de los sólidos.

Esta técnica sólo permite medir la acidez total del catalizador, ya que no distingue entre centros ácidos Brønsted y de Lewis. Además, el proceso de desorción puede enmascarse o alterarse por las siguientes circunstancias:

- Fenómenos de difusión.
- Superficie heterogénea del catalizador con una distribución de energías de adsorción.
- Re-adsorción del gas desorbido.

### Metodología experimental

Los espectros de Py-TPD de los sólidos se han llevado a cabo en un aparato de la empresa PIK Eng&Tech equipado con un TCD. El esquema del aparato se muestra en la Figura III.6.



**Figura III.6:** Esquema del dispositivo experimental empleado para llevar a cabo los perfiles “TPD”. (1. Gas portador; 2. Control de flujo; 3. Bucle de inyección; 4. Válvula de 6 vías, 5. Portamuestras; 6. Horno; 7. Detector “TCD”).

Para llevar a cabo el análisis se han introducido 30 mg de sólido en un tubo de cuarzo en forma de U. La temperatura de la muestra se controla mediante un termopar tipo K introducido en el lecho del sólido. Previa a la desorción de la piridina se efectuó un pretratamiento, para eliminar el agua fisisorbida, consistente en someter a la muestra, bajo un flujo de helio, a una rampa de temperatura desde la temperatura ambiente hasta 400 o 500°C, según el tipo de sólido, con una rampa de 20°/min. A continuación, tras estabilizar la temperatura a 50°C, se satura la muestra con piridina durante 30 min. Tras este tiempo se elimina la piridina fisisorbida manteniendo la temperatura de la muestra a 50°C durante 60 min. A continuación, se mide la acidez en el intervalo entre 50 y 450°C o 550°C, dependiendo del sólido, con una rampa de calentamiento de 10°/min.

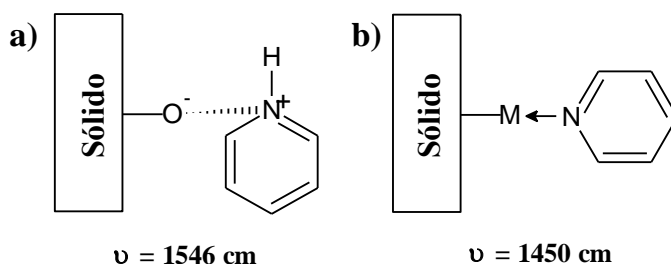
El análisis cuantitativo se ha llevado a cabo utilizando una recta de calibrado obtenida por la inyección de muestras con diferente concentración de

piridina. La acidez total del catalizador se representa como la cantidad total de piridina desorbida por gramo de sólido y la densidad de centros ácidos se obtiene al dividir este valor entre el área específica de cada catalizador [9].

### III.2.4.1.2. Espectroscopía Infrarroja de Reflexión Difusa por Transformada de Fourier

En el apartado anterior se ha hablado de la utilidad de la medida de la desorción de piridina, previamente adsorbida en un sólido, sin embargo los perfiles obtenidos por Py-TPD no permiten diferenciar entre centros ácidos de Lewis y de Brönsted, por otro lado la espectroscopía Infrarroja de Reflexión Difusa por Transformada de Fourier (DRIFT) de piridina si nos permitirá llevar a cabo esta diferenciación.

La piridina es la base más útil para el estudio por separado de la acidez de Brönsted y Lewis de un sólido, ya que la interacción de la piridina con dichos centros tiene como consecuencia especies químicas que absorben a diferentes frecuencias dando lugar a bandas de absorción en espectroscopia infrarroja que permiten distinguir ambos centros, Figura III.7.



**Figura III.7:** Interacción de la piridina con diferentes centros ácidos superficiales y frecuencias de absorción infrarroja de centros ácidos de a) Brönsted y b) Lewis.

### Metodología experimental

Los espectros infrarrojos de reflexión difusa se han llevado a cabo en un espectrómetro infrarrojo Bomem MB-3000, equipado con una “cámara ambiental” (Spectra Tech), que incluye un dispositivo de reflexión difusa (Spectra Tech Collector). Los espectros se han registrado en un intervalo de número de onda de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  en forma de absorbancia. En todos los casos se han efectuado 256 barridos, que se adicionan por transformadas de Fourier, y con resolución de 8  $\text{cm}^{-1}$ . La muestra es purgada con un flujo de nitrógeno durante la medida, asimismo la cámara ambiental permite realizar los espectros controlando la temperatura mediante un termopar. La muestra, cuya superficie debe estar plana, se deposita en un crisol dentro de la cámara ambiental.

Antes del análisis, la muestra es sometida a un tratamiento térmico durante 1.5 h a 350°C, a continuación se mide la referencia a dicha temperatura.

Para la adsorción de piridina sobre los centros ácidos, los sólidos se mantuvieron en una atmósfera saturada de piridina durante media hora, en una cámara externa al aparato de medida. Posteriormente, los sólidos saturados fueron llevados nuevamente a la cámara y se registraron los espectros a 50, 150, 200 y 300°C a los 30 y 60 min.

#### **III.2.4.2. Quimisorción de CO<sub>2</sub>**

Cuando una molécula es adsorbida sobre una superficie, la interacción que se produce puede ser a través de fuerzas de Van der Waals o se puede establecer un verdadero enlace químico dando lugar a los procesos de fisorción o quimisorción, respectivamente.

Características de la quimisorción:

-Hay especificidad, es decir sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.

- Hay una interacción de los estados electrónicos de adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un enlace químico.

La molécula de CO<sub>2</sub>, como ya ha sido indicado previamente, es una molécula ácida que puede ser adsorbida sobre sólidos básicos, dando lugar a su cuantificación.

#### Metodología experimental

La basicidad de las muestras ha sido evaluada mediante quimisorción de CO<sub>2</sub> usando un equipo Micromeritics ASAP2010. Se usan 150 mg de sólido que se colocan en un tubo en forma de U. El sólido es sometido a un flujo de He durante 2 h a 300°C y evacuado durante 2 h hasta alcanzar una presión residual ( $<6.6 \cdot 10^{-7}$  MPa). En primer lugar la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> es recogida a 50°C, entonces la muestra es evacuada a la misma temperatura y se recoge una segunda isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub>. La diferencia entre las dos isotermas corresponde a la cantidad de CO<sub>2</sub> quimisorbido en la muestra a 50°C. La intersección en la interpolación lineal entre 0.026 y 0.091 MPa nos da la basicidad total de las muestras. Los resultados se expresan en términos de mol de CO<sub>2</sub> quimisorbido por gramo de sólido.

#### **III.2.4.3. Termorreducción Programada de Hidrógeno**

La Termorreducción Programada de Hidrógeno (TPR) se basa en la medida de la reducibilidad de especies en sólidos, la cual permite obtener información del estado de oxidación de las especies presentes. En ella se obtiene



el registro de la velocidad de reducción de un sólido mientras que pasa a través del mismo un gas reductor, normalmente hidrógeno, al mismo tiempo que se somete a un aumento lineal de la temperatura. Esto se consigue midiendo la concentración o los cambios de presión en la fase gaseosa (reactivos o productos) o por cambios de peso del sólido que está siendo reducido. Así, la cantidad de hidrógeno que se va consumiendo durante la reacción se puede medir fácilmente por diferencia de la conductividad térmica del gas antes y después de la reducción, empleando un TCD. Los parámetros experimentales, tales como la velocidad de calentamiento, la velocidad de flujo del gas reductor, el peso de la muestra y la concentración de gas reductor pueden afectar sensiblemente a la muestra.

### Metodología experimental

Las medidas de “TPR” se llevaron a cabo en un aparato Micromeritics TPD/TPR 2900 equipado con un TCD.

Para llevar a cabo se análisis se utilizaron 50 mg de muestra que se introducen en un tubo de cuarzo en forma de U. La temperatura de la muestra fue contralada por un termopar tipo K que se encontraba en contacto con el lecho de la muestra. Previo al análisis, los sólidos son sometidos a un pretratamiento, para estandarizar la muestra y eliminar el agua fisisorbida, en el que la muestra es calentada en flujo de argón hasta 150°C con una rampa de 20°/min y se mantiene a esa temperatura durante una hora. A continuación, se pasa un flujo de H<sub>2</sub>/Ar (10 % mol de H<sub>2</sub>; 50 mL/min) y se calienta con una rampa de 5°/min hasta una temperatura final de 950°C. La cantidad de H<sub>2</sub> consumido fue estimada a partir de área del pico obtenido en los perfiles TPR.

### III.2.4.4. Reacciones test

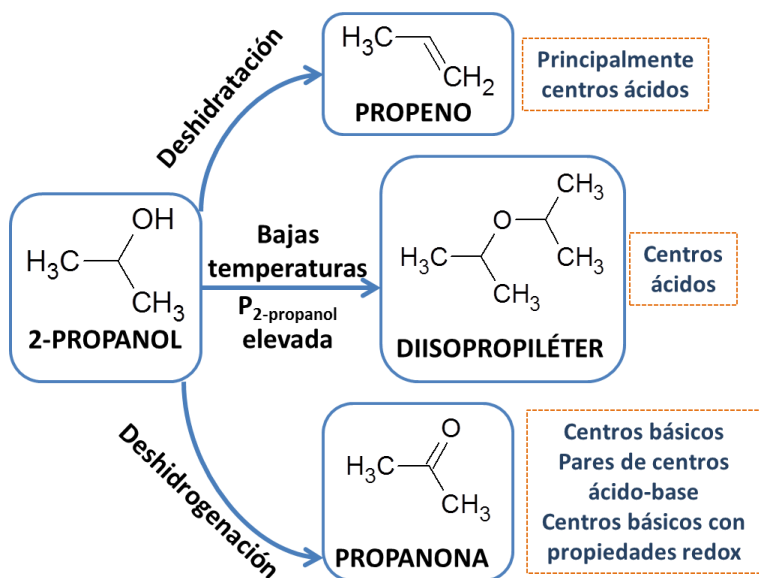
#### III.2.4.4.1. Transformación de 2-Propanol

La descomposición del 2-propanol ha sido, y es en la actualidad, ampliamente utilizada como reacción test para la caracterización de centros ácidos, básicos y/o redox de los óxidos metálicos [4, 10-13]. La ventaja principal de emplear 2-propanol sobre otros alcoholes, radica en que los productos obtenidos en su conversión son los correspondientes a la reacción de deshidratación y de deshidrogenación, no teniendo lugar la formación de productos debidos a reacciones secundarias.

Está generalmente aceptado que la deshidratación del 2-propanol produce la formación de propeno, que requiere la presencia de centros ácidos en el sólido, mientras que la formación de propanona requeriría la presencia de centros básicos, o de pares de centros ácido-base o de centros básicos con propiedades redox, Figura III.8. Además, a temperaturas bajas y presión parcial de 2-propanol elevada tendría lugar la formación de diisopropil éter por deshidratación de dos moléculas de 2-propanol sobre centros ácidos.

Tradicionalmente se ha considerado que la deshidratación que da lugar a una olefina puede proceder a través de los siguientes mecanismos:

- a) Mecanismo carbocatiónico,  $E_1$ , en el que están implicados los centros ácidos del sólido y que transcurre con la formación del carbocatión más estable.
- b) Mecanismo concertado,  $E_2$ , que transcurre con la participación de un centro ácido y un centro básico y que conduce al alqueno más sustituido siguiendo la regla de Saytzeff.
- c) Mecanismo carbaniónico,  $E_{1cb}$ , que requiere la presencia en el catalizador de centros básicos de alta fortaleza.



**Figura III.8:** Productos obtenidos en la descomposición del 2-propanol y centros responsables de la formación de cada uno de ellos.

Nuestro Grupo de Investigación [10, 12, 13] ha puesto de manifiesto en catalizadores soportados de V/Ti-Sep y de V/AlPO<sub>4</sub> que no existe una relación directa entre la formación de propeno y la densidad de centros ácidos valorados con piridina, por lo que se ha propuesto un mecanismo concertado del tipo E<sub>2</sub> para la formación de propeno, en el que además de los centros ácidos se propone la participación de centros básicos. Por otro lado, si se encontró relación entre los centros capaces de ser reducidos y la capacidad de deshidrogenar de los sólidos para formar propanona. Por tanto, para formar propanona se admite que sería necesaria la participación de centros básicos con habilidades redox.

### Metodología experimental

La conversión del 2-propanol fue llevada a cabo en un microrreactor catalítico (4 mm de diámetro interno y 90 mm de longitud) de lecho fijo y flujo

continuo, a presión atmosférica. El catalizador (20 mg, <0.149 mm) fue sometido a un pretratamiento bajo flujo de N<sub>2</sub> (20 mL/min) durante 30 min a 300°C. El 2-propanol (99.5%, Panreac) fue introducido, gracias a un perfusor, a 0.6 mL/h con un flujo de nitrógeno, como gas portador, de 20 mL/min. Las medidas catalíticas fueron llevadas a cabo a 170, 190, 210 y 230°C. Los datos finales se obtienen realizando la media de los seis valores obtenidos tras alcanzar el estado estacionario a los 15 min. Los productos de reacción (propeno, propanona y diisopropil éter), así como el reactivo que no haya reaccionado, fueron analizados con un cromatógrafo de gases equipado con un FID, usando una columna capilar (60 m x 0.25 mm x 0.25 µm) DB-WAX (100% polietilenglicol). Se realizaron pruebas para descartar difusión, así mismo se ha determinado un error experimental < 4%. Los catalizadores no sufren desactivación.

#### **III.2.4.4.2. Oxidación de propeno**

La oxidación selectiva de propeno a acroleína es el primer paso en la producción industrial de muchos polímeros basados en acrilatos y de productos químicos de alto valor añadido. Los principales catalizadores utilizados para llevar a cabo esta reacción son molibdatos de bismuto, en los que una parte del molibdeno está sustituida por uno o más metales con el fin de potenciar la actividad catalítica y la selectividad [14].

Los experimentos realizados en la oxidación de propeno se han llevado a cabo durante la estancia de tres meses realizada en la Université Catholique de Louvain en Louvain-la-Neuve en Bélgica

### Metodología experimental

La reacción se ha llevado a cabo en un reactor de cuarzo en forma de U de lecho fijo y flujo continuo a presión atmosférica. Los productos de reacción, así como la mezcla de reacción sobrante, se analizan “on-line” por Cromatografía de gases empleando un cromatógrafo (Varian GC CP3800) equipado con tres detectores, dos TCD y un FID. Un TCD estaba conectado con una columna Hayesep acoplada a un tamiz molecular, se usó para separar y cuantificar el O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O. Asimismo, el C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O y otros compuestos fueron analizados con una columna DB-5MS ((5%-fenil)-metilpolisiloxano, 50m x 0.25 mm x 0.25 μm) acoplada a un FID.

Como reactivos se han usado propeno y aire diluidos con He, estos son alimentados y entran al reactor, que está cargado con 150 mg de catalizador (200 μm < Ø < 315 μm), mezclado con bolas de cuarzo (100μm < Ø < 315μm) hasta alcanzar un volumen de 1 mL. El reactor se encuentra dentro de una caja con temperatura controlada. En la Figura III.9 se muestran algunas fotografías del equipo.



**Figura III.9:** Fotografías del dispositivo experimental utilizado para llevar a cabo la oxidación de propeno.

### III.3. Dispositivos experimentales utilizados en la transformación de glicerina

#### III.3.1. Ausencia de oxígeno

##### III.3.1.1. Análisis “on-line”

La reacción de deshidratación de glicerina en ausencia de oxígeno y con análisis “on-line” [2] se ha llevado cabo en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo, a presión atmosférica. El reactor de acero inoxidable tiene unas dimensiones de 0.7 cm de diámetro interno y 19 cm de longitud. El análisis de la alimentación y de los productos se realizó en línea por Cromatografía de gases empleando un cromatógrafo equipado con dos detectores, un FID y un TCD. Todo el equipo está controlado por un sistema informático. En la Figura III.10 se muestran algunas fotografías del equipo.



*Figura III.10: Fotografías del equipo utilizado para llevar a cabo la reacción de deshidratación de glicerina.*

El reactivo, disolución acuosa de glicerina al 36% en peso (99.5%, Sigma-Aldrich), es alimentado mediante una bomba de desplazamiento positivo para líquidos (Perfusor VI B. Braun) equipada con una jeringa de 50 mL que proporciona caudales desde 0.6 a 600 mL/h. Este se introduce en el vaporizador que se encuentra dentro de una caja caliente, donde es arrastrado por  $N_2$  al reactor, el cual se encuentra también dentro de la caja. La temperatura de ésta es lo suficientemente alta, 200°C, como para evitar que se produzcan condensaciones en las conducciones por las que pasan los reactivos y productos de reacción. La temperatura del lecho catalítico estaba controlada por un termopar localizado en el interior del reactor en contacto con el catalizador. Además, se dispone de una válvula que permite el análisis de la alimentación, mientras se realiza el pretratamiento del catalizador.

El Cromatógrafo de gases empleado dispone de tres columnas, una capilar y dos empaquetadas, las últimas están dispuestas en serie. La capilar es una DB-1 (100%, metilpolisiloxano) de 60 m de longitud, 0.25 mm de diámetro y 0.25  $\mu$ m de espesor, está conectada con el FID y en ella se separan el reactante y la mayoría de los productos de reacción. Otros productos, como oxígeno y óxidos de carbono, son analizados por el TCD una vez separados en la columna empaquetada, Porapack-Q 80/100 de 3 m de longitud, el paso por esta columna está regulado con una válvula de 6 vías.

El procedimiento seguido en cada experiencia catalítica ha sido el siguiente: una vez alcanzadas las temperaturas preseleccionadas del reactor y de todos los elementos calefactores del aparato, se realiza un pretratamiento al catalizador (100 mg, < 0.149 mm) disuelto con bolas de cuarzo, que consiste en hacerle pasar  $N_2$  (75 mL/min) durante dos horas a la temperatura de reacción. En este tiempo la alimentación se estabiliza y analiza. Después de esto, se hace pasar la alimentación (flujo de alimentación 0,6 mL/h y un flujo de  $N_2$  75 mL/min) por el reactor, que permanece a la temperatura de reacción, y a los cinco minutos se

realiza el primer análisis del efluente proveniente del reactor. Dicho análisis se realiza periódicamente cada 122 min.

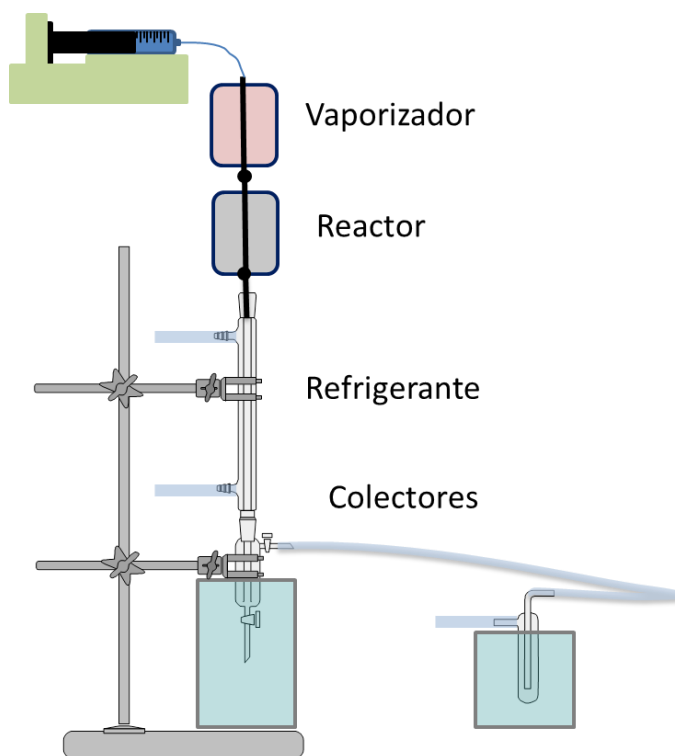
La ausencia de reacciones homogéneas así como la inactividad del reactor, se han determinado haciendo pasar la alimentación a través del reactor sin catalizador.

### III.3.1.2. Análisis “off-line”

La deshidratación de glicerina en ausencia de oxígeno con análisis “off-line” [3] se ha llevado a cabo en un microreactor (0.35 cm de diámetro interno y 9 cm de longitud) tubular de lecho fijo y flujo continuo, a presión atmosférica. Los productos de reacción, así como la glicerina que no ha reaccionado se recogen en dos trampas frías (0°C) consecutivas, y se analizan sin previa extracción o separación del agua. El análisis de la alimentación y de los productos se realizó “off-line” por Cromatografía de gases empleando un cromatógrafo (HP-5890) equipado con un detector FID y una columna capilar 100% poli(etilenglicol) (25 m x 0.25 mm x 22 µm). En la Figura III.11 puede verse un esquema del dispositivo experimental empleado.

Como reactivo se ha usado, de nuevo, una disolución acuosa de glicerina al 36 % en peso, que es alimentada con una bomba de desplazamiento, similar a la descrita anteriormente. El reactivo es arrastrado por el gas portador N<sub>2</sub> (50 mL/min) y entra dentro del vaporizador que se encuentra a una temperatura de 220°C. A continuación, la mezcla de reacción entra en el reactor que se encuentra dentro de una caja con temperatura contralada, a su vez hay un termopar en contacto con el lecho catalítico.





**Figura III.11:** Esquema del dispositivo experimental utilizado para llevar a cabo la deshidratación de glicerina.

Antes de llevar a cabo la reacción y una vez alcanzadas en el sistema las temperaturas correspondientes, se realiza un pretratamiento al catalizador (50 mg, < 0.149mm) disuelto con bolas de cuarzo, que consiste en hacer pasar  $N_2$  (75 mL/min) durante 2 h a la temperatura de reacción. Una vez finalizado este proceso, se introduce la disolución de glicerina, con un flujo de 0.3 mL/h arrastrada por el gas portador (50 mL/min), en el reactor.

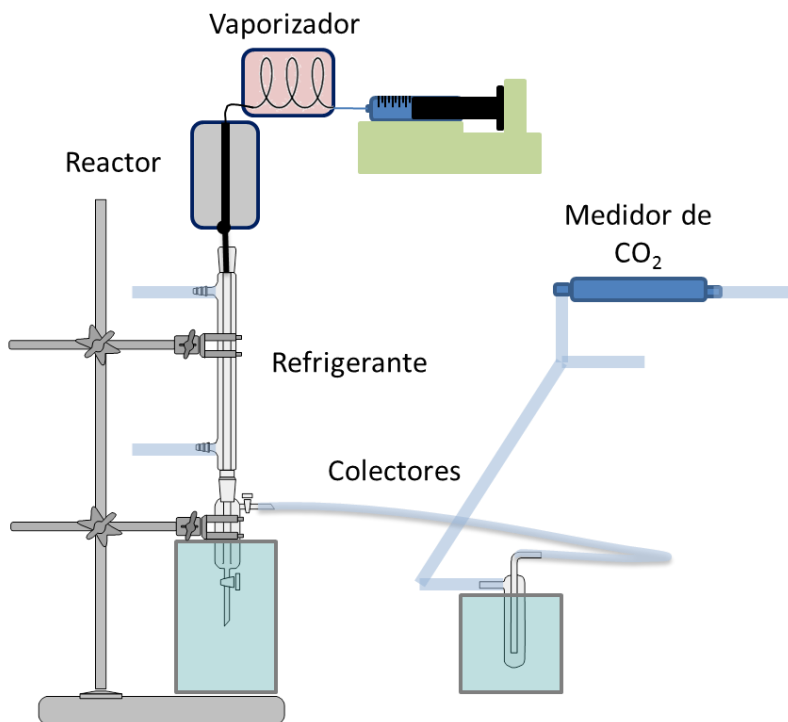
Para evitar la polimerización de la acroleína se ha añadido hidroquinona (0.2% en peso), tanto en la alimentación como en las trampas frías donde se recoge el efluente. Asimismo, la hidroquinona permite estimar el balance de carbono.

La ausencia de reacciones homogéneas así como la inactividad del reactor, se han determinado haciendo pasar la alimentación a través del reactor sin catalizador. También se ha verificado la inactividad de la hidroquinona.

### III.3.2. Presencia de oxígeno

La reacción de (oxi)deshidratación de glicerina se ha llevado a cabo en un reactor (0.9 cm de diámetro interno y 23 cm de longitud) tubular de lecho fijo y flujo continuo, a presión atmosférica. Los productos de reacción, así como la glicerina que no ha reaccionado se recogen, como ha sido anteriormente descrito, en dos trampas frías (0°C) consecutivas, y se analiza sin previa extracción o separación del agua. Para detectar la presencia de CO<sub>2</sub> y cuantificarlo, se ha analizado la fase gaseosa, que se obtiene después de la segunda trampa fría, con un detector de CO<sub>2</sub> (módulo transmisor de CO<sub>2</sub>). El análisis de la alimentación y de los productos se realizó “off-line” por Cromatografía de gases empleando, de nuevo, el cromatógrafo (HP-5890) equipado con un detector FID, pero utilizando una columna capilar diferente a la anterior, Supelcowax-10 (100% poli(etilenglicol), 30 m x 0.25 mm x 25 mm. En la Figura III.12 puede verse un esquema del dispositivo experimental utilizado.

Como reactivo se ha utilizado, al igual que en las reacciones anteriores, una disolución acuosa de glicerina al 36 % en peso, alimentada con la bomba de desplazamiento positivo descrita previamente. El reactivo es arrastrado por el gas portador N<sub>2</sub> y entra dentro del vaporizador, que consiste en una espiral vertical de acero inoxidable, que se encuentra a una temperatura de 220°C. A continuación, la mezcla de reacción entra en el reactor que se encuentra dentro de una caja con temperatura contralada, donde, a su vez, hay un termopar en contacto con el lecho catalítico.



**Figura III.12:** Esquema del dispositivo experimental utilizado para llevar a cabo la (oxi)deshidratación de glicerina.

Antes de llevar a cabo la reacción y una vez alcanzadas en el sistema las temperaturas correspondientes, se realiza un pretratamiento al catalizador (200 mg, < 0.149mm) disuelto con carburo de silicio (0.325-0.425 mm) hasta alcanzar 600 mg, que consiste en hacer pasar N<sub>2</sub> (75 mL/min) durante 2 h a la temperatura de reacción. Entonces se hace pasar la disolución de glicerina, con un flujo de 0.6 mL/h, arrastrada por el gas portador (N<sub>2</sub>), y mezclada con O<sub>2</sub> por el reactor.

Al igual que el sistema anterior, para evitar la polimerización de la acroleína se ha añadido hidroquinona (0.3% en peso), tanto en la alimentación como en las trampas frías donde se recoge el efluente. Asimismo, la hidroquinona permite estimar el balance de carbono.

La ausencia de reacciones homogéneas así como la inactividad del reactor y de la hidroquinona han sido determinadas.

## Referencias

- [1] R. Navarro, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista, *Appl. Catal. A-Gen.* 474 (2014) 272-279.
- [2] S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, R. Navarro, D. Luna, F.M. Bautista, J. *Mol. Catal. A-Chem.* 421 (2016) 92-101.
- [3] S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2017) DOI: 10.1002/jctb.5286.
- [4] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, M.T. Siles, *Catal. Today* 78 (2003) 269-280.
- [5] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723-1732.
- [6] J. De Boer, D. Everett, F. Stone, Butterworths, London 10 (1958) 68.
- [7] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [8] M. Fadoni, L. Lucarelli, "Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 120, A. Dabrowski, 1998.
- [9] R. Cvetanović, Y. Amenomiya, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 6 (1972) 21-48.
- [10] F. Blanco-Bonilla, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 416 (2016) 105-116.
- [11] J. Goscianska, M. Ziolek, E. Gibson, M. Daturi, *Catal. Today* 152 (2010) 33-41.
- [12] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas, *Catal. Today* 128 (2007) 183-190.
- [13] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas, *Catal. Today* 112 (2006) 28-32.
- [14] Z. Zhai, M. Wüschert, R.B. Licht, A.T. Bell, *Catalysis Today* 261 (2016) 146-153.



**CHAPTER IV.**  
**RESULTS AND**  
**DISCUSSION (Paper 1)**



# CHAPTER IV. RESULTS AND DISCUSSION: CATALYTIC BEHAVIOUR OF MESOPOROUS METAL PHOSPHATES IN THE GAS-PHASE GLYCEROL TRANSFORMATION

<b>Abstract.....</b>	<b>142</b>
<b>Highlights.....</b>	<b>143</b>
Keywords.....	143
<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>144</b>
<b>IV.2. Experimental .....</b>	<b>147</b>
IV.2.1. Catalyst preparation .....	147
IV.2.2. Characterization of catalysts.....	149
IV.2.3. Glycerol transformation.....	150
<b>IV.3. Results and Discussion .....</b>	<b>151</b>
IV.3.1. Characterization of the solids .....	151
IV.3.2. Glycerol transformation.....	156
IV.3.2.1. Products of reaction .....	156
IV.3.2.2. Influence of the reaction parameters.....	158
IV.3.2.3. Catalytic behaviour of all the phosphates studied .....	160
IV.3.2.4. Activation parameters for the acrolein formation .....	166
IV.3.2.5. Possible reactions involved in the glycerol transformation .....	168



**IV.4. Conclusions .....171**

**Acknowledgements .....172**

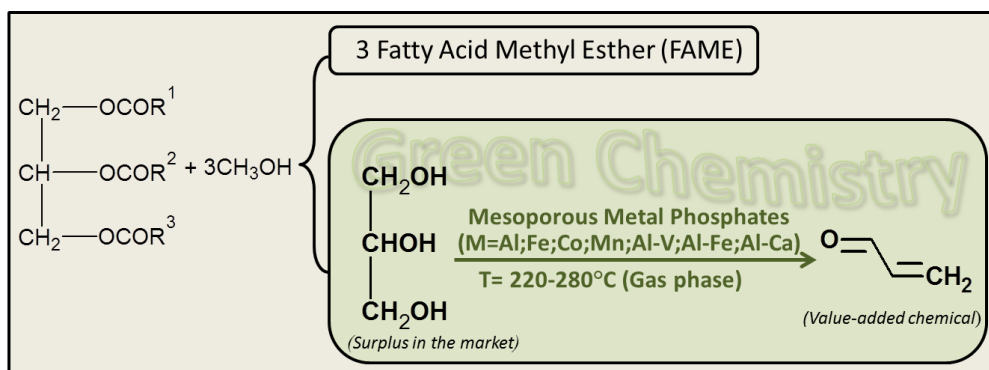
**References .....173**

## PAPER 1

# Catalytic Behaviour of Mesoporous Metal Phosphates in the Gas-phase Glycerol Transformation

S. Lopez-Pedrajas\*, R. Estevez, R. Navarro, D. Luna, F.M.Bautista\*\*

*Departamento Química Orgánica, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario, CeiA3. Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba, Spain, e-mail: \*q52lopes@uco.es, \*\*fmbautista@uco.es*



All correspondence concerning this manuscript should be addressed to:

Dña. Susana López Pedrajas

Prof. Dra. Felipa M<sup>a</sup> Bautista

Departamento Química Orgánica

Departamento Química Orgánica

Universidad de Córdoba

Universidad de Córdoba

Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14014-Córdoba, España

Fax: (+34)957212066

e-mail: [q52lopes@uco.es](mailto:q52lopes@uco.es)

[fmbautista@uco.es](mailto:fmbautista@uco.es)

**Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 421 (2016) 92–101**

## Abstract

The catalytic behaviour of mesoporous simple (M= Al, Fe, Co, Mn) and binary (Al/M; M=Fe,V,Ca; molar ratio Al/Fe=50; Al/V=2; Al/Ca=1) metal phosphates, synthesized by an economical gelation method, in the gas-phase glycerol reaction at temperatures between 220°C and 280°C, has been investigated. The morphology, textural properties and the acidity by pyridine TPD, of the phosphates were also determined. The activity of the phosphates in the formation of the main reaction product (acrolein) depended not only on their acidity (mainly acid sites of weak-medium strength) but also on the redox sites and morphology exhibited. Thus, the aluminum-vanadium phosphate showed the highest value of yield to acrolein, 62% (equivalent to a productivity of  $0.88 \frac{g_{ACR}}{g_{cat} \cdot h}$ ) at 280°C, whereas the amorphous FePO<sub>4</sub> and AlPO<sub>4</sub> were appreciably more active than the rest of the simple phosphates, exhibiting a high crystalline character. The apparent activation energy values obtained for the acrolein formation ranged between 18 and 91 kJ/mol. Based on the identified products in this study, some possible reactions involved in the glycerol transformation have been suggested.

## Highlights

- ✓ Acidity, redox sites and morphology of metal phosphates are determinant in acrolein formation
- ✓ Amorphous Fe and Al phosphates were more active than those with a high crystalline character (Co, Mn, Cu)
- ✓ Fe and V promote the activity of  $\text{AlPO}_4$  in the acrolein formation, whereas Ca does not
- ✓ Al-V phosphate composed of partially-crystallized  $\text{AlPO}_4$  and  $\beta\text{-VOPO}_4$ , showed the highest activity

## Keywords

glycerol transformation; acrolein formation; acrolein formation activation energy; amorphous metal phosphate; amorphous aluminium phosphate; pyridine TPD

## IV.1. Introduction

Nowadays, the demand for energy is almost exclusively covered by basic fossil materials (crude oil, natural gas, coal), but sooner or later we are going to run out of these materials. Also, these non-renewable fossil resources have adverse environmental impacts, such as the formation of large amounts of CO<sub>2</sub> in the atmosphere and its negative influence on global warming (the greenhouse effect). Due to this situation, the use of renewable resources, such as biomass, as feedstock for the production of fuels and chemicals, has become an increasingly important focus in energy-related catalysis. Glycerol is one of these renewable resources that is mainly obtained as a sub-product during the biodiesel production. In fact, for every 1000 kg of biodiesel produced, 100 kg of glycerol are obtained.

The total biodiesel production in developing countries is estimated to increase to 14 billion litres by 2022[1], but the current application of glycerol remains practically invariable. Therefore, a drastic surplus of glycerol in the chemical markets is expected.

Glycerol is non-toxic, biodegradable and a potential starting material for numerous value-added chemicals which can be obtained from reactions such as dehydration, oxidation, etherification, esterification, reforming, etc, mainly, on heterogeneous catalysts [2-5]. These transformations would increase the utility of glycerol, resulting in a reduction in the cost of biodiesel production [2].

Acrolein is one of these value-added chemical molecules, which is employed as an important and versatile intermedium in the chemical industry, mainly, in the production of acrylic acid esters and DL-methionine.

Currently, acrolein is mainly produced by catalytic oxidation of propylene (petroleum derived) in the gas phase on a Bi/Mo-mixed oxide with

high values of conversion and selectivity. Therefore, the double dehydration of glycerol would offer a promising ecofriendly alternative to the current oil-dependent commercial process.

The dehydration of glycerol yielding acrolein as in the dehydration reaction of alcohols requires an acid catalyst. Thus, this reaction has been tested in homogeneous medium using acids such as sulfonic acid. Indeed, it has been studied in a heterogeneous medium, in both liquid and gas phases, with various solid acids such as phosphates, sulfates and oxides of metal; supported heteropolyacids and zeolites, in the absence or in the presence of oxygen, as has been reported in recent reviews [6, 7].

One of the most studied catalysts for the dehydration of glycerol in gas phase is the system  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ , whose activity in the production of acrolein depends on the content of  $\text{WO}_3$ . Thus, Dubois et al. [8] with a content of 9.3 wt% reported a yield to acrolein ( $Y_{\text{ACR}}$ ) of 73.5% at 300°C, whereas Chai et al. [9] obtained 65% at 315°C with a content of 15 wt%. Lauriol-Garbey et al. [10] after doping of the catalytic system with  $\text{SiO}_2$ , improved the selectivity to acrolein at 300°C from 70% to 78% at nearly total glycerol conversion, and also its stability. Zeolites and heteropolyacids have also been widely employed due to their strong Brönsted acid sites. The HZSM-5 is one of the most studied molecular sieves in this reaction [9, 11-13]. Thus, Kim et al. [11] achieved a  $Y_{\text{ACR}}$  of 48% on zeolite with  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=150$  ratio and Wang et al. [13] improved the  $Y_{\text{ACR}}$  from 36% to 54% by adding Al to this zeolite. Likewise, a better performance of the heteropolyacids was obtained by using modifiers, as reported by Alhanash [14], which exhibited a higher stability than the unmodified heteropolyacid, maintaining a high  $Y_{\text{ACR}}$  (76%), by doping with 0.5 wt% of Pd.

As far as the phosphates are concerned, Suprun et al. [15] prepared systems based on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{TiO}_2$  modified with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  by impregnation, which exhibited higher activity but less selectivity towards acrolein ( $Y_{\text{ACR}}=42\%$ ) than the microporous silicoaluminophosphates ( $Y_{\text{ACR}}=55\%$ ). By introducing different transition metal oxides (W, Mo, Cu, Fe, V, Cr, Ce) in the  $\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , a higher  $Y_{\text{ACR}}$  (65%) was attained [16]. Deleplanque et al. [17] obtained 92% of acrolein with a well-crystallised  $\text{FePO}_4$  prepared by hydrothermal synthesis. Likewise, Wang et al. [18] obtained  $Y_{\text{ACR}}$  of 66% with vanadium phosphate oxide, but in the presence of molecular oxygen, in order to reduce the deactivation of the catalyst. However, vanadium phosphorous oxides with different P/V ratios were deactivated even with the presence of air, as reported by Rajan et al. [19].

Despite the fact that this reaction has been extensively studied, discrepancies still exist about the type of acid sites (nature and strength) that catalyse this reaction. Some studies [9, 14] indicated a strong influence of the Brönsted acid sites in the production of acrolein, although a cooperation between the Brönsted and Lewis acid sites has also been reported [13]. Furthermore, the strength of the acid sites is a determining factor to be taken into account, given that the stronger sites, in particular, promote the coke formation and therefore causing a rapid deactivation of the catalysts. However, apart from the acid properties of the catalysts, other factors must be considered in order to explain the results found in the literature. Such factors are the external surface area [12, 15], the size of the pores [9, 12, 15], the structure [17] and the tolerance to water [11, 12, 20] among others.

On this basis and in the context of a research aimed at the revalorization of glycerol, we studied the production of acrolein in gas phase employing simple and binary metal phosphates based on aluminium phosphate, synthesized by a simple and economical sol-gel method. The morphology, porosity and the

acid properties of aluminium phosphate depend on the synthesis parameters (starting aluminium salt, gelling agent) [21, 22] and the presence of other metals [23-25]. The relationship between their acid properties and the catalytic behaviour of the phosphates in the dehydration of different alcohols has also been demonstrated [24-27]. Moreover, not only the acidity, but also the porosity were responsible for the highest activity of amorphous aluminum phosphates in comparison with commercial zeolites (H-ZSM-5 and HY) in the production of acrolein from glycerol but in liquid phase, as we have recently reported [28].

In the present paper, in addition to aluminium phosphate we have studied phosphates of Fe, Co, Mn and Cu, all of them with variable cation valency (redox sites) because our final objective is the transformation of glycerol in acrylic acid in one step. Furthermore, we have studied several binary Al/M (M=Fe, V, Ca) phosphates in order to know the influence of a second metal in the catalytic behaviour of aluminium phosphate in the glycerol transformation. As far as we known, binary phosphates such as those employed in this research, have not been investigated before for glycerol transformation. The morphology, textural properties and acidity by Temperature Programmed Desorption of pyridine (Py-TPD) of the phosphates were also evaluated.

## **IV.2. Experimental**

### **IV.2.1. Catalyst preparation**

The solids were prepared by a sol-gel method as previously reported [23, 25, 26]. Thus, the metal (Mn, Co, Al, Fe) phosphates were synthesized from aqueous solutions of chlorides ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99 wt%, Probus;  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99 wt%, Fluka) or nitrates ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99 wt%, Merck;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98 wt%, Probus) of the corresponding metal and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85



wt%, Panreac) by precipitation with aqueous ammonia (25 wt%, Panreac) and stirring at 0°C. The precipitation was allowed to stand at room temperature. The pH value at the precipitation ‘end point’ was between 6 and 7. After filtration the solid was washed with 2-propanol (99.5 wt%, Panreac), dried at 120°C for 24 h and calcined in air for 3 h. The metal phosphates are denoted by the corresponding theoretical formula and a number indicating the calcination temperature, generally 450°C. Copper pyrophosphate ( $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), a commercial solid, acquired from Probus, was employed after calcination at 450°C.

The binary phosphates of Al and M (M=Fe, Ca and V) following the same method as indicated for simple phosphates, were prepared from an aqueous solution of the appropriate amounts of  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and the corresponding salt,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99 wt%, Sigma-Aldrich) and vanadyl oxalate, respectively, and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . The vanadyl oxalate was prepared from  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (99 wt%, Aldrich) reduced with oxalic acid (99.5 wt%, Merck). The pH value at the precipitation ‘end point’ was 6.7 for Al-Fe [23]; 6.1 for Al-Ca [25] and 4 for Al-V [24] and the molar ratio  $\text{P}/\text{Al}+\text{M} = 1$ ; 0.8 and 0.7, respectively. After the filtration and drying processes, the solids were calcined in air at 450°C. These systems will be denoted as  $\text{AlMPO}(x)450$ , where  $x$  indicates the Al/M theoretical molar ratio and 450 the calcination temperature.

For comparative purposes, a system (1Fe/ $\text{AlPO}_4$ -450) obtained by impregnation of an aluminium phosphate calcined at 350°C with a solution of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in methanol, was also employed [23]. Its calcination temperature (450°C) and iron content (1wt%) were the same as those of the aforementioned co-precipitated system.

All the solids were screened at <0.149 mm to avoid internal diffusion limitations in the reactions.

## IV.2.2. Characterization of catalysts

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained using Ni-filtered Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Finely ground samples were scanned at a speed of 2°/min ( $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ) using a Siemens D-500 diffractometer (40 kV, 30 mA).

The textural properties were determined from the adsorption-desorption isotherms of nitrogen, at the temperature of liquid nitrogen (77 K), using a Micromeritics ASAP 2000 apparatus. Previously, the samples were degassed to 0.1 Pa. BET surface areas were determined applying equation at relative pressures in the range  $p/p_0=0.05-0.30$ , assuming a cross-sectional area of 0.162 nm<sup>2</sup> for the nitrogen molecule. The pore size distribution was calculated using the method of Barrett, Joyner and Halenda (BJH) assuming a cylindrical pore model.

The Py-TPD experiments were carried out in a versatile apparatus from PID Eng&Tech with a thermal conductivity detector (TCD) with helium as the carrier gas. Before the adsorption experiments were started, the catalyst (30 mg) was pretreated in situ from room temperature to 400°C (rate of 20°C/min). After the catalyst pretreatment, saturation of the sample with pyridine was carried out at 50°C during 30 min, thereafter, physisorbed pyridine was desorbed at 50°C during 60 min. Then, the measurements were performed in the range 50-450°C with a heating rate of 10°C/min to remove the chemisorbed pyridine.

The coke determination was carried out by Termogravimetric analyses (TGA) using a Setaram Setsys 12 thermobalance in the presence of static air with a 20 mg sample. The heating rate was 10°C/min (temperature range: 30-1000°C).

### IV.2.3. Glycerol transformation

The glycerol transformation was carried out in a continuous-flow fixed-bed reactor under atmospheric pressure, as previously described [23]. The reactor was made of stainless-steel tubing (7 mm internal diameter and 190 mm long), placed in a tubular electric furnace. The temperature was monitored by a thermocouple located in the catalyst bed. The analysis of the feed and reaction products was carried out on-line using a multicolumn gas chromatograph (GC) equipped with both flame ionization (FID) and thermal conductivity (TCD) detectors in parallel. The compounds were separated in a capillary column, DB-1 (100% methylpolysiloxane, 60 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m).

The catalyst (100 mg) was pretreated at the reaction temperature during 2 h in a N<sub>2</sub> flow (75 mL/min). A 36 wt% glycerol (99.5%, Sigma-Aldrich) aqueous solution was fed at 0.6 mL/h (0.69  $\mu$ mol/s of glycerol). In general, each catalytic test was conducted at least for 3 h at different temperatures (220°C, 250°C and 280°C). The reaction products were identified by chromatographic patterns and/or a gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS) (VARIAN CP 3800, QUADRUPOLE MS 1200) also equipped with a capillary column DB-1. A blank test showed the absence of homogeneous reactions and the reactor inactivity in the absence of a catalyst.

The glycerol conversion ( $X_{\text{Gly}}$ ) was calculated from  $X_{\text{Gly}} = (\text{mol}_{\text{Gly,in}} - \text{mol}_{\text{Gly,out}}) \cdot 100 / \text{mol}_{\text{Gly,in}}$ , whereas the selectivity ( $S_i$ ) and the yield ( $Y_i$ ) to product  $i$  were expressed as mol% on a C atom basis. Carbon balance (mol%) was calculated by summing up the amount of unreacted glycerol and the total quantities of identified products.

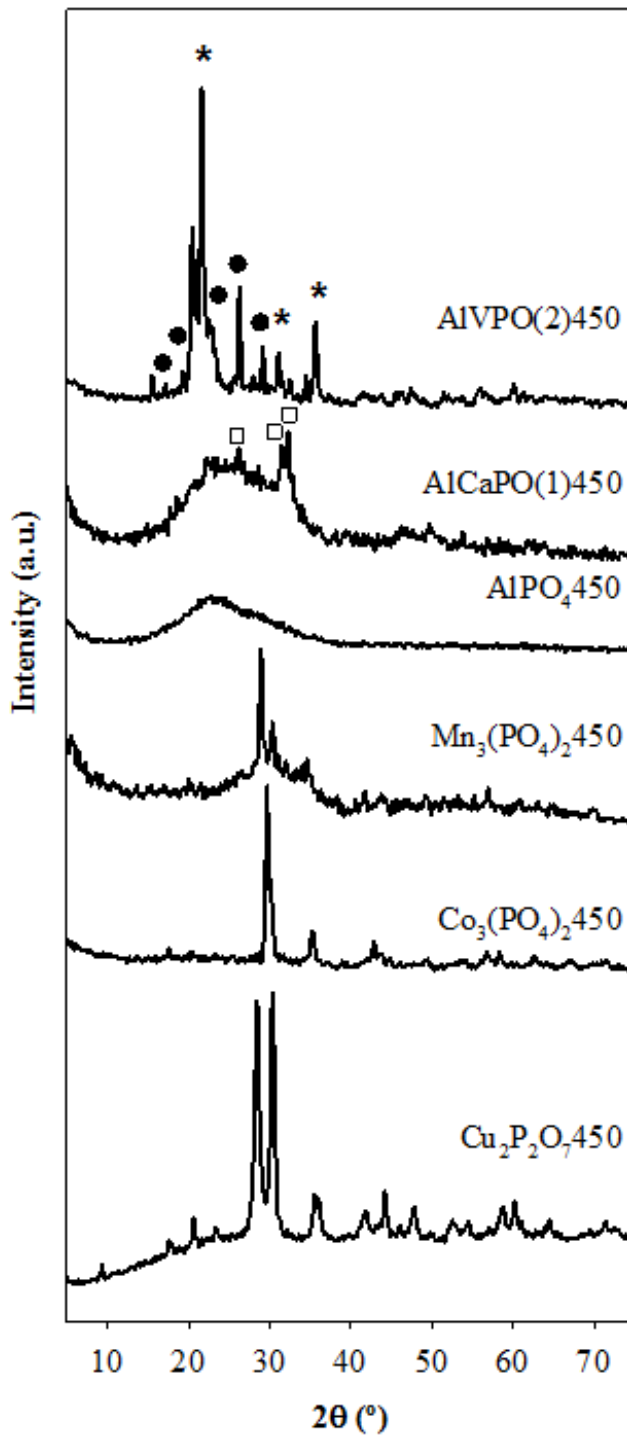
The values of acrolein formation rate ( $r_{ACR}$ ) were obtained from the equation:  $r_{ACR} = Y_{ACR} \cdot F_{Gly} / 100 \cdot w$ , where  $w$  is the catalyst weight (g), and  $F_{Gly}$  is the feed rate of glycerol (mol/s).

## IV.3. Results and Discussion

### IV.3.1. Characterization of the solids

Figure IV.1 shows the XRD pattern of the different solids. As can be seen, the  $AlPO_4$ 450 only showed a very broad hump in the range  $2\theta$  between  $15-40^\circ$ , a characteristic of the amorphous metal phosphates [21]. The  $AlPO_4$ 550 and the  $FePO_4$ 450 also exhibited an amorphous character with diffractograms similar to that of  $AlPO_4$ 450. On the contrary, the  $Co_3(PO_4)_2$ 450 and the  $Mn_3(PO_4)_2$ 450 showed certain crystalline character, with reflections attributed to monoclinic  $Mn_2P_2O_7$  (JCPDS 29-0891) and  $Co_2P_2O_7$  (JCPDS 34-1378), respectively. The commercial  $Cu_2P_2O_7$ 450 pattern was in accordance with its structure, a copper pyrophosphate (JCPDS 44-0182).

As far as the binary systems are concerned, the addition of a small amount of Fe to the precipitation medium of  $AlPO_4$  did not change the amorphous character of the aluminium phosphate [23], whereas the presence of V promoted its crystallization. Thus, the pattern of the  $AlVPO(2)$ 450 showed reflections attributed to aluminium phosphate, partially crystallized in  $\alpha$ -cristobalite form (JCPDS 11-500) and to a specific phase of vanadium as  $\beta$ - $VOPO_4$ , (JCPDS 27-948) [24]. In the case of  $AlCaPO(1)$ 450, the results were not so clear with a pattern exhibiting peaks assigned to  $CaP_2O_6$  (JCPDS 15-0231) and a broad hump in the same range as the amorphous  $AlPO_4$ 450.



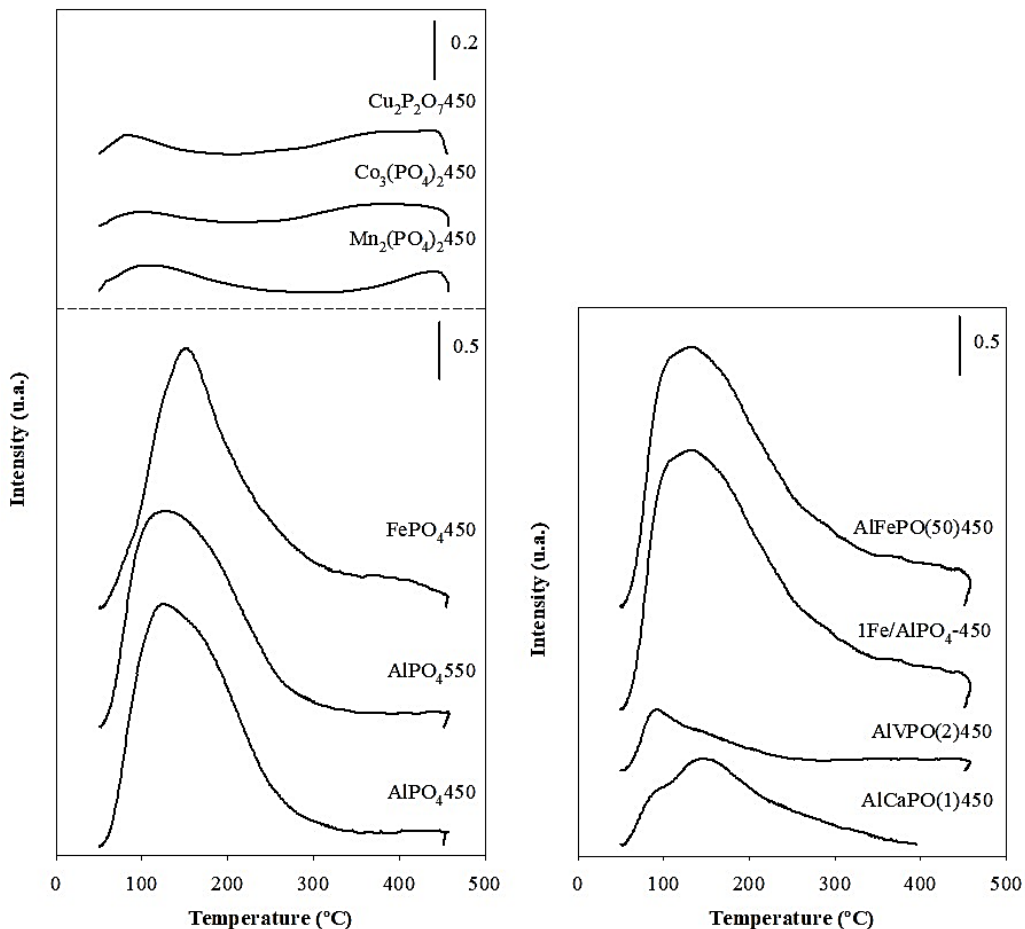
**Figure IV.1:** XRD patterns of all the solids studied (●  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub>; \*AlPO<sub>4</sub>,  $\alpha$ -cristobalite; □ CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>).

According to the textural analysis, the nitrogen isotherms obtained for all the catalysts studied were type IV of the Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT) classification, exhibiting H1 hysteresis loops that indicate mesoporous solids. Furthermore, t-plots (using Harkins-Jura correlation) from the adsorption branch of the isotherm, showed the absence of microporosity. The values of surface area,  $S_{\text{BET}}$ , of pore volume,  $V_{\text{p}}$ , and of mean pore diameter,  $d_{\text{p}}$ , obtained, as well as the pore size distributions are compiled in Table IV.1. These results showed that when the crystalline character of the solids increased, the  $S_{\text{BET}}$  and  $V_{\text{p}}$  values decreased and the  $d_{\text{p}}$  increased. Thus, the  $S_{\text{BET}}$  and  $V_{\text{p}}$  values of the  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 450,  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 450 and  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 450 were appreciably lower (and the  $d_{\text{p}}$  higher) than those of the  $\text{AlPO}_4$ , regardless of its calcination temperature, whereas this fact is less noticeable in the amorphous  $\text{FePO}_4$ 450. In fact, such crystalline solids exhibited a higher percentage of macropores ( $>500 \text{ \AA}$ ) than mesopores ( $500\text{-}20 \text{ \AA}$ ). Likewise, the binary systems containing V or Ca showed significant changes in their textural properties in comparison with  $\text{AlPO}_4$ , whereas those corresponding to binary phosphates containing Fe were hardly modified, Table IV.1.

The results from Py-TPD, Figure IV.2, indicated again the differences that exist between the crystalline phosphates and the amorphous ones. Thus,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 450,  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 450 and  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 450 adsorbed a very low amount of pyridine, Table IV.1, according to their almost plane Py-TPD profiles, whereas the profiles of the rest of the solids were similar, showing a maximum in intensity between  $100^\circ\text{C}$  and  $200^\circ\text{C}$ . Furthermore, with the exception of the  $\text{AlCaPO}(1)$ 450 profile, the other ones never reached the baseline.

**Table IV.1.** Textural properties and acidity measurements from Py-TPD on all the solids studied.

Catalyst	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{p}}$ ( $\text{mL}/\text{g}$ )	$d_{\text{p}}$ ( $\text{\AA}$ )	Pore size distribution (%)		Acidity		Strength of acid sites (%)		
				> 500 $\text{\AA}$	500-20 $\text{\AA}$	( $\mu\text{mol}/\text{g}$ )	( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	Weak (80-200°C)	Medium (200-300°C)	Strong (>300°C)
<b>Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>450</b>	16.8 ± 0.1	0.09	204	76	24	4	0.2	-	-	-
<b>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>450</b>	8.2 ± 0.1	0.06	290	57	43	4	0.5	-	-	-
<b>Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>450</b>	10.71 ± 0.08	0.06	220	60	40	4	0.4	-	-	-
<b>AlPO<sub>4</sub>450</b>	217.6 ± 0.8	0.96	177	11	88	144	0.7	72	20	8
<b>AlPO<sub>4</sub>550</b>	221 ± 1	0.96	174	11	88	138	0.6	71	21	8
<b>FePO<sub>4</sub>450</b>	55.8 ± 0.1	0.31	223	25	75	150	2.7	63	25	12
<b>AlFePO(50)450</b>	248 ± 1	1.04	168	17	82	200	0.8	60	25	15
<b>1Fe/AlPO<sub>4</sub>-450</b>	218.5 ± 0.7	0.99	181	8	91	167	0.8	64	23	13
<b>AlVPO(2)450</b>	23.3 ± 0.2	0.10	169	68	32	37	1.6	64	16	20
<b>AlCaPO(1)450</b>	52.6 ± 0.1	0.26	195	60	39	53	1.0	67	27	6



**Figure IV.2:** Pyridine-TPD profiles of all the solids studied.

The acid sites were classified on the basis of their strengths, according to the following criteria in the pyridine desorption temperatures: weak (80–200°C), medium (200–300°C) and strong (> 300°C). The results are also compiled in Table IV.1 In general, the solids with a higher  $S_{\text{BET}}$  presented a higher value of acidity. Thus, the crystalline simple phosphates exhibited a very low acidity (4  $\mu\text{mol/g}$ ). The  $\text{AlPO}_4$ , regardless of the calcination temperature, showed a value of acidity around 140  $\mu\text{mol/g}$  and a density of acid sites of 0.6–0.7  $\mu\text{mol/m}^2$ , the weak sites predominating (around 70%). These types of sites were also predominant in the  $\text{FePO}_4$ , although this phosphate exhibited a higher percentage of strong acid sites than the  $\text{AlPO}_4$ . Furthermore, it is noticeable that



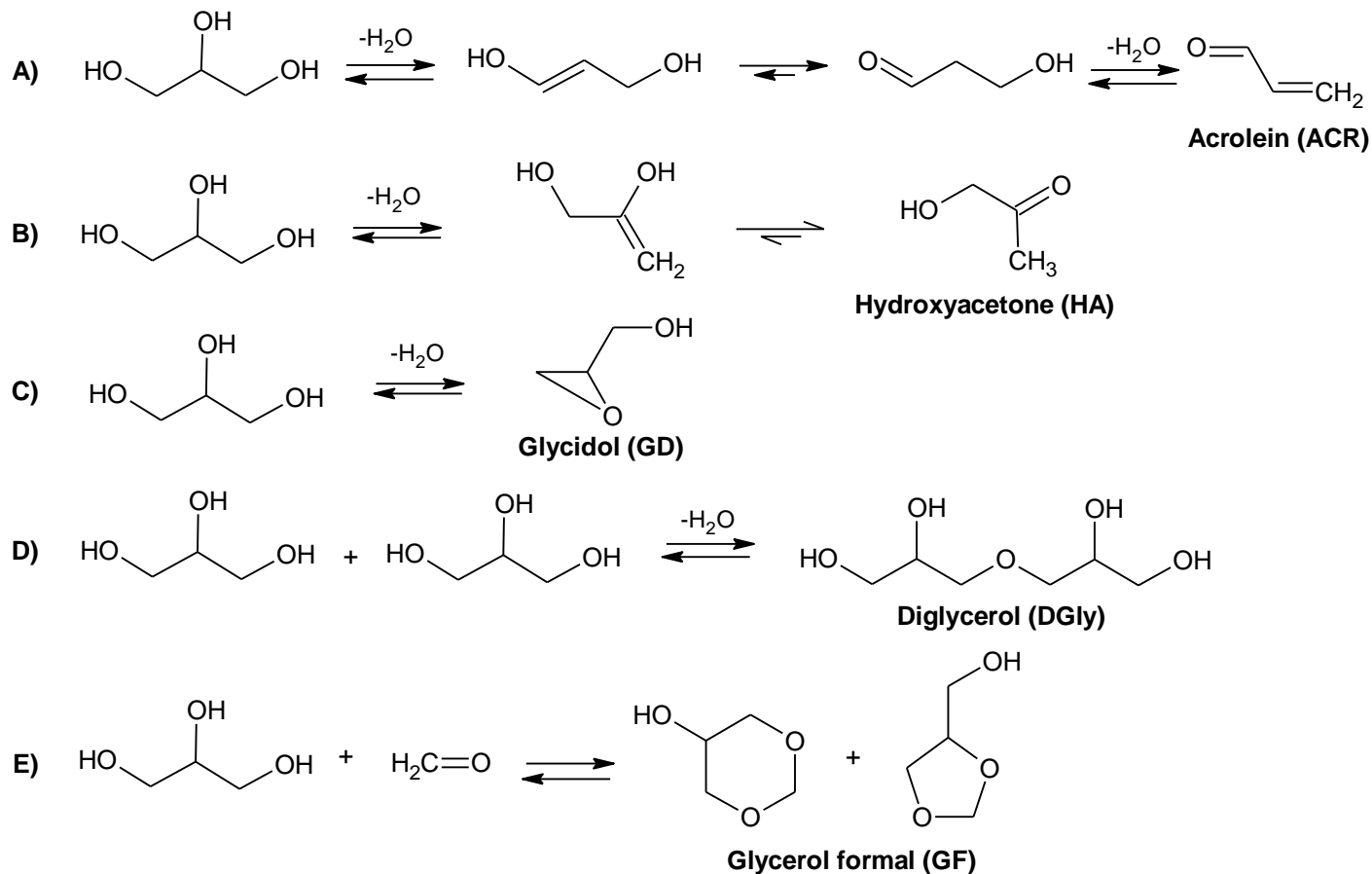
the  $\text{FePO}_4$  is the solid with the highest density of acid sites. Consequently, the density of acid sites of the Fe-Al phosphates was intermediate to that of the corresponding simple phosphates. Likewise, the other two binary phosphates showed a higher density of acid sites than  $\text{AlPO}_4$ , especially the V-Al phosphate that additionally showed the highest value of density of strong acid sites ( $0.32 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ). Therefore, the coordination of a metal exhibiting redox properties (Fe and V) with  $\text{PO}_4$  and/or  $\text{AlO}_4$  tetrahedral of aluminium phosphate generated new strong acid sites, which were not generated when the metal did not have redox properties such as Ca.

## **IV.3.2. Glycerol transformation**

### **IV.3.2.1. Products of reaction**

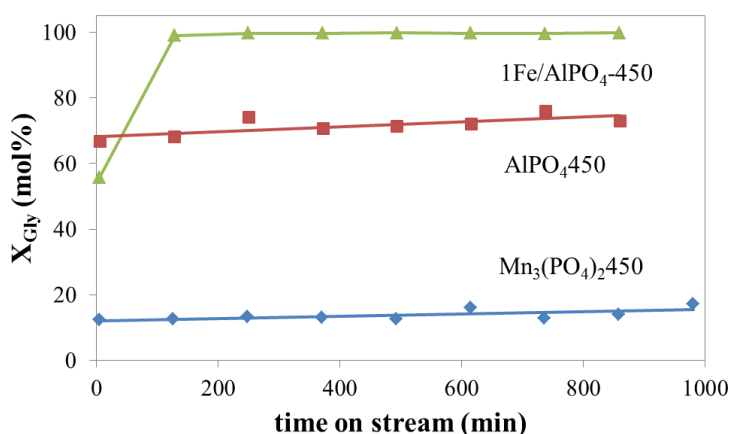
In addition to acrolein, which was the main product from glycerol on all the solids studied, other products were also obtained, as can be seen in Scheme IV.1. They were products of intramolecular glycerol dehydration; acrolein (ACR); hydroxyacetone (HA) and glycidol (GD) and of intermolecular dehydration, diglycerol (DGly). Products of glycerol acetalization with formaldehyde, glycerol formal (GF), which is a mixture of 1,3-dioxan-5-ol and 4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane. Products of degradation and/or oxidation of glycerol as hydroxyacetic acid or glycolic acid (GA) and its derivate, ethyl glycolate (EG), were also obtained. Additionally, it should be noted that in the condensed effluent at the end of some catalytic runs, formic acid was also identified by MS. However, it was not detected by TCD in any of the simple analyse. Likewise,  $\text{CO}_2$  and CO were not detected.

**Scheme IV.1.** Reaction products obtained in the glycerol transformation: A) Acrolein, B) Hydroxyacetone, C) Glycidol, D) Diglycerol, E) Glycerol formal



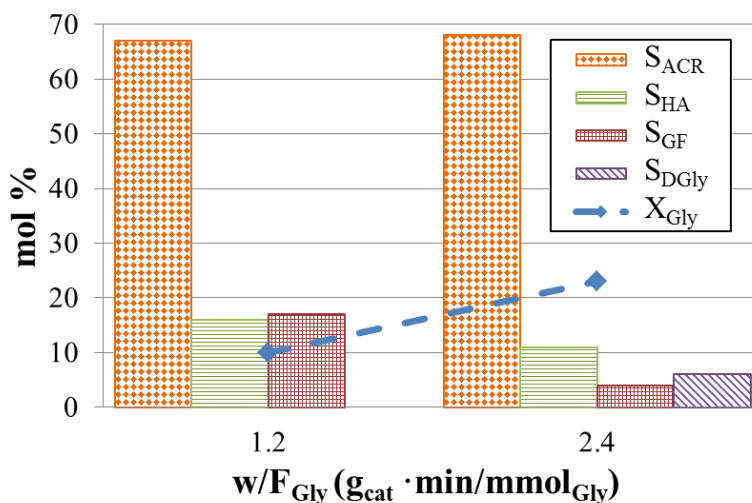
### IV.3.2.2. Influence of the reaction parameters

A general characteristic of all the catalysts studied was their high stability or resistance to deactivation in the glycerol transformation under the present experimental conditions. This property is very important, taking into account that the deactivation of the catalysts is one of the problems described for this reaction as indicated in the Introduction [11, 12, 14, 15, 19, 20, 29]. Thus, for all the catalysts, the steady state was reached at 2-3h of time on stream and the conversion values did not undergo changes after around 14 h of operation, as shown in Figure IV.3 for  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2/450$ ,  $\text{AlPO}_4/450$  and  $1\text{Fe}/\text{AlPO}_4/450$ . Furthermore, it is worth mentioning that the most active catalysts showed the highest differences between the values of conversion at the beginning of the reaction (i.e. at 6 min on stream) and in the steady state, as happened for  $1\text{Fe}/\text{AlPO}_4/450$  in Figure IV.3. This fact could be explained due to the coke formation that would take place preferably at the beginning of the reaction and would be accentuated as the reaction temperature rises [28]. Thus, after the catalytic test, such catalysts became slightly black and the thermogravimetric analysis confirmed the formation of coke (<6 wt%).

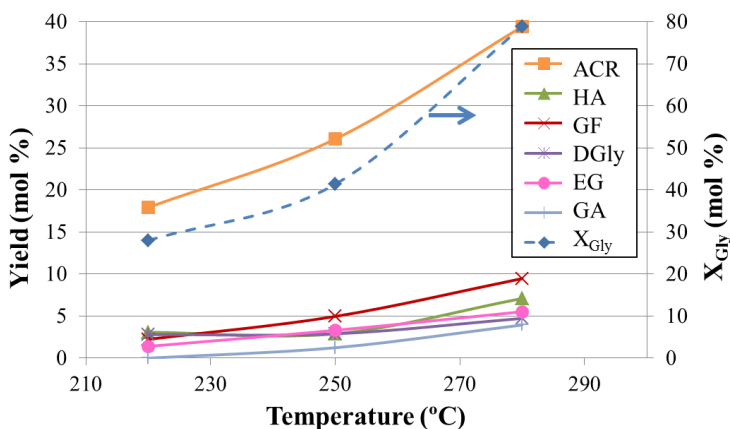


**Figure IV.3:** Conversion of glycerol as a function of time on stream. (36 wt% glycerol;  $F_{\text{Gly}} = 0.69 \mu\text{mol/s}$ ;  $F_{\text{N}_2} = 75\text{mL/min}$ ;  $w = 0.1\text{g}$ ;  $T = 280^\circ\text{C}$ ).

The influence of contact time ( $w/F_{\text{Gly}}$ ) and reaction temperature on the glycerol conversion and selectivity (or yield) to reaction products, has also been studied. The effect of the contact time on the catalytic activity was examined by changing the weight of the catalyst, as can be seen in Figure IV.4. When the contact time was double the conversion increased from 10% to 23%, the selectivity to acrolein remained constant and the selectivity to the main by-products, hydroxyacetone and glycerol formal, decreased at the expense of the diglycerol formation. Hence, an increase in the weight of the catalyst especially favoured the formation of acrolein, whose formation was also favoured by the temperature as well as the formation of all the by-products, Figure IV.5. The same tendency has been reported by the formation of acrolein and of hydroxyacetone, which is the main by-product described [11, 14-16, 30, 31].



**Figure IV.4:** Values of glycerol conversion and selectivity to products at different contact times over AlCaPO(1)450 obtained in the steady state. (36 wt% glycerol;  $F_{\text{Gly}} = 0.69 \mu\text{mol/s}$ ;  $F_{\text{N}_2} = 75\text{mL/min}$ ;  $T = 280^\circ\text{C}$ ).



**Figure IV.5:** Values of glycerol conversion and yield to reaction products as a function of reaction temperature in the steady state. Catalyst:  $\text{AlFePO}(50)450$ . (36 wt% glycerol;  $F_{\text{Gly}} = 0.69 \mu\text{mol/s}$ ;  $F_{\text{N}_2} = 75\text{mL/min}$ ;  $w = 0.1\text{g}$ ).

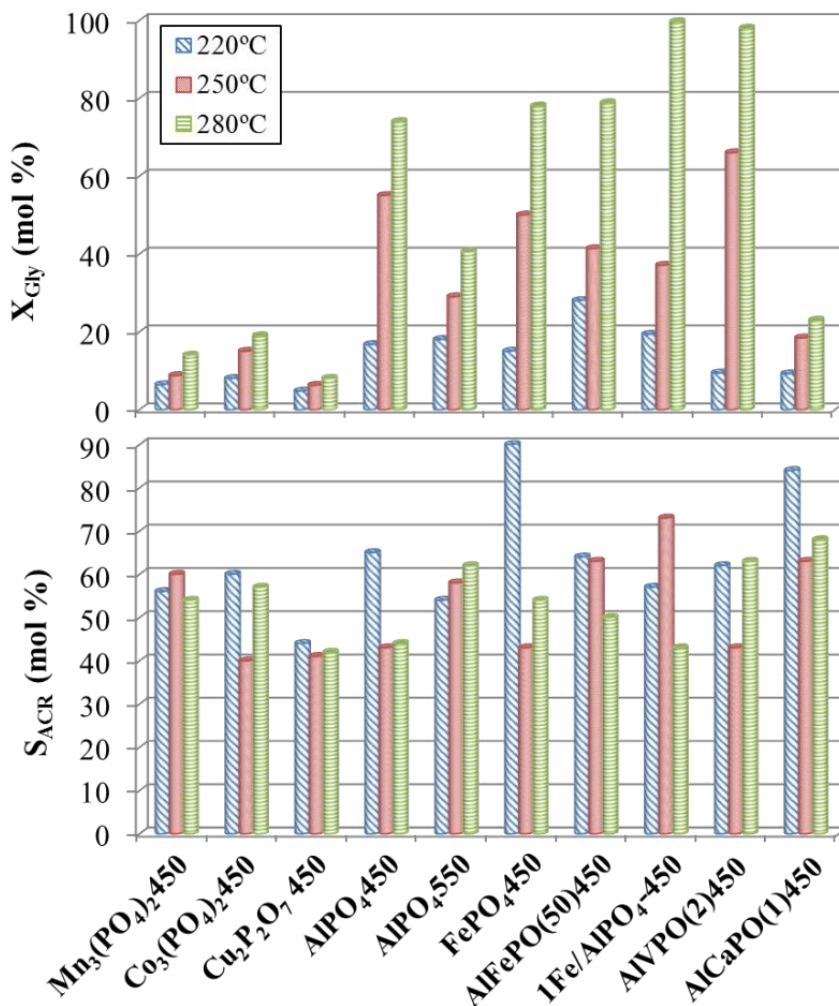
#### IV.3.2.3. Catalytic behaviour of all the phosphates studied

The values of glycerol conversion and selectivity to acrolein obtained with all the catalysts at the three studied reaction temperatures are shown in Figure IV.6. As expected, the conversion values of the Al and Fe simple phosphates were appreciably higher than those of Mn, Co and Cu phosphates, especially at temperatures superior to 220°C. Thus, values of 74% and 78% were attained at 280°C with  $\text{AlPO}_4450$  and  $\text{FePO}_4450$ , respectively, whereas a 19% value was obtained with  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2450$ , which was higher than those corresponding to Mn and Cu phosphates.

However, the highest values of conversion, practically 100%, were obtained at the same temperature with the binary Al-V phosphate and the 1Fe/ $\text{AlPO}_4$ -450 supported system. Conversely, the presence of Ca did not promote the activity of  $\text{AlPO}_4$ , the Al-Ca phosphate showing a maximum conversion value of only 23%. Nevertheless, this was one of the phosphates exhibiting a high value of acrolein selectivity at the three studied temperatures (around 80% at 220°C), as can be seen in Figure IV.6.

In general, an increase in the conversion value (which increased when the temperature increased) resulted in a decrease in the acrolein selectivity value, especially with the more active phosphates. Thus, for instance the acrolein selectivity decreased from 90% (at 220°C) to 54% (at 280°C) on FePO<sub>4</sub>. These results agree with those obtained by Kongpatpanich et al. [32], and disagree with those reported by Kim [11] and Carriço [20], who observed an increase in the selectivity values when the temperature increased.

However, in all the cases the yield to acrolein is favoured by the temperature in clear accordance with the results in Figure IV.5. At 280°C the capacity of the solids to produce acrolein followed this order: AlVPO(2)450 > 1Fe/AlPO<sub>4</sub>-450 > FePO<sub>4</sub>450 > AlFePO(50)450 > AlPO<sub>4</sub>450 > AlPO<sub>4</sub>550 > AlCaPO(1)450 > Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>450 > Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>450 > Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>450. In fact, a yield of 62% was achieved with AlVPO(2)450, that is comparable to those reported employing phosphates as catalysts. Thus, Suprun et al. [16] obtained 65% on WO<sub>x</sub>-PO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 265°C and Wang et al. [18] 66% of acrolein on VPO at 300°C, but in the presence of oxygen, whereas Deleplanque et al. [17] attained a significantly higher Y<sub>ACR</sub> (92.1%) at 280°C with a well-crystallised iron phosphate prepared by hydrothermal synthesis. However, the acrolein productivity ( $\frac{g_{ACR}}{g_{cat}\cdot h}$ ) attained with this catalyst was inferior to that obtained with AlVPO(2)450, as can be seen in Table IV.2, in which the highest values of acrolein productivity obtained in the present study are shown, along with others reported in the literature for several phosphates. The productivity obtained here ( $0.46 \frac{g_{ACR}}{g_{cat}\cdot h}$ ) with AlPO<sub>4</sub>450 was appreciably superior (almost seven times) to that which we previously reported in liquid phase ( $0.07 \frac{g_{ACR}}{g_{cat}\cdot h}$ ) [28]. In fact, in this previous research the highest productivity was attained on AlPO<sub>4</sub> but calcined at 650°C (Table IV.2).



**Figure IV.6:** Values of glycerol conversion and selectivity to acrolein as a function of reaction temperature in the steady state on all the catalysts. (Experimental conditions as in Figure IV.5).

With regard to the secondary products, their formation also depended on the catalyst, as can be seen in Figure IV.7, in which the values of selectivity to by-products obtained at 280°C are collected. Thus, the catalysts with the highest capacity to produce acrolein, in addition to generating coke at the beginning of the reaction, also generated some compounds in the steady state, which were not detected and whose yields were calculated from the carbon-balance. Such

compounds are denoted by “others” in Figure IV.7 and should be responsible for some obstruction of the reaction system lines during the experiments, despite such lines being at a temperature of 200°C. For FePO<sub>4</sub>; 1Fe/AlPO<sub>4</sub> and AlVPO, catalysts the selectivity values to these compounds were superior to the rest of the by-products, attaining a value of around 40% for 1Fe/AlPO<sub>4</sub>. In this sense, appreciable amounts of unidentified compounds, which could be the result of the polymerization of the glycerol or of some products of the reaction, have been reported regardless of the type of catalyst (oxides, phosphates or zeolites) [9, 11, 12, 15]. As can also be seen in Figure IV.7, the main by-product (around 20%) obtained with the Al phosphates and with the less active phosphates (Cu and Mn) were hydroxyacetone and the dimer of the glycerol, respectively. The values of selectivity to the rest of by-products hardly attained 10%, with the exception of glycolic acid, which attained a value of 23% with AlPO<sub>4</sub>450.

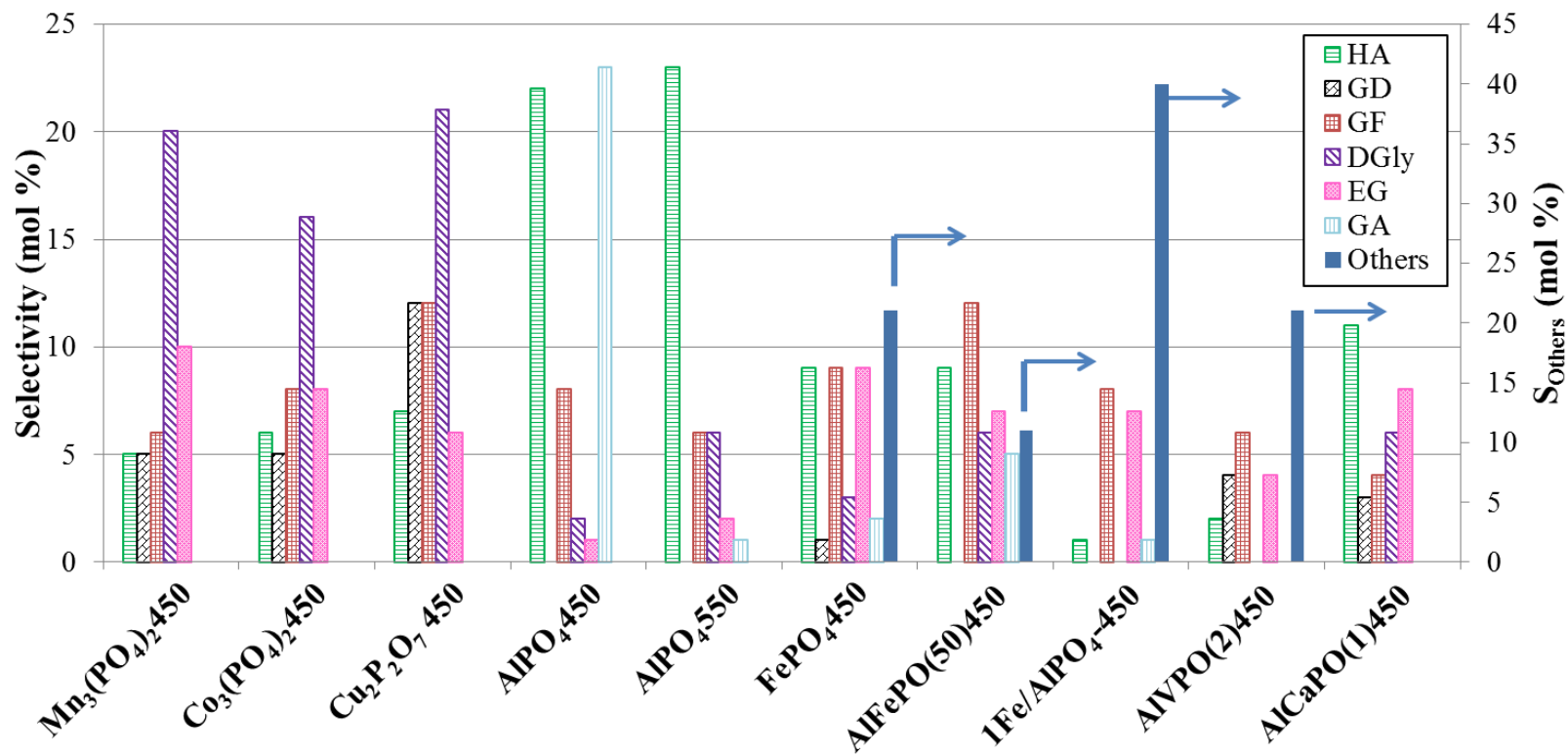
**Table IV.2.** Values of acrolein productivity obtained on the most active solids here investigated and on several phosphates reported in the literature.

Catalyst	Temperature (°C)	Acrolein productivity (g <sub>acr</sub> /g <sub>cat</sub> ·h)		Reference
<b>AlPO<sub>4</sub>450</b>	280	0.46		This manuscript
<b>AlPO<sub>4</sub>450</b> <b>AlPO<sub>4</sub>650</b>	270 (liquid phase)	0.07	0.17	[28]
<b>PO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	280	0.04		[15]
<b>1Fe/AlPO<sub>4</sub>-450</b>	280	0.61		This manuscript
<b>Fe<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>y</sub></b>	280	0.13		[17]
<b>AlVPO(2)450</b>	280	0.88		This manuscript
<b>VPO</b>	280	0.17		[31]
<b>VOHPO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O</b>	300 (with O <sub>2</sub> )	0.20		[18]
<b>VPO (P/V =2)</b>	300 (with O <sub>2</sub> )	0.20		[19]
<b>20wt% VPO/ZrP</b>	300	0.18		[29]
<b>WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PO<sub>4</sub></b>	265	0.10 <sup>a</sup>		[16]
<b>Meso-LaCuCrAlPO</b>	340	7.54 <sup>b</sup>		[30]

<sup>a</sup>assuming that w= 0.2 g, as in a previous publication by Suprun et al. [15]

<sup>b</sup>assuming that the reagent was pure glycerol.





**Figure IV.7:** Values of yield to reaction products at 280°C in the steady state on all the catalysts. (Experimental conditions as in Figure IV.5).

**Table IV.3.** Values of acrolein formation rate ( $r_{ACR}$ ) obtained in the steady state on all the catalysts and temperatures studied, at the same experimental conditions as in Figure IV.5, as well as the corresponding activation parameters ( $E_a$  and  $\ln A$ ).

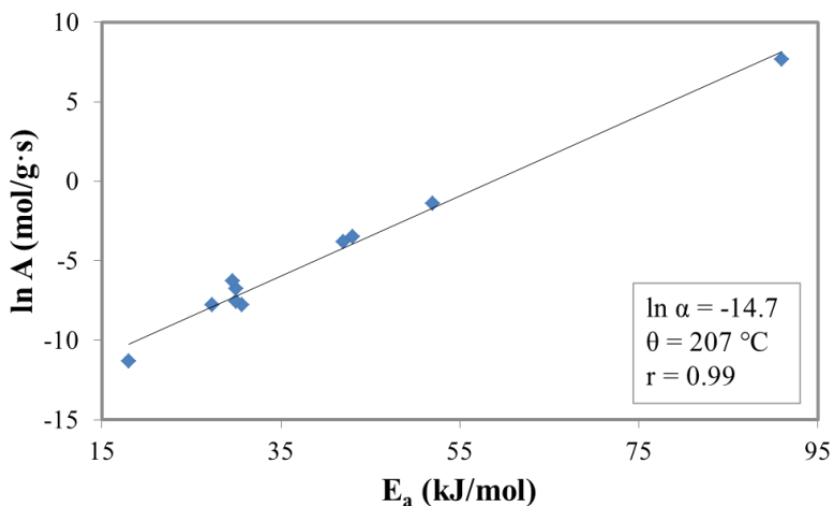
Catalysts	Temperature (°C)	$r_{ACR}$ ( $\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$ )	$E_a$ (kJ/mol)	$\ln A$ (mol/g·s)	$r^a$	Significance (%)
<b>Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>450</b>	220	0.25	31	-7.77	0.999	96
	250	0.36				
	280	0.52				
<b>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>450</b>	220	0.33	30	-7.55	0.959	82
	250	0.42				
	280	0.75				
<b>Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>4</sub>450</b>	220	0.14	18	-11.34	0.992	92
	250	0.18				
	280	0.23				
<b>AlPO<sub>4</sub>450</b>	220	0.75	42	-3.84	0.979	87
	250	1.64				
	280	2.26				
<b>AlPO<sub>4</sub>550</b>	220	0.67	30	-6.75	0.999	98
	250	1.17				
	280	1.74				
<b>FePO<sub>4</sub>450</b>	220	0.94	43	-3.49	0.991	91
	250	1.45				
	280	2.92				
<b>AlFePO(50)450</b>	220	1.24	30	-6.35	0.999	96
	250	1.81				
	280	2.73				
<b>1Fe/AlPO<sub>4</sub>-450</b>	220	0.76	52	-1.40	0.988	90
	250	1.88				
	280	2.97				
<b>AlVPO(2)450</b>	220	0.40	91	7.66	0.991	91
	250	1.97				
	280	4.28				
<b>AlCaPO(1)450</b>	220	0.54	27	-7.77	1	98
	250	0.80				
	280	1.08				

<sup>a</sup>regression coefficients

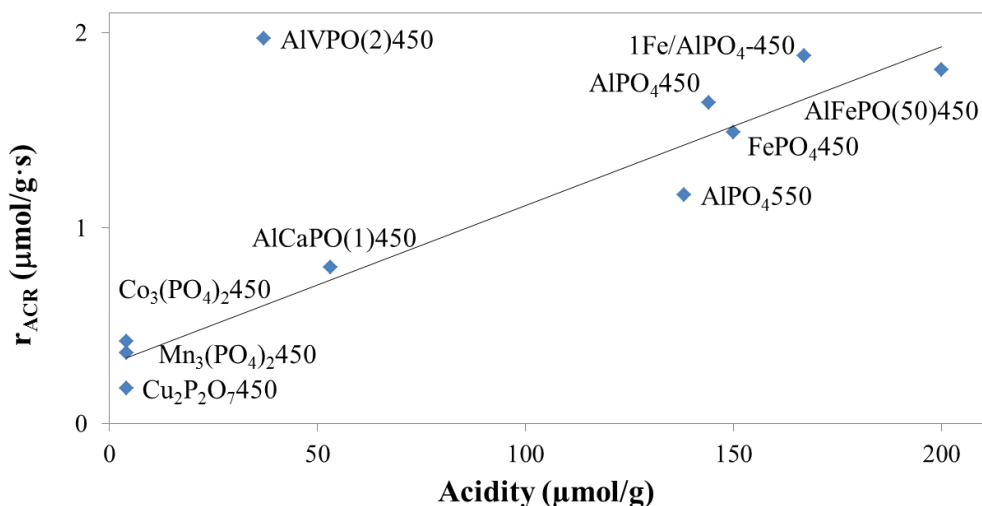
#### IV.3.2.4. Activation parameters for the acrolein formation

The study of the rate of acrolein formation in the steady state at the three temperatures allows us to calculate the activation parameters ( $E_a$  and  $\ln A$ ) from the Arrhenius equation for all the solids studied, whose values are shown in Table IV.3. Despite a low number of data, a straight line, with values of correlation coefficients ( $r$ ) over 0.99 and significance levels higher than 91%, was obtained for the majority of the solids. The values of apparent  $E_a$ , ranging between 18 and 91 kJ/mol, were, in general, smaller than the scarce values reported in the literature and that have been obtained based on computational methods on homogeneous [33] and heterogeneous [32] catalysts. Furthermore, the relationship found between  $\ln A$  and  $E_a$ , Figure IV.8, according to the equation,  $\ln A = \ln \alpha + E_a/\theta R$ , where  $\theta$  is the isokinetic temperature at which identical values of reaction rate,  $\alpha$ , are obtained, implies the existence of a “compensation effect” or “isokinetic relationship” [24]. This compensation effect would indicate a common interaction mechanism for glycerol dehydration to acrolein for all the solids studied. In this sense, at the three reaction temperatures, a relationship between the capacity of the solids to produce acrolein and the number of acid sites exhibited exists, as can be seen in Figure IV.9. In this Figure, the values of the rate of acrolein formation obtained at 250°C in the steady state, shown in Table IV.3, against the acidity values in Table IV.1, are displayed. As a general tendency, the solids exhibiting a higher number of acid sites also showed higher values of acrolein formation rate, which is in accordance with that reported by several authors [16, 19, 20]. Therefore, the formation of acrolein on the catalysts here studied, would take place with the participation mainly of weak-medium acid sites, which are predominant according to the results of pyridine TPD. Such sites would be Lewis and Bronsted acids given that the pyridine is adsorbed on both types of acid sites. Furthermore, previous studies based on the analysis by DRIFT

spectroscopy of desorbed pyridine in a temperature range between 50°C and 300°C, indicated that the  $\text{AlPO}_4$  possesses both type of acid sites, the Lewis ( $\text{Al}^{3+}$ ) being dominant over the Bronsted (P-OH) and also the strongest [26, 28].



**Figure IV.8:** Compensation effect between the activation parameters ( $\ln A$  and  $E_a$ ) collected in Table IV.2.



**Figure IV.9:** Influence of acidity of the catalysts (Table IV.1) on the rate of acrolein formation obtained at 250°C (Table IV.3).

However, the behaviour of the AlVPO(2)450 catalyst is noticeable, showing a superior capacity than expected to produce acrolein at temperatures above 220°C, taking into account the acidity exhibited (Table IV.1). Therefore, we should assume that a higher number of acid sites, in addition to those evaluated by the pyridine TPD experiments, exist on this catalyst at temperatures superior than 220°C. Such sites would be acid sites associated with the vanadyl group ( $V^{5+}=O$ ) of the  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> phase, which also exhibits an oxidising character. In fact, a similar system to AlVPO(2)450, in which the  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> phase predominated over the AlPO<sub>4</sub> phase (molar ratio Al/V= 0.3), as well as an almost pure  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub>, were not able to retain pyridine, as we previously reported [24]. However, both solids presented activity in the 2-propanol dehydration, but at temperatures superior than AlVPO(2)450, their dehydration activity also being notably inferior. Moreover, the formation of new acid sites (V-OH) by addition of a water molecule (from aqueous glycerol feed or from the dehydration reaction) to a vanadyl group should not be ruled out. In fact, the presence of water in the feed brings about changes in the equilibrium between Lewis and Bronsted acid sites, favouring the formation of Bronsted sites [26].

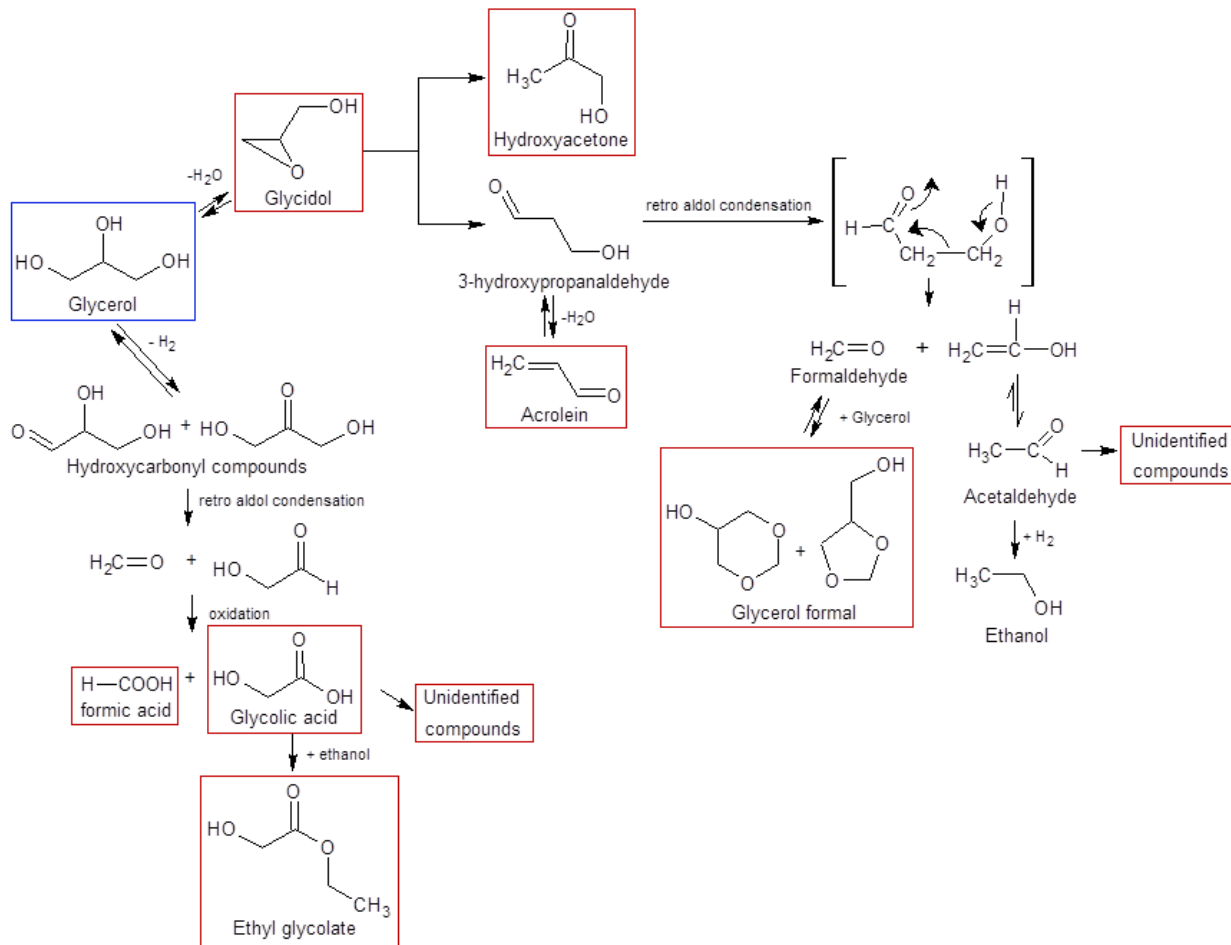
On the other hand, the highest capacity of the binary systems containing V and Fe to also generate coke and unidentified compounds would be related to the highest percentage of strong acid sites that were exhibited, consequence of the interaction between the vanadium or iron species and those of aluminium, as aforementioned.

#### **IV.3.2.5. Possible reactions involved in the glycerol transformation**

Based on the identified products in this study, the reactions involved in the glycerol transformation would be those shown in the Scheme IV.2. The

initial dehydration glycerol would give the glycidol epoxide, whose opening gives hydroxyacetone and mainly 3-hydroxypropanaldehyde because a secondary carbocation is implicated. This unstable aldehyde easily undergoes a dehydration forming the stable  $\alpha$ - $\beta$ -unsaturated aldehyde, propenaldehyde or acrolein. The 3-hydroxypropanaldehyde can also experiment other reactions, as a retro aldol condensation giving formaldehyde and acetaldehyde [9, 33, 34], although these compounds were not detected. However, the presence of acetaldehyde is generally reported not only in the glycerol transformation but also in that of hydroxyacetone [15, 17, 18, 35]. In addition to dehydration reactions, the glycerol can also undergo dehydrogenation reactions giving 2,3-dihydroxypropanaldehyde and 1,3-dihydroxypropanone, the formation of aldehyde being more probable due to the existence of two primary hydroxyl groups. These hydroxycarbonyl compounds would also decompose by a retro aldol condensation to glycolic aldehyde and formaldehyde, that could be oxidized to their respective acids, as have been detected in our study. In this sense, the formation of glycolic acid has been reported but carrying out the glycerol reaction in the presence of oxygen [36]. The formaldehyde formation as well as that of acetaldehyde in the present study could be demonstrated by the presence of compounds generated from subsequent reactions. Thus, in addition to formic acid the formaldehyde gave rise to cyclic acetals by reacting with glycerol, whereas acetaldehyde by hydrogenation produced ethanol, which reacts with glycolic acid to give ethyl glycolate. In fact, the highest values of yield to both reaction products, glycerol formal and ethyl glycolate, were attained with the solids exhibiting the highest yields to acrolein. Furthermore, we suggest that glycolic acid and acetaldehyde could also undergo a polymerization, explaining the low percentage or the absence of these compounds in the catalysts, in which the percentage of “others” compounds was more relevant, Figure IV.7, given that in these compounds could be included the polymerization products.

**Scheme IV.2.** Possible reactions involved in the glycerol transformation. The detected products are shown by rectangles.



## IV.4. Conclusions

In the present experimental conditions (0.6 mL/min of 36 wt% glycerol aqueous solution; 100 mg of catalyst and reaction temperatures of 220°C, 250°C and 280°C), the main product in the transformation of glycerol was acrolein with all the phosphates studied. Other products such as hydroxyacetone, glycidol, glycerol formal, glycolic acid, diglycerol and ethyl glycolate were also detected.

The catalysts presented good stability, they did not suffer deactivation after more than 14 h of reaction. The amorphous FePO<sub>4</sub> and AlPO<sub>4</sub> exhibited a higher yield to acrolein than the other simple phosphates, which possess a high crystalline character. However, the modification of aluminium phosphate with Fe (by co-precipitation or impregnation) and V, even in small quantities, gave rise to more active and selective catalysts to produce acrolein, whereas the presence of Ca did not promote its activity. Thus, the aluminum-vanadium phosphate (molar ratio Al/V=2) showed the highest value of yield to acrolein, 62% (equivalent to a productivity of  $0.88 \frac{g_{ACR}}{g_{cat} \cdot h}$ ) at 280°C, which was similar to those values reported in literature. It is worth mentioning that, in the gas-phase the acrolein productivity was appreciably superior than in liquid phase.

A common interaction mechanism for glycerol dehydration to acrolein for all the solids studied could be considered, due to the existence of a linear relationship between the values of ln A and E<sub>a</sub> (ranging between 18 and 91 kJ/mol). Such a mechanism would imply the participation mainly of the acid sites, specifically acid sites (POH; Al<sup>3+</sup>) of weak-medium strength that were predominant, although the participation of acid sites with redox properties (like V<sup>5+=O</sup>) may also be taken into account, especially at temperatures higher than 220°C. Indeed, the strong acid sites favoured secondary reactions of glycerol as



well as acrolein and other dehydration products, giving coke mainly at the beginning of the reaction, and unidentified compounds in the steady state. The binary phosphates with V and Fe also exhibiting the highest percentage and density of strong acid sites, promoted those reactions.

Based on the identified products in this study, some possible reactions involved in the glycerol transformation have been suggested. Thus, the dehydration reactions giving 3-hydroxypropanaldehyde (acrolein precursor) and hydroxyacetone, would start with the formation of glycidol epoxide.

## **Acknowledgements**

Subsidies granted by the Ministerio de Educación y Ciencia and FEDER funds (Project CTQ2010-18126, ENE2011-27017) and Junta de Andalucía and FEDER funds (P11-TEP-7723) are gratefully acknowledged. S. Lopez-Pedrajas is indebted to the Ministerio de Educación, Ciencia y Deporte for a FPU fellowship.

## References

- [1] OECD-FAO Agricultural Outlook 2013-2022.
- [2] Z. Gholami, A.Z. Abdullah, K.-T. Lee, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 39 (2014) 327-341.
- [3] C.H. Zhou, H. Zhao, D.S. Tong, L.M. Wu, W.H. Yu, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 55 (2013) 369-453.
- [4] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Edit.* 46 (2007) 4434-4440.
- [5] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
- [6] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, H. Hezaveh, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 40 (2014) 28-59.
- [7] B. Katryniok, S. Paul, F. Dumeignil, *ACS Catal.* 3 (2013) 1819-1834.
- [8] J.L. Dubois, C. Duquenne, W.H. Hoelderich, J. Kervennal, to Arkema, FR2882053 (2005).
- [9] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, *Green Chem.* 9 (2007) 1130-1136.
- [10] P. Lauriol-Garbey, S. Loidant, V. Bellière-Baca, P. Rey, J.-M.M. Millet, *Catal. Commun.* 16 (2011) 170-174.
- [11] Y.T. Kim, K.-D. Jung, E.D. Park, *Micropor. Mesopor. Mat.* 131 (2010) 28-36.
- [12] Y.T. Kim, K.-D. Jung, E.D. Park, *Appl. Catal. A-Gen.* 393 (2011) 275-287.
- [13] Z. Wang, L. Wang, Y. Jiang, M. Hunger, J. Huang, *ACS Catal.* 4 (2014) 1144-1147.
- [14] A. Alhanash, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A-Gen.* 378 (2010) 11-18.
- [15] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 309 (2009) 71-78.

- [16] W. Suprun, M. Lutecki, H. Papp, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 134-139.
- [17] J. Deleplanque, J.-L. Dubois, J.-F. Devaux, W. Ueda, *Catal. Today* 157 (2010) 351-358.
- [18] F. Wang, J.-L. Dubois, W. Ueda, *J. Catal.* 268 (2009) 260-267.
- [19] N.P. Rajan, G.S. Rao, B. Putrakumar, K.V. Chary, *RSC Adv.* 4 (2014) 53419-53428.
- [20] C.S. Carriço, F.T. Cruz, M.B. Santos, H.O. Pastore, H.M.C. Andrade, A.J.S. Mascarenhas, *Micropor. Mesopor. Mat.* 181 (2013) 74-82.
- [21] J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, *J. Catal.* 111 (1988) 106-119.
- [22] J.M. Campelo, J.M. Marinas, S. Mendioroz, J.A. Pajares, *J. Catal.* 101 (1986) 484-495.
- [23] R. Navarro, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista, *Appl. Catal. A-Gen.* 474 (2014) 272-279.
- [24] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, M.T. Siles, *Catal. Today* 78 (2003) 269-280.
- [25] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros, A.A. Romero, *Appl. Catal. A-Gen.* 243 (2003) 93-107.
- [26] F.M. Bautista, B. Delmon, *Appl. Catal. A-Gen.* 130 (1995) 47-65.
- [27] J.M. Campelo, A. Garcia, J.F. Herencia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *J. Catal.* 151 (1995) 307-314.
- [28] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista, *Chem. Eng. J.* 282 (2015) 179-186.
- [29] N.P. Rajan, G.S. Rao, V. Pavankumar, K.V. Chary, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 81-92.
- [30] S.Y. Liu, C.J. Zhou, Q. Liu, G.C. Liu, C.J. Huang, Z.S. Chao, *ChemSusChem* 1 (2008) 575-578.
- [31] J.L. Dubois, to Arkema, WO2010046227 (2010).

- [32] K. Kongpatpanich, T. Nanok, B. Boekfa, M. Probst, J. Limtrakul, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 6462-6470.
- [33] M.R. Nimlos, S.J. Blanksby, X. Qian, M.E. Himmel, D.K. Johnson, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 6145-6156.
- [34] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1349-1353.
- [35] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, *J. Catal.* 257 (2008) 163-171.
- [36] B. Katryniok, H. Kimura, E. Skrzyńska, J.-S. Girardon, P. Fongarland, M. Capron, R. Ducoulombier, N. Mimura, S. Paul, F. Dumeignil, *Green Chem.* 13 (2011) 1960-1979.



**CHAPTER V.**  
**RESULTS AND**  
**DISCUSSION (Paper 2)**



# CHAPTER V. RESULTS AND DISCUSSION: INSIGHT INTO THE GAS-PHASE GLYCEROL DEHYDRATION ON TRANSITION METAL MODIFIED ALUMINIUM PHOSPHATES AND ZEOLITES

<b>Abstract.....</b>	<b>182</b>
<b>Keywords: .....</b>	<b>182</b>
<b>V.1. Introduction .....</b>	<b>183</b>
<b>V.2. Experimental.....</b>	<b>185</b>
V.2.1 Catalyst preparation.....	185
V.2.2. Characterization of catalysts .....	186
V.2.3. Catalytic test.....	189
<b>V.3. Results and Discussion.....</b>	<b>191</b>
V.3.1. Structural and textural characterization of the solids .....	191
V.3.2. Acid and base properties.....	197
V.3.3. Glycerol transformation.....	203
V.3.3.1. Catalyst activity as a function of time on stream.....	205
V.3.3.2. Catalyst selectivity as a function of time on stream .....	209
V.3.3.3. Nature of coke.....	213
<b>V.4. Conclusions .....</b>	<b>216</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>217</b>
<b>References .....</b>	<b>218</b>
<b>Supplementary information .....</b>	<b>221</b>



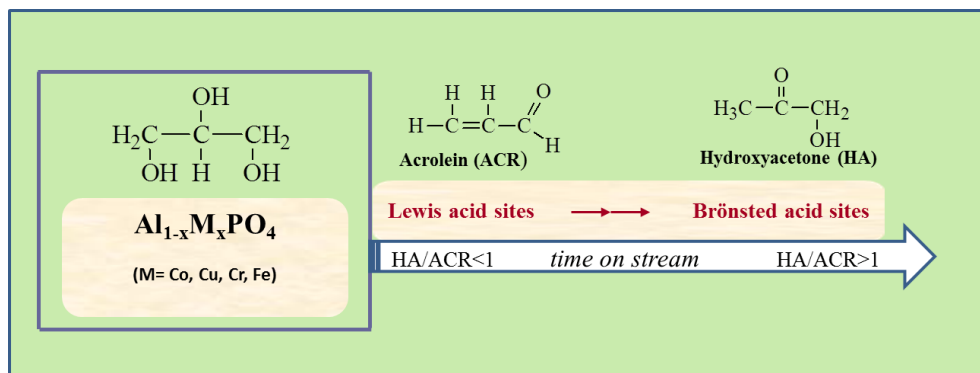


## PAPER 2

# Insight into the Gas-phase Glycerol Dehydration on Transition Metal Modified Aluminium Phosphates and Zeolites

S. Lopez-Pedrajas\*, R. Estevez, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F. M. Bautista\*\*

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario, CeiA3. Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba, Spain, e-mail: \*q52lopes@uco.es, \*\*fmbautista@uco.es*



All correspondence concerning this manuscript should be addressed to:

Dña. Susana López Pedrajas

Prof. Dra. Felipa M<sup>a</sup> Bautista

Departamento Química Orgánica

Departamento Química Orgánica

Universidad de Córdoba

Universidad de Córdoba

Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14014-Córdoba, España

Fax: (+34)957212066

e-mail: [q52lopes@uco.es](mailto:q52lopes@uco.es)

[fmbautista@uco.es](mailto:fmbautista@uco.es)

**Journal of Chemical Technology and Biotechnology (2017) DOI:  
10.1002/jctb.5286**

## Abstract

**Background:** The production of biodiesel has notably increased in recent years, with glycerol as the main by-product, an important raw material in the production of value-added products. Those obtained by dehydration are especially important.

**Results:** Gas phase dehydration of glycerol has been tested on mesoporous  $\text{AlPO}_4$  and modified  $\text{AlPO}_4$ , with a small amount (1wt%) of a transition metal (Co, Cu, Cr, Fe), calcined at 450°C and 650°C, and compared with some commercial zeolites (HZSM and HY). All the catalysts were active in the reaction, the phosphates showing better catalytic behaviour than the zeolites. The main products of the reaction were acrolein and hydroxyacetone.

**Conclusions:** The positive effect of metal on the catalytic behaviour of  $\text{AlPO}_4$  in the dehydration has been verified, attaining the maximum yield to acrolein (54%) on  $\text{AlCoPO}_4$  with 50 mg of catalyst and 280°C of reaction temperature. Furthermore, the phosphates did not suffer deactivation after 22h of reaction, whereas the zeolites suffered a strong loss of activity (around 70%) by the blockage of the micropores by coke. Moreover, the yield to acrolein decreased with time, while the yield to hydroxyacetone increased. An  $E_2$  mechanism for the acrolein formation and  $E_1$  for the hydroxyacetone formation have been proposed.

### Keywords:

glycerol, acrolein, hydroxyacetone, metal-aluminium phosphates, zeolites, deactivation.

## V.1. Introduction

In recent years, the production of biodiesel has notably increased. According to the FAO (Food and Agriculture Organization) this tendency is going to continue in the future, but at a slower rate than in the past [1]. Biodiesel production by transesterification of triglycerides generates glycerol (1,2,3-propanetriol) as the main by-product. This fact has led to a drastic surplus of glycerol in the chemical markets [2, 3]. The composition of the crude glycerol, obtained directly from biodiesel production, generally oscillates between 50-80% glycerol, 3-15% water, 5-15% salt, <1-20% methanol, 1-5% fatty acids and 1-5% non-glycerol organic material, by weight [3]. This crude glycerol has little value due to its impurities, thus employing it to produce value-added products would increase its value. Among these products, those obtained from glycerol dehydration, propen-2-al or acrolein (ACR) and hydroxyacetone (HA) or acetol, are especially important. ACR can be used as a raw material to produce DL-methionine and acrylic acid and its derivatives, whereas HA is an intermediate for the production of propanediols and can be used as a flavour in the food industry, as dyes, as additives in cosmetics and so on.

Glycerol dehydration reaction has been investigated mainly on heterogeneous catalysts, as has been indicated in recent reviews [4, 5]. Typically, the reaction is carried out in the temperature range of 250-350°C using aqueous glycerol as a feedstock, which is advantageous because glycerol is usually obtained mixed with water, as aforementioned. Furthermore, the reaction in gas phase generally occurs with better results than in liquid phase, as we have previously reported [6, 7].

The acidity of the catalyst plays an important role not only in its activity and selectivity in glycerol dehydration, but also in its stability or resistance to

deactivation. However, there is no agreement in the literature about the nature and strength of the acid sites implied in the formation of the main dehydration products. Thus, Chai et al. [8] based on the study of various solid catalysts with a wide range of acid-base properties reported that acrolein formation is enhanced by strong acid sites, mainly Brønsted acid sites, whereas the basic solids hardly showed any selectivity to acrolein. Likewise, some recent studies have proposed that the formation of acrolein takes place on Brønsted acid sites [9-12] and that of hydroxyacetone on Lewis acid sites [9, 12]. Foo et al. [10] have demonstrated the cooperative role of Brønsted and Lewis acid sites in the glycerol dehydration to hydroxyacetone over niobia catalysts, whereas, Wang et al. [13] indicated this cooperative effect but for the acrolein formation. Kinage et al. [14] on sodium-doped metal (Ce, Al, Ga, Zr) oxides even reported the participation of the basic sites in the formation of HA, proposing a complicated reaction scheme implicating three steps: glycerol dehydrogenation, dehydration of the obtained compound and rehydrogenation of this latter.

More agreement seems to exist about the participation of the very strong acid sites, mainly Brønsted sites, in the coke formation [6-8, 12, 15], which provokes catalyst deactivation, mainly by pore blocking. The microporous materials being more quickly and widely deactivated than those proving to be meso or macroporous [8, 16, 17].

On this basis, the aim of the present research is to verify the influence of the acid sites (nature and strength) and textural properties of the catalysts on its activity and stability in the formation of glycerol dehydration products in the gas phase, as we previously demonstrated in liquid phase [7]. Thus, we have studied materials such as a mesoporous aluminium phosphate ( $\text{AlPO}_4$ ) and different zeolites (HZSM and HY). Furthermore, we have also studied the influence of a second metal (Co, Cu, Cr, Fe) on the catalytic behaviour of aluminium phosphate. In previous work [6], we demonstrated the favourable

effect of a metal with redox properties, such as vanadium, on the activity in the acrolein formation of  $\text{AlPO}_4$ , whereas Ca did not have this effect.

The solids have been characterized by X-ray diffraction (XRD); Scanning Electron Microscopy (SEM);  $^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$  Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR) and Diffuse Reflectance Ultraviolet-Visible (DR-UV-Vis) spectroscopy. Their acid properties were determined from Temperature Programmed Desorption (TPD) and Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) of adsorbed pyridine. Furthermore, the test reaction of 2-propanol transformation in the absence of oxygen was also employed in evaluating the acid sites (responsible for dehydration to propene) and the basic/redox sites (responsible for propanone formation) of the solids.

A study on the formation and nature of coke over time on stream, has also been carried out. In this respect, an off-line analysis of the effluent from the reactor was carried out in order to avoid deposits of unidentified compounds, which were responsible for some obstruction of the reaction system lines, as previously reported [6].

## **V.2. Experimental**

### **V.2.1 Catalyst preparation**

Aluminum phosphate ( $\text{AlPO}_4$ ) was prepared by a sol-gel method previously reported [18-20]. It was synthesized from  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 wt%) by precipitation with aqueous ammonia under stirred at 0 °C. The precipitation was allowed to stand at room temperature and the pH value at the ‘end point’ was 6.7. After filtration the solid was washed with 2-propanol, dried

at 120°C for 24 h and calcined in air at 450°C for 3 h. The binary system of Co, Cu, Cr and Fe [18] were prepared from an aqueous solution with the appropriate amounts of  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , of the corresponding nitrate and of  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , in order to obtain a molar ratio  $\text{P}/\text{Al}+\text{M} = 1$  and equivalent to the theoretical molar ratio  $\text{Al}/\text{M} = 49, 52, 42$  and  $50$ , respectively. The metal percentage added in those systems was 1 wt%. They were calcined in air at 450 °C and 650 °C for 3 h. These systems will be denoted as AlMPOT, where T indicates the calcination temperature. For comparative purposes, another solid was prepared with Al and Co (Al-CoPOT) changing the order in which the metal salts and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  were added. Thus,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was dissolved in water,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  was then incorporated and finally,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , after stirring. From this point the procedure continued as has been previously described. All the solids were screened at  $<0.149$  mm to avoid internal diffusion limitations in the reactions.

Three commercial zeolites from Zeolyst [7] were used: two were ZSM-5 in the  $\text{NH}_4^+$  form with a different  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio (CBV 5524G and CBV 3024E), and the other was zeolite HY (CBV 600) [7]. The ZSM zeolites were converted into the H form after activation in the stream of dry air for 6 h at 600 °C. This same thermal treatment was employed for the HY(5.2) zeolite. These solids will be denoted as H-ZSM-5(50); H-ZSM-5(30) and HY(5.2), where the number in brackets indicates the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio.

## V.2.2. Characterization of catalysts

X-ray diffraction (XRD) patterns were performed on a diffractometer (Siemens D-5000), equipped with an automatic control system. A Ni-filtered, graphite monochromator, Cu  $\text{K}_\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) was used, operating at 35 kV and 20 mA. The samples were scanned  $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  at a speed of  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ .

Scanning Electron Microscopy (SEM) studies were carried out in a Jeol apparatus, model JSM 6300, equipped with an Oxford Instrument detector, model Link ISIS which allows the chemical analysis by energy dispersion of X-rays (EDX) of the studied solid surface. The measurements were repeated at least three times on different zones of the solid surface (experimental error  $\leq 7\%$ ).

Diffuse reflectance spectra in the UV-Vis region (200-800 nm) were collected at room temperature with a Variant Cary 1E UV-Vis spectrophotometer equipped with reflectance attachment using  $\text{BaCl}_2$  as reference.

$^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra were collected on a Bruker Avance 400WB spectrometer using a 4 mm Bruker double resonance MAS probe. All experiments were performed nominally at room temperature.  $^{27}\text{Al}$  and  $^{31}\text{P}$  MAS NMR were recorded at resonance frequencies,  $\nu_0$ , of 104.26 and 161.98 MHz and  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solutions were used as external standard, respectively. The data were processed by Fourier transformation, phase correction and baseline correction using the Dm2005test NMR data processing software.

The textural properties (BET surface area,  $S_{\text{BET}}$ , pore volume,  $V_p$ , and average pore diameter,  $d_p$ ) were obtained from  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms, at liquid nitrogen temperature (77 K), using a Micromeritics ASAP 2000 instrument. Before measurements, all samples were degassed to 0.1 Pa. The pore size distribution has been determined using the Barrett, Joyner and Halenda (BJH) method, assuming a cylindrical pore model. The surface area values were calculated by applying the BET equation at relative pressures in the range  $p/p_0=0.05-0.30$ , assuming a cross-sectional area of  $0.162 \text{ nm}^2$  for the nitrogen molecule.



Total acidity was measured by Temperature Programmed Desorption of Pyridine (Py-TPD), using an apparatus from PID Eng&Tech equipped with a TCD (thermal conductivity detector). Before starting the adsorption experiments, the catalyst (30 mg) was pre-treated in situ from room temperature to 400°C (rate of 20°C/min). After the catalyst pre-treatment, saturation of the sample with pyridine was carried out at 50°C for 30 min, thereafter, physisorbed pyridine was desorbed at 50°C for 60 min. Then, the measurements were performed in the range of 50-450°C, with a heating rate of 10°C/min to remove the chemisorbed pyridine. The exceptions were the zeolites, in which the maximum temperature in the pretreatment and in the measurements was 500°C and 550°C, respectively.

Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) spectra of adsorbed Pyridine were recorded on a FTIR instrument (Bomem MB-3000) equipped with an “environmental chamber” (Spectra Tech) placed in a diffuse reflectance attachment (Spectra Tech, Collector). A resolution of 8 cm<sup>-1</sup> was used with 256 scans averaged to obtain a spectrum from 4000 to 600 cm<sup>-1</sup>. The reference spectrum of the sample was recorded at 350°C. Pyridine (99.8% from Aldrich) adsorption was carried out at 120°C for a certain period of time (typically 1 h) allowing saturation of the catalyst surface. The samples were subsequently degassed in four steps of 1 h each at 50, 150, 200 and 300°C, respectively.

The 2-propanol conversion was carried out in a continuous-flow fixed bed micro-catalytic reactor (4 mm internal diameter and 90 mm long) at atmospheric pressure. The catalyst (20 mg, <0.149 nm) was pretreated by in situ heating under nitrogen (20 mL/min) for 30 min at 300 °C. The 2-propanol (99.5% from Panreac) was fed by means of a microfeeder at 0.6 mL/h (2.19 μmol/s) and the flow of nitrogen was 20 mL/min. The catalytic measurements were performed at 170, 190, 210 and 230 °C. The final values reported are the

average of six values obtained after the stationary state was attained (15 min). The reaction products (propene, propanone and diisopropyl ether), as well as the 2-propanol unconverted were analysed by Gas Chromatography (GC) with a flame ionization detector (FID), by using a capillary column (60 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m) DB-WAX (100%, polyethylene glycol). Under these conditions, no diffusional limitations exist. The estimated experimental error was <4%. The catalysts did not suffer deactivation.

Raman spectra were acquired with a Renishaw Raman instrument (inVia Raman Microscope) by excitation with green laser light (532 nm) and a grating of 1800 lines/mm. A total of 50 scans per spectrum were performed in order to improve the signal-to-noise ratio with an exposure time of 15 s.

Coke determination was carried out by Thermogravimetric analyses (TGA) using a Setaram Setsys 12 thermobalance in the presence of static air with a 20 mg sample. The heating rate was 10  $^{\circ}$ C/min (temperature range: 30-1000 $^{\circ}$ C).

### **V.2.3. Catalytic test**

Glycerol transformation was carried out in a continuous-flow fixed-bed microreactor (0.35 cm internal diameter and 9 cm long) under atmospheric pressure. Reaction products together with unconverted glycerol were collected in two consecutive ice traps and they were analysed without preliminary extraction or separation of water. The analysis was carried out by gas chromatography (GC) equipped with a flame ionization detector (FID) using a 100% poly(ethylene glycol) (25 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m) capillary column.

The catalyst (50 mg, <0.149 mm) was pretreated at the reaction temperature, 280 °C, during 2 h in a N<sub>2</sub> flow (50 cm<sup>3</sup>/min). A 36 wt% glycerol (99.5%, Sigma-Aldrich) aqueous solution was fed at 0.3 mL/h (1.27·10<sup>-3</sup> mol/h), which resulted in a contact time of 2.38 g<sub>cat</sub>·min/mmol. In general, each catalytic test was conducted for 22h. The products were identified through chromatographic patterns and/or GC-MS (VARIAN CP 3800, QUADRUPOLE MS 1200) equipped with a Supelcowax 10 (100% poly(ethylene glycol), 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) capillary column. A blank test showed the absence of homogeneous reactions and the inactivity of the reactor in the absence of a catalyst.

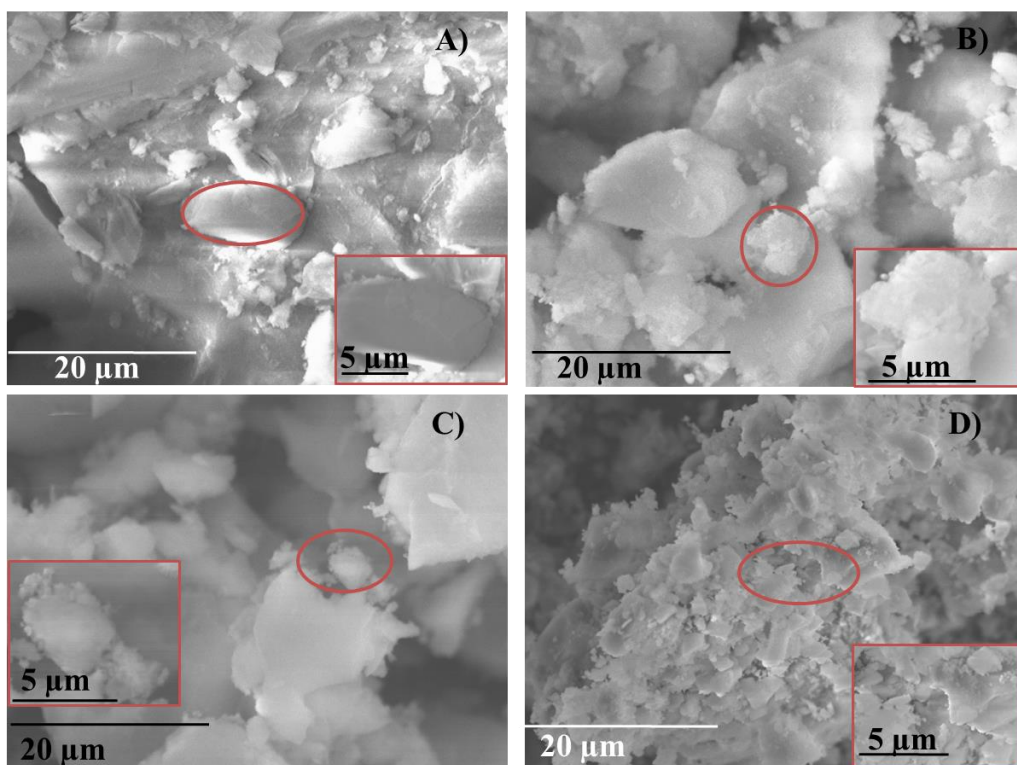
In order to avoid the polymerization of acrolein [21], hydroquinone was added (0.2wt%) to the aqueous solution of glycerol in the feed and also to the cold trap where the reaction products were collected. The hydroquinone also allowed the carbon balance to be estimated. The absence of hydroquinone reactivity has been verified by tests carried out, with or without this compound under reaction conditions.

The glycerol conversion ( $X_{Gly}$ ) was calculated from  $X_{Gly} = (\text{mol}_{Gly,in} - \text{mol}_{Gly,out}) \cdot 100 / \text{mol}_{Gly,in}$ , whereas the selectivity ( $S_i$ ) and the yield ( $Y_i$ ) to product i were expressed as mol% on a C atom basis.

## V.3. Results and Discussion

### V.3.1. Structural and textural characterization of the solids

The XRD patterns (not shown) of the phosphates showed only a very broad hump in the range  $2\theta$  between  $15$  and  $40^\circ$ , a characteristic of the amorphous metal phosphates, regardless of the metal added and the calcination temperature. However, the commercial zeolites showed a crystalline character [7]. Both H-ZSM zeolites exhibited a similar XRD pattern which corresponds with a MFI structure, whereas the HY(5.2) exhibited a Faujasite structure.



*Figure V.1: SEM micrographs: A)  $AlPO_450$ ; B)  $Al-CoPO_450$ ; C)  $AlCrPO_450$ ; D)  $Al-CoPO_650$ .*

The micrographs obtained by SEM (Figure V.1) confirmed the amorphous character of the solids also showing a very unhomogeneous distribution in morphology and particle sizes, independently of the presence of one or two metals on the solid, as well as the calcination temperature. With regard to the shape of the particles, both elongated and rounded particles were observed. In comparison to the theoretical composition [Al/M= 49 (Co), 42 (Cr) and 50 (Fe)], the modified aluminum phosphates showed a superficial enrichment of M according to the results obtained by EDX analysis, Table V.1. This fact was emphasized in the solids calcined at 650 °C, as well as in Al-CoPO in comparison with AlCoPO.

$^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the studied solids are collected in Figure V.2. For all the phosphates, the  $^{31}\text{P}$  NMR showed a single peak around, -25 ppm, typical of amorphous aluminium phosphates, which can be assigned to P atoms in tetrahedral coordination. Hence, the environments of phosphorus nuclei are mainly  $\text{P}(\text{OAl})_4$  [22, 23].

On the other hand, the  $^{27}\text{Al}$  NMR of the different phosphates showed a main resonance at approximately +38 ppm, which is typical of tetrahedral aluminum sharing oxygen atoms with four phosphorus tetrahedrals ( $\text{Al}(\text{OP})_4$ ). Other small resonances at +14 and -13 ppm are ascribed to Al species partially coordinated with hydroxyl groups in octa- and pentahedral coordination, respectively [22-24]. With the presence of a second metal in the  $\text{AlPO}_4$  a slight increase of both components was observed, especially in Al-CoPO450 and AlFePO450.

**Table V.1.** EDX superficial chemical composition and textural properties of the solids studied.

Catalyst	EDX		$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{p}}$ ( $\text{mL}/\text{g}$ )	$d_{\text{p}}$ ( $\text{\AA}$ )	Pore size distribution (%)		
	Al/M	P/(M+Al)				>500 $\text{\AA}$	500-20 $\text{\AA}$	<20 $\text{\AA}$
<b>AlPO<sub>4</sub>450</b>	-	1.08	199.1 ± 0.8 (137.6 ± 0.4)	0.82 (0.60)	165 (175)	12 (14)	87 (86)	- (-)
<b>AlCoPO450</b>	48	1.03	256.1 ± 0.8 (144.7 ± 0.5)	0.94 (0.43)	146 (120)	13 (22)	87 (78)	- (-)
<b>AlCoPO650</b>	43	1.04	225.5 ± 0.6	0.85	150	14	86	-
<b>Al-CoPO450</b>	42	1.07	262.3 ± 0.6	0.80	122	10	90	-
<b>Al-CoPO650</b>	33	1.25	243.8 ± 0.7	0.77	127	13	87	-
<b>AlCuPO450</b>	n.d. <sup>a</sup>	-	213.4 ± 0.7	0.82	154	5	95	-
<b>AlCuPO650</b>	n.d. <sup>a</sup>	-	201.6 ± 0.7	0.82	162	15	85	-
<b>AlCrPO450</b>	35	1.21	262.6 ± 0.7	0.82	125	9	91	-
<b>AlCrPO650</b>	34	1.22	247.8 ± 0.7	0.79	127	9	91	-
<b>AlFePO450</b>	33	0.88	248 ± 1 (200.1 ± 0.6)	1.04 (0.79)	168 (153)	17 (26)	82 (76)	-
<b>H-ZSM-5(50)</b>	-	-	425 <sup>b</sup>	0.27 (0.15) <sup>c</sup>	19.3	20	29	51
<b>H-ZSM-5(30)</b>	-	-	400 <sup>b</sup> (49.2 ± 0.6)	0.27 (0.12) <sup>c</sup> (0.26) (0)	22.6 (215)	23 (79)	35 (20)	42 (1)
<b>HY(5.2)</b>	-	-	660 <sup>b</sup> (32.4 ± 0.2)	0.36 (0.20) <sup>c</sup> (0.12) (0)	23.0 (149)	21 (60)	31 (39)	48 (1)

In brackets, used catalysts after 22 h.

<sup>a</sup> not determined<sup>b</sup> data from Zeolyst.<sup>c</sup> volume of micropores of the fresh catalysts obtained by the t-plot method.

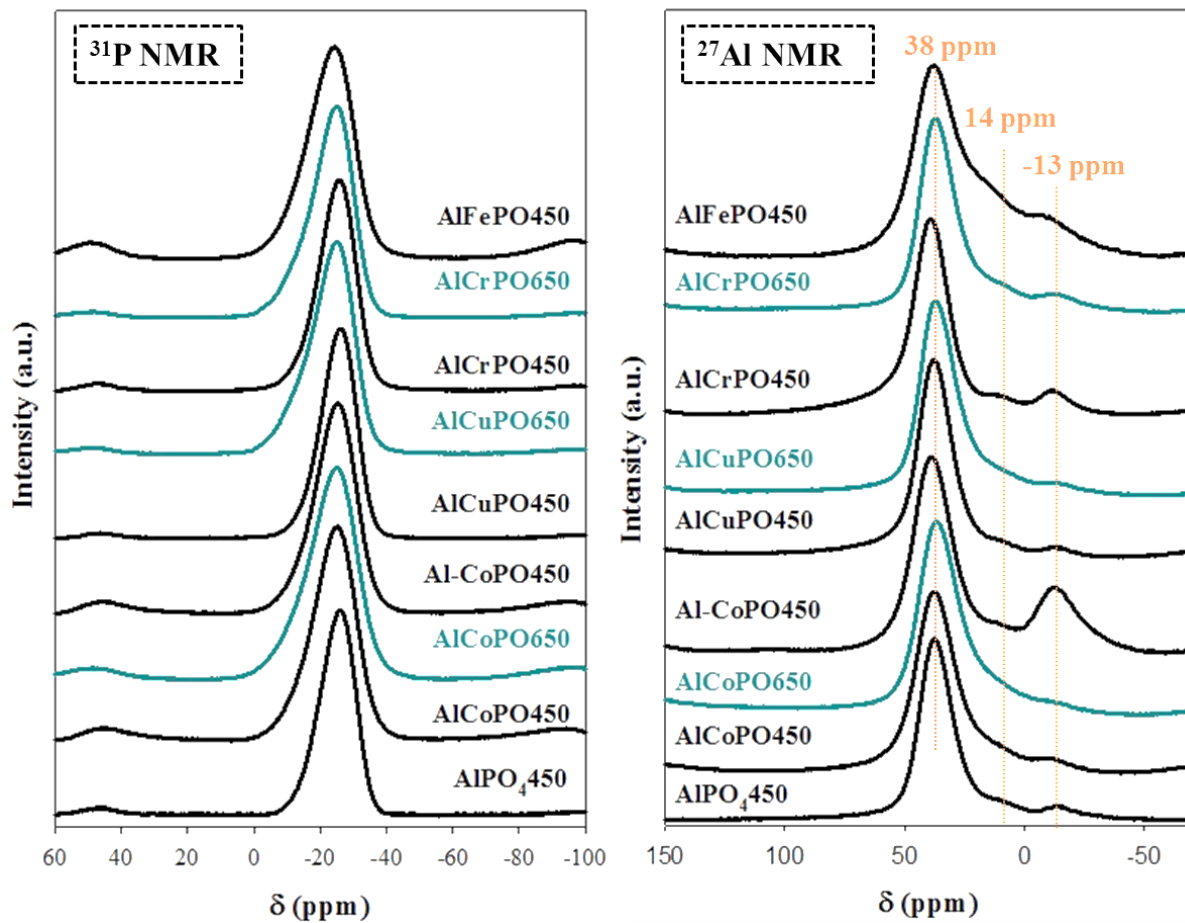
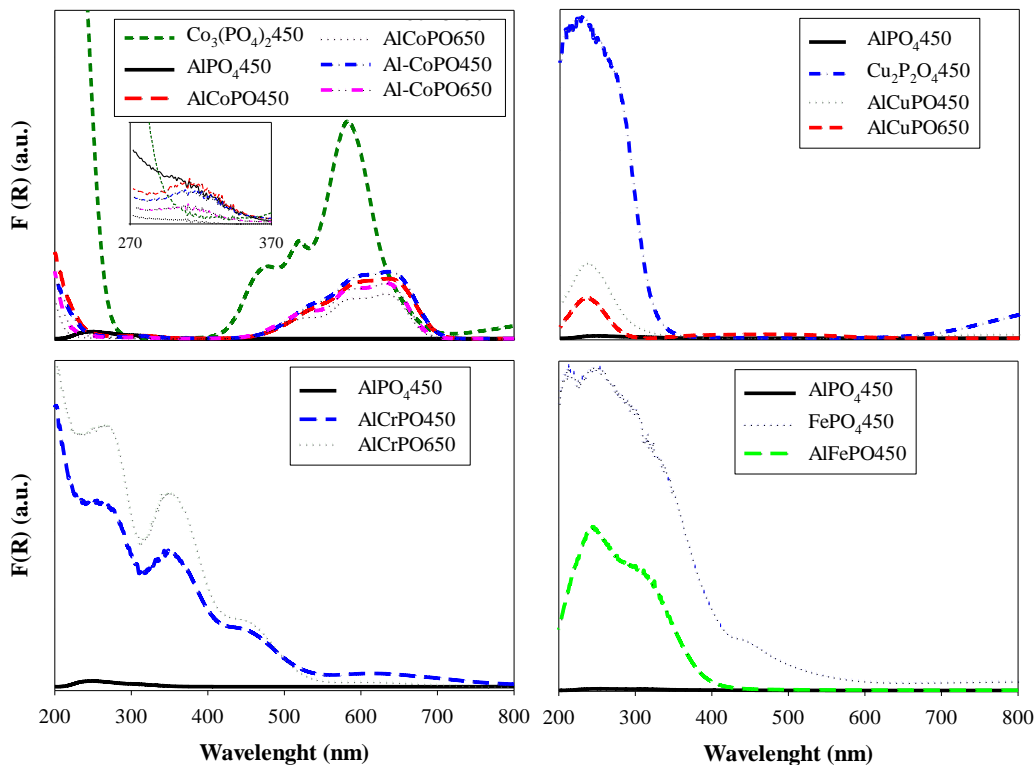


Figure V.2:  $^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra for the phosphates studied.

The UV-Vis spectra obtained for the solids studied and some reference compounds are shown in Figure V.3. Absorption of the  $\text{AlPO}_4$ 450 was insignificant in comparison with those of the modified phosphates, therefore we can assume that the absorptions of the modified phosphates are related to the charge transfer between transition metal and oxygen. The oxidation state of each metal was as expected in accordance with the synthesis of modified phosphates. Thus, the aluminium phosphates modified with Co, showed similar spectra with a broad asymmetric band between 530 and 700 nm, with three maxima of absorption that can be assigned to  $\text{Co}^{2+}$  in a tetrahedral environment [25]. The absorption at 473 nm in the cobalt phosphate spectrum is related with  $\text{Co}^{2+}$  in an octahedral coordination. The spectra presented another much weaker band at 313 nm, that would indicate the presence of some tetrahedral  $\text{Co}^{3+}$  in the framework of the solid [25]. In the spectra of the solids with Cu, a broad band appeared at 235 nm that is ascribed to the charge transfer transition between  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  [26]. These samples showed a greenish-blue colour, the pyrophosphate being greener than the binary solids. The spectra of the  $\text{AlCrPO}_4$ 50 showed four bands. The bands at 266 and 349 nm are normally assigned to  $\text{Cr}^{6+}$  of chromate and/or polychromate species [27], the latter could also be ascribed to the third transition of a pseudo-octahedral  $\text{Cr}^{3+}$  species [28]. The bands at 449 and 618 nm are assigned to d-d transitions of the  $\text{Cr}^{3+}$  in distorted octahedral coordination [27]. Both samples were yellowish green. The spectrum of the  $\text{AlFePO}_4$ 450 as with that corresponding with an iron phosphate, exhibited a broad band with two maxima at 240 and 310 nm, indicating  $\text{Fe}^{3+}$  in tetrahedral and octahedral coordination, respectively [18].





**Figure V.3:** UV-Vis spectra.

According to the textural analysis, the nitrogen isotherms obtained for all the metal phosphates studied were type IV of the Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) classification, exhibiting type H1 hysteresis loops, which corresponded with mesoporous solids. Table V.1 compiles the values of  $S_{\text{BET}}$ , the pore volume, the average pore size, as well as the percentage of macropores ( $>500 \text{ \AA}$ ), mesopores ( $20\text{-}500 \text{ \AA}$ ) and micropores ( $<20 \text{ \AA}$ ) for all the phosphates. As can be seen, the presence of a second metal gave rise to an increase in the  $S_{\text{BET}}$  between 25 and 32%, except for the AlCuPO450 whose increase was less (7%). On the contrary, the  $d_p$  value decreased, except for the AlFePO450 which remained almost constant. In addition, the increase of the calcination temperature produced a decrease in the  $S_{\text{BET}}$  (between 6 and 12%) and a little increase in the  $d_p$ . It is worth noting that none of the phosphates presented micropores, and the percentage of macropores and mesopores in

AlPO<sub>4</sub> were not change significantly by the presence of a second metal. Similar S<sub>BET</sub> values were obtained for the solids with Co, independently of the synthesis procedure. However, small variations in the V<sub>P</sub> and d<sub>P</sub> were observed, being lower in the Al-CoPO system. With regard to the zeolites, they exhibited higher S<sub>BET</sub> and lower d<sub>P</sub> and V<sub>P</sub> values than metal phosphates, showing around 50% micropores, 20% macropores and 30% mesopores, Table V.1.

### V.3.2. Acid and base properties

As far as the acid characterization is concerned, the Py-TPD profiles of the phosphates, Figure V.4, showed a broad band centered between 100°C and 200°C. As previously reported [7], the zeolite profiles also showed one maximum peak at around 120°C and another of less intensity, around 500°C. With the exception of Al-CoPO450, AlCrPO650 and HY(5.2) profiles, the others never reached the baseline.

The values of total acidity and the percentage of acid sites as a function of their strength are collected in Table V.2. The total acidity of the phosphates, as happened with the S<sub>BET</sub>, increased with the presence of a second metal in the solids with a remarkable rise in the AlFePO450 (39%). Likewise, the increase of calcination temperature promoted a decrease of total acidity. In addition, Al-CoPO exhibited lower total acidity than AlCoPO, which could be due to the highest percentage of cobalt on the surface of Al-CoPO. On the other hand, the density of acid sites of all the phosphates oscillated between 0.5 μmol/m<sup>2</sup> (Al-CoPO650) and 0.8 μmol/m<sup>2</sup> (AlFePO450 and AlCuPO450), weak acid sites predominating (≥60%) in all the phosphates. It was remarkable that the AlFePO450 and the AlCoPO systems presented the highest percentage and density of strong acid sites. As far as the zeolites are concerned [7], both H-ZSM-5 adsorbed approximately the same amount of pyridine, independently of

the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio, whereas the HY(5.2) adsorbed the highest quantity of pyridine. Furthermore, the zeolites exhibited a total acidity higher than the majority of the binary phosphates, but a lower density of acid sites. Moreover, all the zeolites showed mainly weak acid sites, as occurred with the phosphates, although the percentage of strong acid sites was superior to that of the phosphates. The HY(5.2) zeolite exhibited the highest percentage and quantity ( $62 \mu\text{mol/g}$ ) of this type of site.

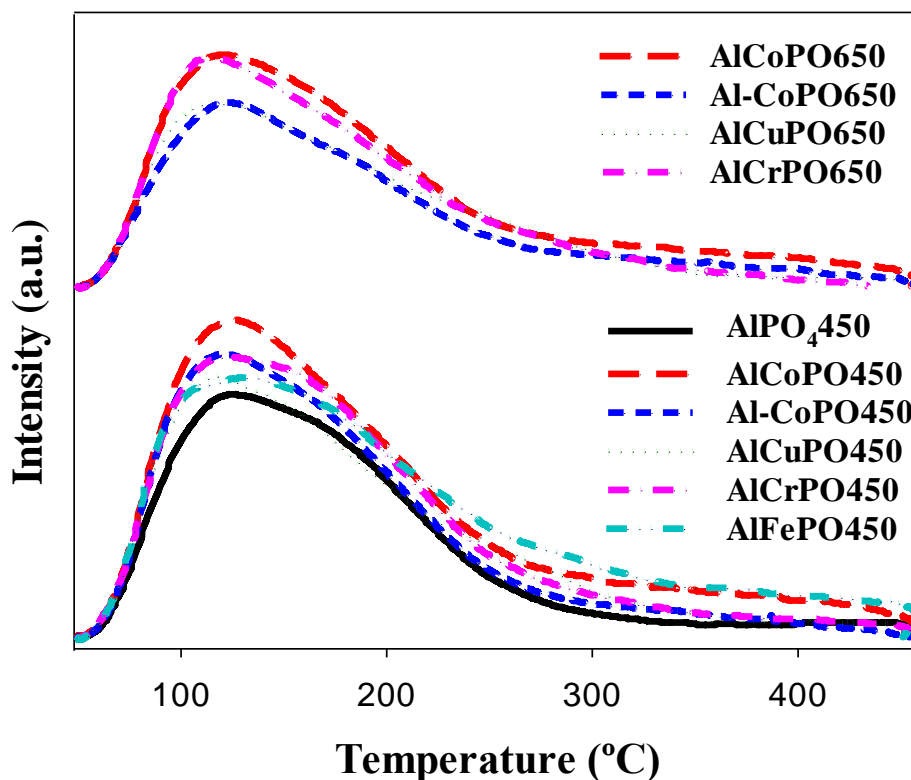


Figure V.4: Py-TPD profiles observed for the phosphates studied.

**Table V.2.** Acidity measurements from Py-TPD; B/L+B ratio for each catalyst after pyridine degassing for 1 hour at 150°C and 300°C; and temperature and selectivity at isoconversion ( $\approx 1$  mol%) for 2-propanol decomposition ( $w=0.02$  g;  $F_{C_3H_8O}=0.6$  mL/h).

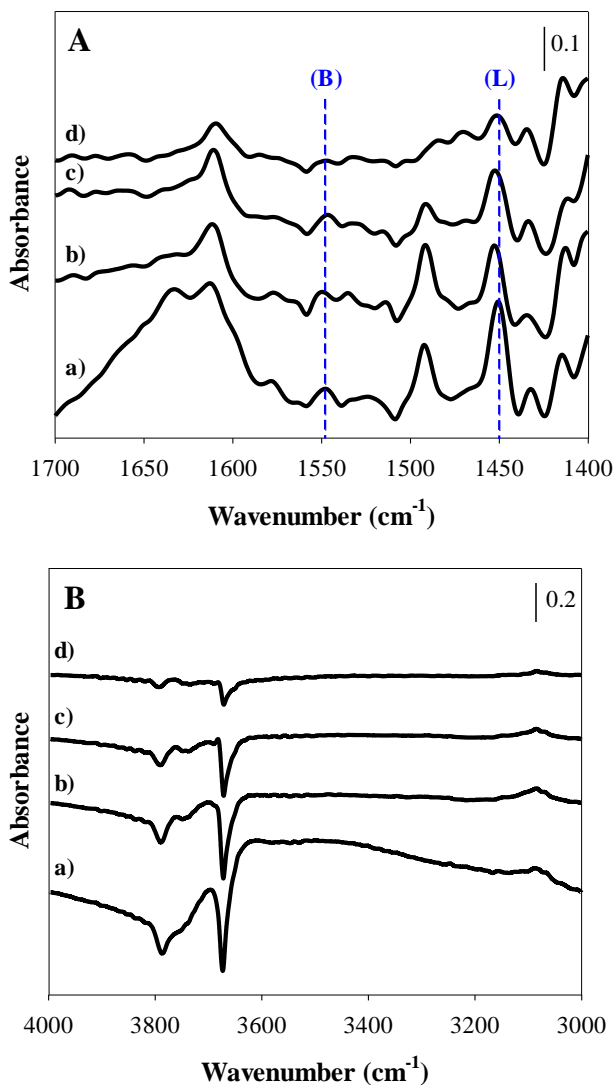
Catalyst	Acidity		Strength of acid sites (%)			Acid sites nature		$T_{iso}$ (°C)	2-propanol conversion		
	( $\mu\text{mol/g}$ )	( $\mu\text{mol/m}^2$ )	Weak (80-200°C)	Medium (200-300°C)	Strong ( $>300^\circ\text{C}$ )	B/L+B (150°C)	B/L+B (300°C)		$S_{C_3H_6}$	$S_{C_3H_6O}$	$S_{C_6H_{14}O}$
AlPO <sub>4</sub> 450	144 (77) <sup>a</sup>	0.7 (0.6)	72 (79)	20 (15)	8 (6)	0.47	0.38	210	85	-	15
AlCoPO450	186 (133)	0.7 (0.9)	66 (54)	21 (19)	13 (27)	0.37	0.24	170	83	17	-
AlCoPO650	169	0.7	66	21	13	0.19	0.22	170	88	12	-
Al-CoPO450	166	0.6	73	20	7	0.24	0.29	190	75	16	9
Al-CoPO650	127	0.5	68	21	11	0.22	0.15	190	86	4	10
AlCuPO450	162	0.8	69	23	8	0.24	0.20	170	87	13	-
AlCuPO650	133	0.7	67	25	8	0.19	0.13	190	86	11	3
AlCrPO450	179	0.7	70	22	8	0.16	0.15	170	82	18	-
AlCrPO650	151	0.6	72	22	6	0.15	0.15	190	89	5	6
AlFePO450	200 (115)	0.8 (0.6)	60 (50)	25 (27)	15 (23)	0.46	0.38	n.d. <sup>b</sup>	-	-	-
H-ZSM-5(50)	202	0.5	80	3	17	0.82	0.74	170 (1) <sup>c</sup>	83	17	-
H-ZSM-5(30)	187	0.5	81	6	13	0.47	0.61	170 (6) <sup>c</sup>	94	2	4
HY(5.2)	281 (32)	0.4 (1.0)	67 (92)	11 (4)	22 (4)	0.40	0.53	170 (32) <sup>c</sup>	98	1	1

<sup>a</sup>in brackets, used catalysts after 22 h.

<sup>b</sup> not determined.

<sup>c</sup> conversión values (mol %) at 170°C (zeolites cannot be compared at isoconversion).

The DRIFT spectroscopy allows distinguishing the nature of acid sites, because adsorbed pyridine shows different bands between 1400 and 1700  $\text{cm}^{-1}$  depending on the type of acid sites. The pyridine adsorption bands around 1440-1460  $\text{cm}^{-1}$  correspond to pyridine adsorbed on Lewis sites (L) and bands around 1540-1560  $\text{cm}^{-1}$  are associated to Brönsted sites (B) [7, 20, 29]. In general, all the solids exhibited similar spectra to that shown for AlCoPO650 (Figure V.5A), indicating that all the solids analysed showed bands associated with both, B and L. In order to estimate which type of acid sites were more abundant and their strength, the  $B/(L+B)$  ratio has been calculated at two temperatures 150°C and 300°C desorbed pyridine. The results shown in Table V.2 indicate that all the phosphates possess more Lewis acid sites than Brönsted acid sites. Furthermore, the presence of a second metal in the solids, as well as the thermal treatment at a higher temperature produced an increment of the percentage of Lewis acid sites. Regarding the strength of the sites, desorption of pyridine at 300°C indicated that Lewis acid sites were stronger than Brönsted acid sites. In the case of the zeolites, the opposite occurred; in general, the zeolites [7] exhibited a higher percentage of Brönsted acid sites than the phosphates, Lewis acid sites increased as the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  increased. In fact the H-ZSM-5(50) exhibited the highest percentage of Bronsted acid sites.



**Figure V.5:** DRIFT spectra of adsorbed pyridine after degassing at four different temperatures a) 50°C, b) 150°C, c) 200°C and d) 300°C during 60 minutes for AlCoPO650 in the region of A) 1400-1700 cm<sup>-1</sup> and B) 4000-3000 cm<sup>-1</sup>.

Figure V.5B shows the OH stretching vibration region (3000-4000 cm<sup>-1</sup>) for the AlCoPO650. The band at 3670-3680 cm<sup>-1</sup> is assigned to isolated germinal O-H attached to the phosphorus atom or to single P-OH groups, which exhibit nearly the same OH stretching frequencies but different combination

frequencies, and the broad band with maximum at 3780-3790  $\text{cm}^{-1}$  is the characteristic band of surface Al-OH with Al atoms in tetrahedral coordination [20, 29]. The P-OH groups represent the most stable Brønsted acid sites on  $\text{AlPO}_4$  surfaces, whereas Al-OH would enhance the acidity of the P-OH groups through H-bonding [20, 29]. All the solids presented the two bands, which gradually decreased with increase of the degassing temperature. In the zeolites spectra [7], appeared bands at 3735  $\text{cm}^{-1}$  and 3600  $\text{cm}^{-1}$  could be assigned to the vibration of terminal silanol groups (Si-OH) located at the external surface and to the O-H vibration of bridging Si(OH)Al groups located at the internal zeolites surface, respectively. The intensity of the second band diminished more slowly than the first one, indicating higher strength of the bridging OH in comparison to the terminal silanol groups.

The transformation of 2-propanol takes place preferably by two reactions: dehydration to propene ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), mainly on acid sites, and dehydrogenation to propanone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), mainly on basic/redox sites [22]. Furthermore, under certain experimental conditions, such as low temperatures and high partial pressure of 2-propanol, the formation of diisopropyl ether ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ ), would be favoured also on acid sites. As can be seen in Table V.2, all the catalysts produced propene as the major product (selectivity values >66%) and diisopropyl ether, in a lower percentage (selectivity values below 16%). Consequently, in all the solids studied the acid sites dominated. Propanone was obtained on all catalysts with the exception of  $\text{AlPO}_4$ 450. This result corroborates that previously reported [22], in the sense that the formation of propanone requires basic sites with redox ability. Unfortunately, the low percentage of transition metal in the  $\text{AlPO}_4$  did not allow for detection of  $\text{H}_2$  in the TPR (Temperature Programmed Reduction) experiments. Evaluation of the surface acidity and of the basic/redox sites of the solids was carried out based on the selectivity values to propene and propanone, respectively, obtained at

isoconversion. This has been made, given that the values of selectivity to propene increased and selectivity to propanone decreased, as the reaction temperature (or the 2-propanol conversion) increased. The values of selectivity ( $S_i$ ) obtained at isoconversion ( $\approx 1$  mol%), together with the values of temperature necessary to get such conversion value, are collected in Table V.2. As can be seen, the modified  $\text{AlPO}_4$  were slightly more active than the aluminium phosphate itself, although the capacity to produce propene, and consequently, the acidity hardly changed, in clear agreement with the results obtained from Py-TPD. The formation of propanone was slightly favoured on the modified phosphates calcined at  $450^\circ\text{C}$ . As can also be seen in Table V.2, the zeolites exhibited much higher activity than the aluminium phosphates. In fact, only the H-ZSM-5(50) zeolite with the highest  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio showed a similar value of conversion (1 mol%) at  $170^\circ\text{C}$ , also showing a value of selectivity to propanone (17%) similar to those exhibited by the modified aluminium phosphates calcined at  $450^\circ\text{C}$ . The presence of some basic sites in this zeolite has been previously reported [7].

### V.3.3. Glycerol transformation

The main products obtained under the experimental conditions studied were ACR and HA. Other by-products were glycerol formal (GF), glycidol (GD) and ethyl glycolate (EG). The possible routes of formation of these products has been discussed elsewhere [6]. In addition to these, some unidentified products (“Unknown”) were detected, while phenol (P) was also obtained on some catalysts.  $\text{CO}_2$  was never detected.



**Table V.3.** Values of conversion and yield to reaction products at different time on stream, and amount of coke formed ( $\text{mg}_C/\text{g}_{\text{cat}}$ ) after 22 h of operation. Experimental conditions: 36 wt% glycerol;  $F_{\text{Gly}}=0.3$  mL/h;  $F_{\text{N}_2}=50$  mL/min;  $w=0.05$  g.

Catalysts	$X_{\text{Gly}}$ (mol%)			$Y_{\text{ACR}}$ (mol%)			$Y_{\text{HA}}$ (mol%)			$Y_{\text{p}}$ (mol%)			$Y_{\text{Unknown}}$ (mol%)			$\text{mg}_C/\text{g}_{\text{cat}}$
	3 h	6 h	22 h	3 h	6 h	22 h	3 h	6 h	22 h	3 h	6 h	22 h	3 h	6 h	22 h	
<b>AlPO<sub>4</sub>450</b>	41	69	76	20	16	8	9	25	37	1	2	2	6	8	9	242
<b>AlCoPO450</b>	86	94	95	44	31	22	25	46	60	7	6	2	4	5	6	235
<b>AlCoPO650</b>	100	100	96	54	42	30	29	44	55	13	8	4	4	4	4	66
<b>Al-CoPO450</b>	87	86	94	47	30	22	22	37	61	5	4	2	5	7	5	95
<b>Al-CoPO650</b>	92	90	91	50	26	16	26	45	61	9	6	3	5	10	7	177
<b>AlCuPO450</b>	77	89	94	46	33	20	16	42	55	6	6	2	4	4	12	211
<b>AlCuPO650</b>	98	98	85	49	33	22	33	49	51	7	4	2	4	6	4	69
<b>AlCrPO450</b>	83	92	94	40	36	22	22	40	51	7	4	2	6	5	7	216
<b>AlCrPO650</b>	100	100	98	53	38	28	28	42	58	13	7	4	5	10	5	61
<b>AlFePO450</b>	99	99	93	52	37	14	29	46	65	5	5	2	9	9	9	144
<b>H-ZSM-5(50)</b>	43	15	13	16	5	3	16	6	5	0	0	0	2	1	2	75
<b>H-ZSM-5(30)</b>	84	39	17	44	14	3	22	14	8	0	0	0	4	3	2	67
<b>HY(5.2)</b>	48	24	17	18	7	4	23	14	10	0	0	0	2	1	1	142

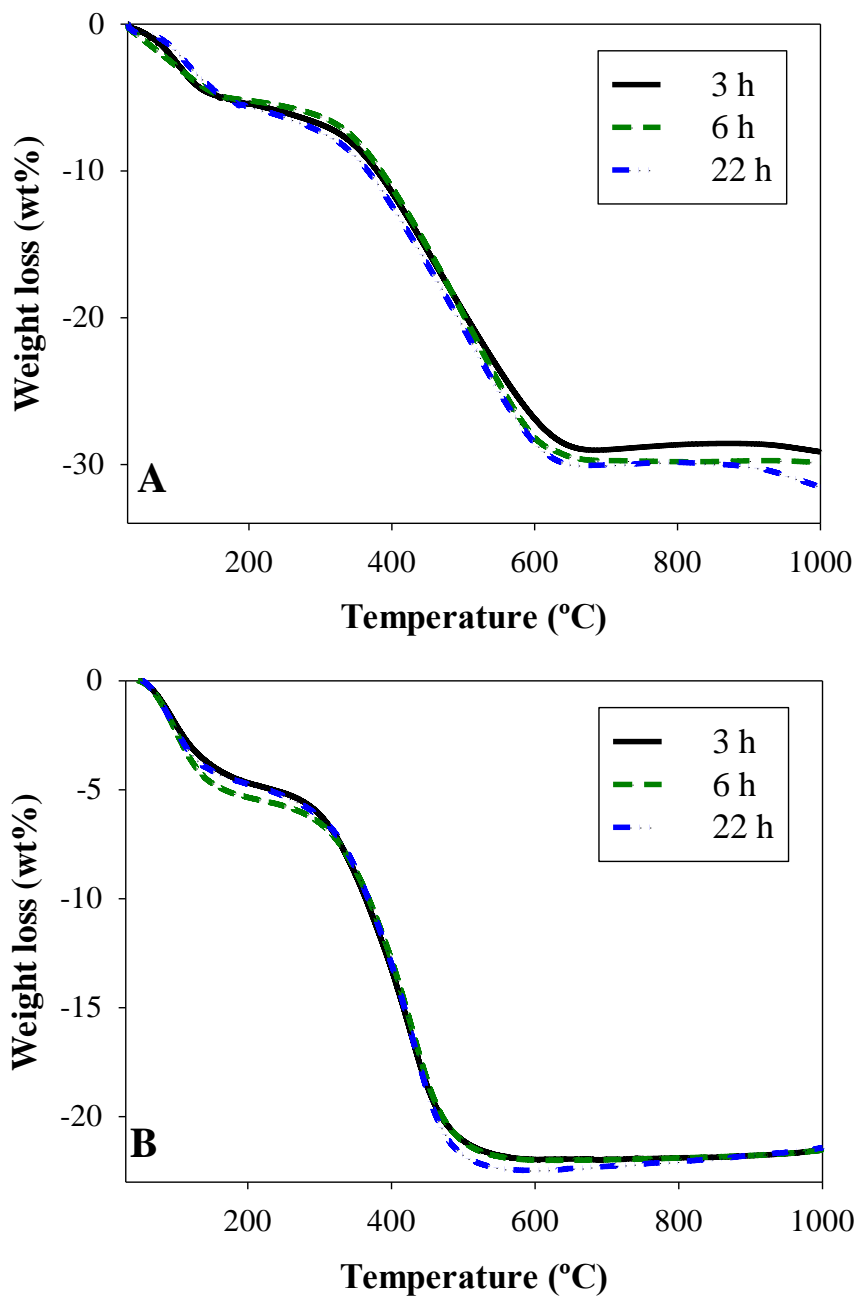
### V.3.3.1. Catalyst activity as a function of time on stream

The glycerol conversion value increased considerably with the incorporation of a second metal to the  $\text{AlPO}_4$ , regardless of the method of synthesis and thermal treatment used, Table V.3. Thus, the conversion values attained at 3 h of operation on modified phosphate calcined at  $450^\circ\text{C}$ , were double that of  $\text{AlPO}_4$  (41%), those calcined at  $650^\circ\text{C}$  exhibiting higher values (around 100%). This increase in the activity of modified aluminium phosphates in relation to the aluminium phosphate cannot be explained based only on their acidity values, which hardly changed, as previously discussed, Table V.2. We have to assume the participation of redox sites in the glycerol transformation, responsible for the propanone formation from 2-propanol, associated with the metal introduced in  $\text{AlPO}_4$ , in clear accordance with the results previously reported [6]. Furthermore, the slight metal superficial enrichment existing on the phosphates calcined at  $650^\circ\text{C}$ , in comparison to those calcined at  $450^\circ\text{C}$ , would contribute to enhancing the activity. However, the nature of the metal did not seem to play a decisive role in the activity of glycerol, contrary to what was indicated by Suprun [30, 31] and Liu [28]. The low percentage of metal employed in the present research, in comparison with that employed by these authors, could explain this fact.

Furthermore, none of the phosphates suffered deactivation after 22 h of operation, Table V.3. At this time on stream, the conversion value of  $\text{AlPO}_4$  was of 76%, whereas those of all the modified phosphates were superior to 90% (91-98%), with the exception of  $\text{AlCuPO650}$  which exhibited a value of 85%. These changes in the conversion values with respect to those obtained at 3 h, were due to the differences in the evolution of the conversion values with the time on stream, as can be seen in Table V.3. Thus, the conversion values on  $\text{AlPO}_4$  appreciably increased from 3 h (41%) to 6 h (69%), remaining practically constant after 22 h (76%). This same tendency, although less

pronounced, was observed for modified phosphates calcined at 450°C, whereas the values obtained on those calcined at 650°C hardly underwent any changes. These results could be based on the coke formation. In fact, all the catalysts changed from their natural colour to black after reaction. Furthermore, the coke formation should take place preferably at the initial stage of the reaction, as proved by the identical TGA profiles obtained for samples of phosphates after 3 h, 6 h and 22 h of reaction (Figure V.6). Therefore, the real conversion values at 3 h should be superior to those shown in Table V.3 and, consequently similar to those obtained at 6 h, since the glycerol or reaction products transformed into coke were not taken into consideration. In fact, a higher formation of coke generally implies a lower conversion value at 3 h of reaction, the  $\text{AlPO}_4$  exhibiting the highest amount of coke (242  $\text{mg}_C/\text{g}_{\text{cat}}$ ) and the modified phosphate calcined at 650°C the lowest (61  $\text{mg}_C/\text{g}_{\text{cat}}$ ), as shown in Table V.3.

As can also be seen in Table V.3, in contrast to the phosphates, the zeolites underwent a strong loss of activity with the time on stream. Thus, after 6 h of operation the conversion values obtained on the zeolites decreased by half in relation to those at 3 h, showing a value around 15% at 22 h. These results were similar to those reported in the literature, both Chai [8] and Kim [32] used ZSM-5 at 315°C, losing around 70% and 60% of glycerol conversion, respectively after 10 h of reaction. Furthermore, similarly to that obtained previously in liquid phase [7] the zeolites were less active than the  $\text{AlPO}_4$  and therefore than the modified  $\text{AlPO}_4$ , at 22 h of operation. However, at 3 h similar activity to  $\text{AlPO}_4$  (around 45%) was exhibited, with the exception of H-ZSM-5(30), which showed a higher activity, in a likewise manner to the modified  $\text{AlPO}_4$  calcined at 450°C.



*Figure V.6: TGA analysis of the used A) AlPO<sub>4</sub>50 and B) AlFePO<sub>4</sub>50 at different time on stream.*

The deactivation of the zeolites cannot be explained solely on the basis of the quantity of coke formed, similar to that obtained in the phosphates, but by the different role played by the coke on both types of solid. Thus, the drastic change of the textural properties of the used zeolites, Table V.1, with a huge decrease in surface area and pore volume values, suggest that in the zeolites the coke acts by blocking the pores, mainly micropores, leading to the subsequent loss of acid sites, as shown in Table V.2 and Figure V.S1 in the Supplementary information. In contrast, the slight decrease in the surface area, as well as in the pore volume and size suffered by the used phosphates, suggests the formation of coke deposits inside the pores, acting as a poison. In this sense, Dalil et al. [33] have also reported that the coke covered the internal walls of the pores rather than plugging the entrances. Although the number of acid sites decreased in a parallel manner with the loss of surface, the density of the acid sites remained within the range exhibited by the fresh phosphates.

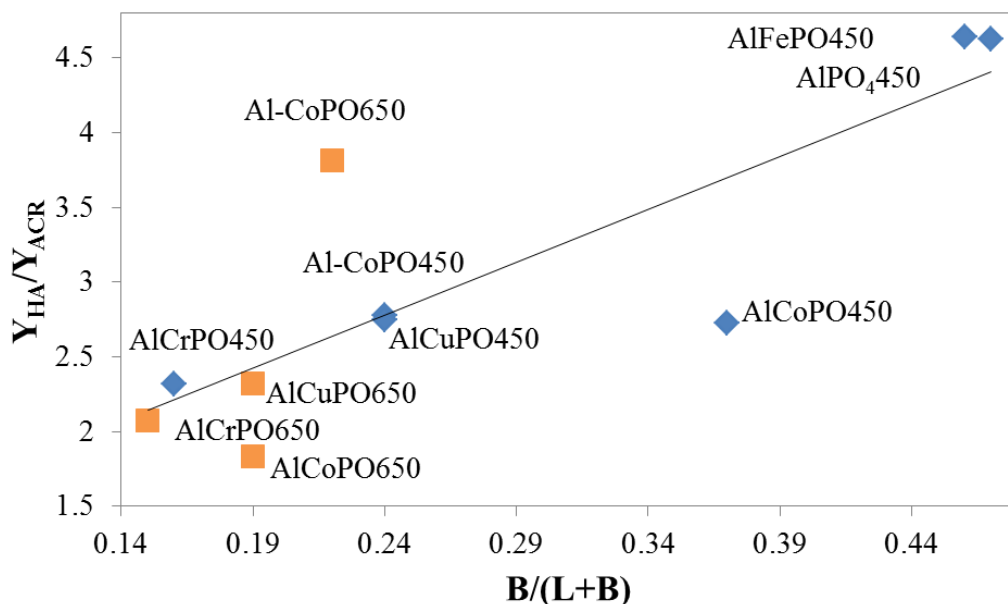
On the other hand, as a tendency the catalysts with a higher percentage of strong Brönsted acid sites produced a higher amount of coke, which would confirm once again, the participation of this type of acid sites in the formation of coke, as indicated in the Introduction. Furthermore, the present results corroborate those previously postulated in liquid phase [7], in the sense that not only the strong acid sites have influenced in the deactivation of the catalysts, promoting the coke formation, but also the textural properties. In this context, the low conversion value showed by the HY(5.2) zeolite at 3 h of operation, despite being the most active in the 2-propanol transformation, not only among the studied zeolites but also the phosphates, could be explained by a more extensive blockage of its pores by coke, possessing the highest micropore volume.

### V.3.3.2. Catalyst selectivity as a function of time on stream

Another general result obtained in the catalytic performance of the phosphates as a function of time on stream, in addition to its high resistance to deactivation, was the change in the production of both main products, acrolein and hydroxyacetone. In effect, the yield to acrolein decreased and similarly, the yield to hydroxyacetone increased as the time of operation advanced, Table V.3. Suprun et al. [17, 31] reported similar profiles of selectivity to both products over microporous silicoaluminophosphates,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{TiO}_2$  modified with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  by impregnation and  $\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  modified with different transition metal oxides. The values of yield to acrolein at 3 h oscillated between 44% and 54%, and those to hydroxyacetone between 51% and 65% at 22 h on the modified aluminium phosphates, whereas the values on  $\text{AlPO}_4$  were 20% and 37%, respectively. These results bring to light once more the positive effect of the modification of  $\text{AlPO}_4$  with metals, as well as the little influence the type of metal has on the formation of either of the products. However, the systems calcined at  $650^\circ\text{C}$  and modified with Co and Cr are slightly more active in acrolein formation, while those modified with Cu are more active in that of hydroxyacetone. In this sense, catalysts based on Cu have been reported to be especially active in the formation of hydroxyacetone [28, 31, 34, 35].

As can be seen in Table V.3, the modified aluminium phosphates calcined at  $650^\circ\text{C}$  also promoted the formation of phenol, attaining yield values of 9 and 13%, which decreased appreciably with the time on stream (final values of 3-4%). On the contrary, the yield to “Unknown” products increased with the time on stream,  $\text{AlPO}_4$  and modified  $\text{AlPO}_4$  calcined at  $450^\circ\text{C}$  being the most active (yield values between 9 and 12% at 22 h of operation). In this same way, the formation of glycidol and ethylglycolate also increased, attaining the highest values, 10% and 5%, respectively, at 22 h on  $\text{AlPO}_4$ . With regard to

glycerol formal, its formation did not seem to be affected by the presence of another metal, nor by the time on stream. In either case, the maximum yield obtained did not exceed 8%.

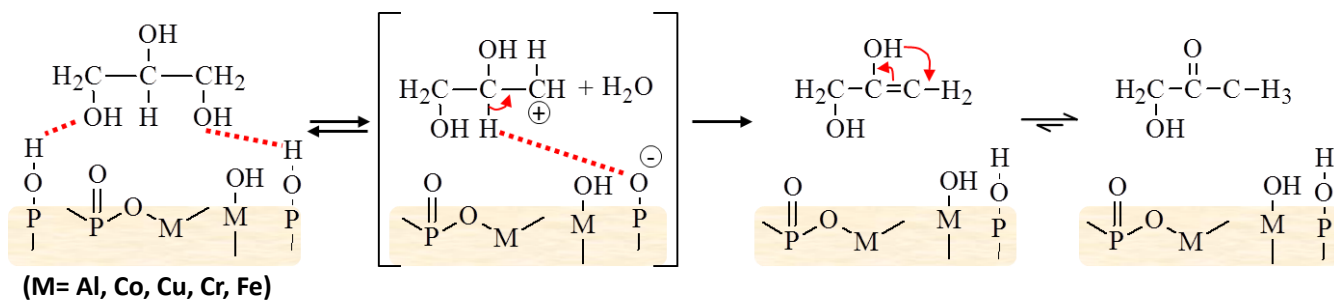


**Figure V.7:** Influence of the nature of acid sites ( $B/B+L$  after pyridine degassing at  $150^{\circ}\text{C}$ , Table V.2) on the formation of hydroxyacetone and acrolein ( $Y_{HA}/Y_{ACR}$  ratio at 22 h of time on stream, Table V.3).

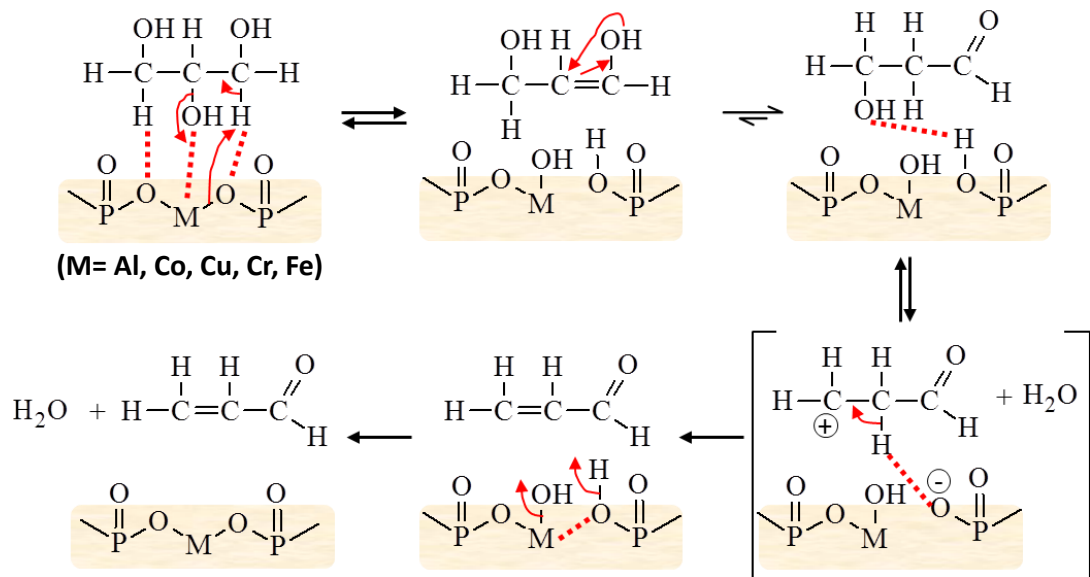
Such a notable change of the main reaction products, acrolein and hydroxyacetone, could be due to an interconversion of Lewis to Brönsted sites, as has been previously reported [8-10, 20, 36]. In effect, the water presence in the feed at the reaction temperature, gives rise to a change in the equilibrium between Lewis and Brönsted sites, favouring the formation of Brönsted sites [20]. Thus, the Brönsted acid sites become predominant on the catalyst surface with the time on stream, which could favour the hydroxyacetone formation over acrolein. In fact, as shown in Figure V.7 the increase in the ratio HA/ACR with

the time of reaction was notably higher for  $\text{AlPO}_4$  and  $\text{AlFePO}_4$ , which initially exhibited a balanced percentage of Lewis and Brønsted acid sites, than for the rest of phosphates in which the Lewis acid sites predominated. Therefore, the formation of hydroxyacetone preferably through an  $\text{E}_1$  mechanism, Figure V.8, would be doubly favoured in relation to acrolein due to the existence of two primary hydroxyl groups in the glycerol molecule. At 3 h of time on stream, the Lewis sites were predominant and the glycerol dehydration might take place mainly through an  $\text{E}_2$  mechanism, involving a pair of Lewis acid and base sites. In this mechanism, the adsorption of a glycerol molecule on a basic site through the hydrogen atoms bonded to primary carbons is twice as likely, Figure V.9, and consequently the formation of the 3-hydroxypropanaldehyde, the precursor of the acrolein, would be favoured. The transformation of 3-hydroxypropanaldehyde to the more stable aldehyde (acrolein), would easily occur with the participation of either a Brønsted or Lewis acid site. The participation of the acid (or base) sites caused by the presence of the metal transition, in addition to those related to aluminium, would explain the greater activity exhibited by the modified phosphates in respect to  $\text{AlPO}_4$ .

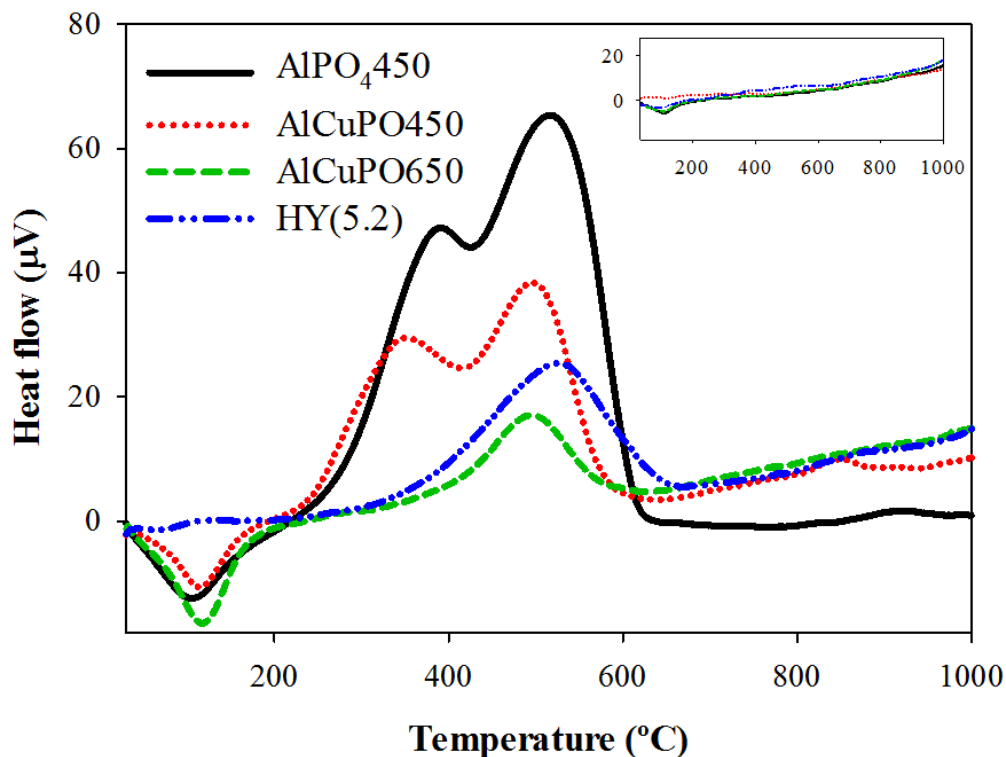




**Figure V.8:** Proposed mechanism of hydroxyacetone formation on Brønsted acid sites.



**Figure V.9:** Proposed mechanism of acrolein formation on a pair of Lewis acid and base sites.



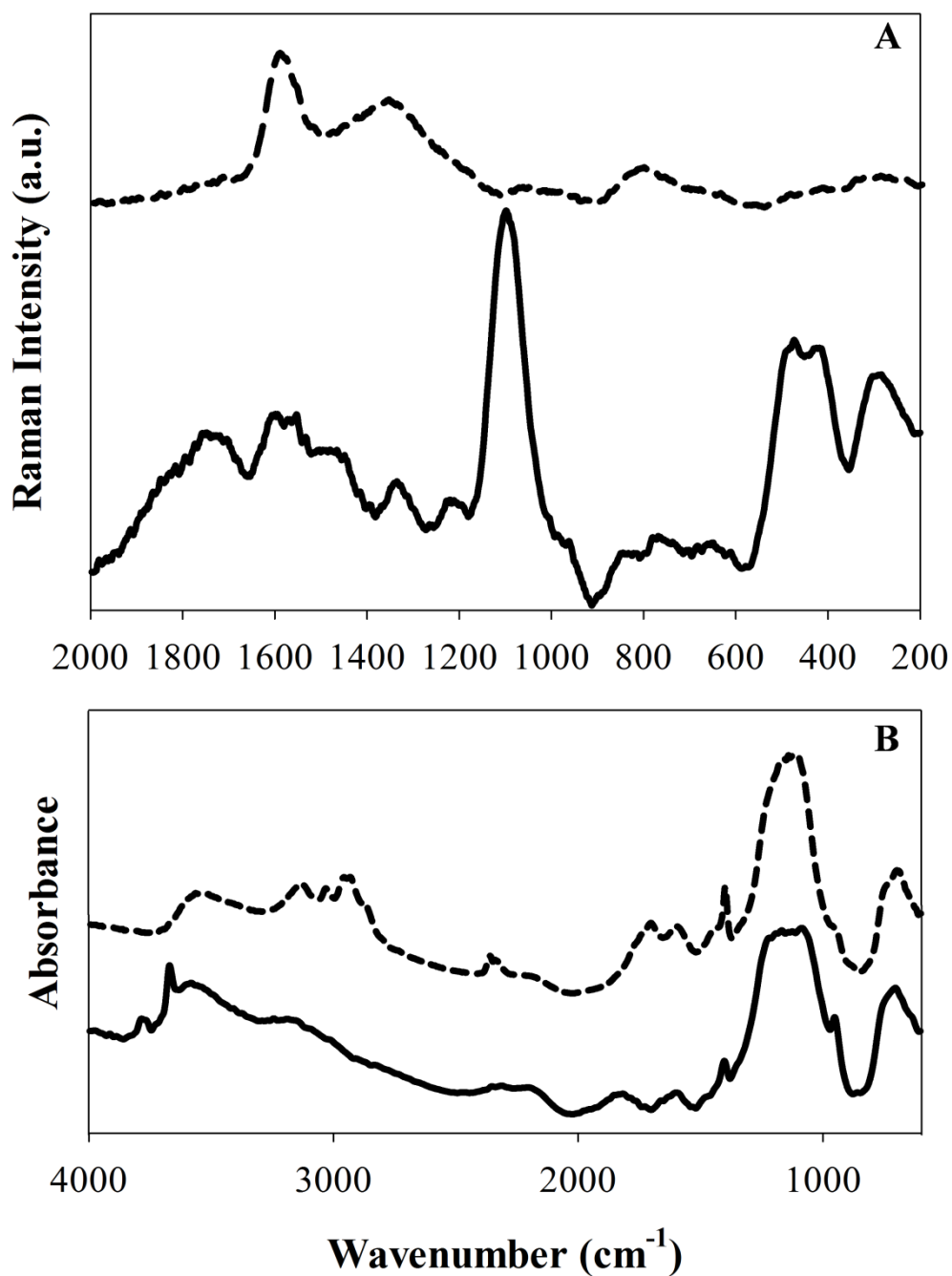
*Figure V.10: DTA profiles obtained for used catalysts. Those of the fresh catalysts appear in the top right-hand corner.*

### V.3.3.3. Nature of coke

As Figure V.10 shows, the weight loss (Table V.3) was accompanied in some solids by two exothermic peaks around 370°C and 510°C, in the differential thermal analysis (DTA) curves. These peaks are due to the combustion of coke on the used catalysts, as has been reported by other authors in the dehydration of glycerol [17, 36-38]. Furthermore, an endothermic peak also appeared around 115°C, corresponding to the adsorbed water. The first exothermic peak could be assigned to the combustion of a highly hydrogenated carbonaceous species that are easily oxidized, such as aliphatic compounds, while the second peak would be related to the combustion of unsaturated or

aromatic compounds, which are more deficient in hydrogen and therefore difficult to burn, as has been previously published [9, 36, 38]. The weight loss of the first peak was considerably less than that corresponding to unsaturated or aromatic species. It was remarkable that both peaks appeared in the solids calcined at 450°C, with the exception of the Al-CoPO450, while in the profiles corresponding to the phosphates calcined at 650°C, as well as those of the zeolites, only the peak at the highest temperature appeared.

The existence of saturated and aromatic compounds in the coke has been confirmed by Raman and IR spectroscopy, as shown in Figure V.11 for the used AlPO<sub>4</sub>450. No noticeable XRD peaks representing crystalline carbon were observed for the used catalysts, suggesting that the carbon deposits existed as amorphous carbon species on the catalysts surface, Raman spectra (Figure V.11A) showed the band for single –crystal graphite (at 1580 cm<sup>-1</sup>) and the band for amorphous graphite (1350 cm<sup>-1</sup>) [12]. The band around 800 cm<sup>-1</sup> was related to the deformation vibration of C-H bond in aromatic compounds. This information is complemented by that obtained by IR spectra, Figure V.11B, that were recorded after sample dilution to 15 wt% in KBr and equilibrated for at least 1 h at 280°C in a N<sub>2</sub> flow of 50 cm<sup>3</sup>/min. Thus, the band that appeared at 1700 cm<sup>-1</sup> is assigned to C=O stretch, whereas those between 1400 and 1600 cm<sup>-1</sup> to aromatic C=C stretch. In the range 3000-2840 cm<sup>-1</sup> the bands appeared due to the vibration of the C-H bond of aliphatic compounds, and between 3080-3030 cm<sup>-1</sup> those due to C-H in aromatic compounds. The band in the region of the vibration of OH (3500-3800 cm<sup>-1</sup>) assigned to isolated P-OH groups present in the spectra of the fresh solids, is transformed in a broad band in those of the spent catalysts, indicating H-bonded hydroxyls groups.



*Figure V.11: A) Raman spectra and B) DRIFT spectra of AlPO<sub>4</sub>450 before (—) and after (---) 22 h of time on stream.*

## V.4. Conclusions

The presence of a second metal (1 wt% of Co, Cu, Cr, Fe) in the precipitation medium of  $\text{AlPO}_4$  did not affect its amorphous character and mesoporosity even after being calcined at 450°C and 650°C.

The modified aluminium phosphates calcined at 650°C, exhibiting a superficial enrichment of metal, showed the highest activity (near 100%) in the glycerol transformation, regardless of the metal added, with a yield to acrolein oscillating between 49% ( $\text{AlCuPO650}$ ) and 54% ( $\text{AlCoPO650}$ ) at 3 h of time on stream, with 50 mg of catalyst and 280°C reaction temperature. The yield to the second main product, hydroxyacetone, oscillated between 28% ( $\text{AlCrPO650}$ ) and 33% ( $\text{AlCuPO650}$ ). Furthermore, a change in the formation of dehydration products with the time on stream took place, on all the phosphates. Thus, the yield to acrolein decreased and similarly the yield to hydroxyacetone increased, attaining values greater than 60% on phosphates modified with Fe and Co, at 22 h. This result could be explained by a change in the equilibrium between Lewis and Brönsted acid sites, favouring the formation of Brönsted ones, given the presence of water in the feed (36 wt% glycerol aqueous solution).

None of the phosphates suffered deactivation after 22 h of operation, whereas the zeolites underwent a strong loss of activity, caused by the blockage of the micropores, which were predominant, by coke. The formation of coke at the beginning of the reaction, involving strong acid sites, preferably Brönsted acid, has also been verified. Unsaturated and aromatic compounds were the main components of coke.

We propose that on the phosphates studied, the acrolein formation from glycerol could take place preferably through an  $\text{E}_2$  mechanism involving a pair

of Lewis acid and base sites, whereas the hydroxyacetone formation could occur mainly through an E<sub>1</sub> mechanism with the participation of the Brønsted acid sites. The participation of the Lewis acid (and base) sites associated with the presence of a transition metal, in addition to those related to aluminium, would explain the greater activity in the glycerol dehydration exhibited by the modified phosphates in respect to AlPO<sub>4</sub>, as well as their capacity for the propanone formation from 2-propanol.

## **Acknowledgements**

Subsidies granted by the Ministerio de Economía, Industria y Competitividad and FEDER funds (Project CTQ2010-18126, ENE2016-81013-R) and Junta de Andalucía and FEDER funds (P11-TEP-7723) are gratefully acknowledged. S. Lopez-Pedrajas is indebted to the Ministerio de Educación, Ciencia y Deporte for a FPU fellowship. The authors are thankful to the staff at the Central Service for Research Support (SCAI) of the University of Córdoba for their assistance.

## References

- [1] OECD-FAO Agricultural Outlook 2015-2024.
- [2] O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, J.R. Ochoa-Gómez, J. Chem. Technol. Biotechnol. (2017) DOI: 10.1002/jctb.5149.
- [3] C.A. Quispe, C.J. Coronado, J.A. Carvalho Jr, Renew. Sust. Energ. Rev. 27 (2013) 475-493.
- [4] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, H. Hezaveh, Renew. Sust. Energ. Rev. 40 (2014) 28-59.
- [5] B. Katryniok, S. Paul, F. Dumeignil, ACS Catal. 3 (2013) 1819-1834.
- [6] S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, R. Navarro, D. Luna, F.M. Bautista, J. Mol. Catal. A-Chem. 421 (2016) 92-101.
- [7] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista, Chem. Eng. J. 282 (2015) 179-186.
- [8] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, Green Chem. 9 (2007) 1130-1136.
- [9] A. Alhanash, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, Appl. Catal. A-Gen. 378 (2010) 11-18.
- [10] G.S. Foo, D. Wei, D.S. Sholl, C. Sievers, ACS Catal. 4 (2014) 3180-3192.
- [11] C. García-Sancho, J. Cecilia, A. Moreno-Ruiz, J. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, Appl. Catal. B-Environ. 179 (2015) 139-149.
- [12] Y.T. Kim, K.-D. Jung, E.D. Park, Appl. Catal. B-Environ. 107 (2011) 177-187.
- [13] Z. Wang, L. Wang, Y. Jiang, M. Hunger, J. Huang, ACS Catal. 4 (2014) 1144-1147.
- [14] A.K. Kinage, P.P. Upare, P. Kasinathan, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, Catal. Commun. 11 (2010) 620-623.

- [15] P. Lauriol-Garbey, G. Postole, S. Loridant, A. Auroux, V. Belliere-Baca, P. Rey, J. Millet, *Appl. Catal. B-Environ.* 106 (2011) 94-102.
- [16] L.-Z. Tao, S.-H. Chai, Y. Zuo, W.-T. Zheng, Y. Liang, B.-Q. Xu, *Catal. Today* 158 (2010) 310-316.
- [17] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 309 (2009) 71-78.
- [18] R. Navarro, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista, *Appl. Catal. A-Gen.* 474 (2014) 272-279.
- [19] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros, A.A. Romero, *Appl. Catal. A-Gen.* 243 (2003) 93-107.
- [20] F.M. Bautista, B. Delmon, *Appl. Catal. A-Gen.* 130 (1995) 47-65.
- [21] K.K. Kar, M.D. Cloeter, O.S. Fruchey, R.S. Harner, K. Matyjaszewski, R. Nicolay, J. Mosnacek, US Patent 20110290635 A1, 2011.
- [22] F. Blanco-Bonilla, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 416 (2016) 105-116.
- [23] F. Wijzen, B. Koch, J. Rocha, A. Esculcas, M. Liegeois-Duyckaerts, A. Rulmont, *J. Catal.* 177 (1998) 96-104.
- [24] A. Tuel, S. Caldarelli, A. Meden, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Ristic, N. Rajic, G. Mali, V. Kaucic, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 5697-5705.
- [25] R. Zhang, Z. Qin, M. Dong, G. Wang, J. Wang, *Catal. Today* 110 (2005) 351-356.
- [26] Q. Xingyi, Z. Lili, X. Wenhua, J. Tianhao, L. Rongguang, *Appl. Catal. A-Gen.* 276 (2004) 89-94.
- [27] S. Laha, G. Kamalakar, R. Gläser, *Micropor. Mesopor. Mat.* 90 (2006) 45-52.
- [28] S.Y. Liu, C.J. Zhou, Q. Liu, G.C. Liu, C.J. Huang, Z.S. Chao, *ChemSusChem* 1 (2008) 575-578.
- [29] J.M. Campelo, A. Garcia, J.F. Herencia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *J. Catal.* 151 (1995) 307-314.



- [30] W. Suprun, M. Lutecki, H. Papp, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 134-139.
- [31] W. Suprun, M. Lutecki, R. Gläser, H. Papp, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 342-343 (2011) 91-100.
- [32] Y.T. Kim, K.-D. Jung, E.D. Park, *Micropor. Mesopor. Mat.* 131 (2010) 28-36.
- [33] M. Dalil, D. Carnevali, M. Edake, A. Auroux, J.-L. Dubois, G.S. Patience, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 421 (2016) 146-155.
- [34] M. Velasquez, A. Santamaria, C. Batiot-Dupeyrat, *Appl. Catal. B-Environ.* 160–161 (2014) 606-613.
- [35] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Appl. Catal. A-Gen.* 347 (2008) 186-191.
- [36] C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, J. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, *Appl. Catal. A-Gen.* 433-434 (2012) 179-187.
- [37] Q. Liu, Z. Zhang, Y. Du, J. Li, X. Yang, *Catal. Lett.* 127 (2009) 419-428.
- [38] J. Lourenço, A. Fernandes, R. Bértolo, M. Ribeiro, *RSC Adv.* 5 (2015) 10667-10674.

## Supplementary information

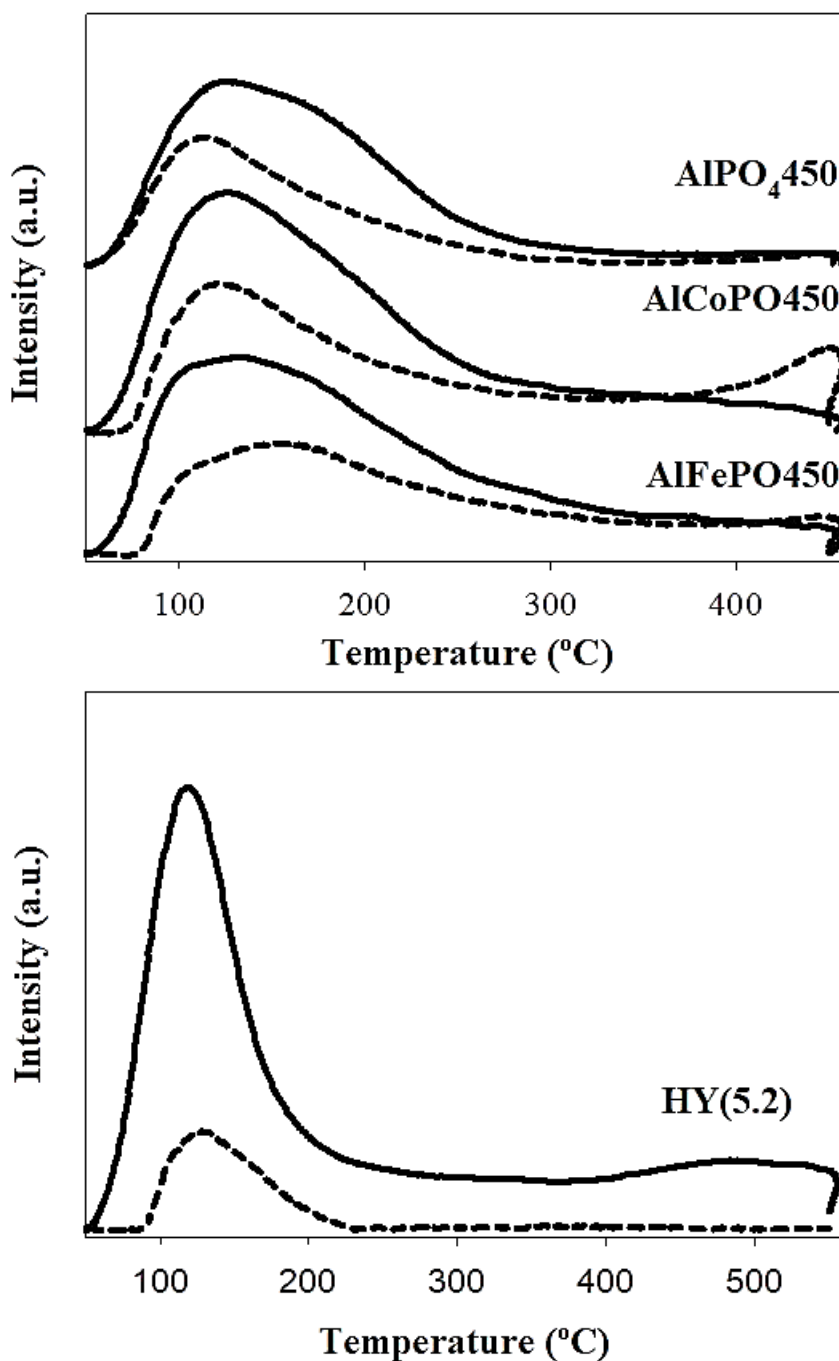


Figure V.S1: Py-TPD profiles of catalysts before (—) and after (---) 22 h of time on stream.



**CHAPTER VI.**  
**RESULTS AND**  
**DISCUSSION (Paper 3)**



# CHAPTER VI. RESULTS AND DISCUSSION: STUDY OF THE OXIDEHYDRATION OF GLYCEROL IN GAS-PHASE ON SYSTEMS BASED ON TRANSITION METALS (Co, Fe, V) AND ALUMINIUM PHOSPHATE

<b>Abstract.....</b>	<b>228</b>
Keywords: .....	228
<b>V.1. Introduction .....</b>	<b>229</b>
<b>V.2. Experimental.....</b>	<b>232</b>
V.2.1. Catalyst preparation.....	232
V.2.2. Characterization of catalysts .....	233
V.2.3. Catalytic test.....	235
<b>V.3. Results and discussion.....</b>	<b>237</b>
V.3.1. Characterization of the solids.....	237
V.3.1.1. Textural properties .....	237
V.3.1.2. Acid and base properties .....	239
V.3.1.3. Reducibility .....	241
V.3.1.4. Structural characterization.....	244
V.3.1.5. Propene oxidation .....	247
V.3.2. Glycerol transformation in the presence of oxygen .....	248
V.3.2.1 Influence of the reaction parameters .....	250

V. 3.2.2 Catalytic behaviour of the solids.....	254
<b>V.4. Conclusions .....</b>	<b>261</b>
<b>References .....</b>	<b>263</b>

## PAPER 3

# Study of the Oxidehydration of Glycerol in Gas-phase on Systems Based on Transition metals (Co, Fe, V) and Aluminium Phosphate

**S. Lopez-Pedrajas<sup>a\*</sup>, R. Estevez<sup>a</sup>, J. Schenee<sup>b</sup>, E. Gaigneaux<sup>b</sup> D. Luna<sup>a</sup>,  
F.M.Bautista<sup>a\*\*</sup>**

*<sup>a</sup>Departamento Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en  
Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia  
Internacional Agroalimentario, CeIA3. Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba,  
España, e-mail: [\\*q52lopes@uco.es](mailto:*q52lopes@uco.es), [\\*\\*fmbautista@uco.es](mailto:**fmbautista@uco.es)*

*<sup>b</sup>Institute of Condensed Matter and Nanosciences (IMCN) – MOlecules Solids  
and reactiviTy (MOST), Université Catholique de Louvain (UCL), Place Louis  
Pasteur 1, box L4.01.09, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium*

All correspondence concerning this manuscript should be addressed to:

Dña. Susana López Pedrajas

Prof. Dra. Felipa M<sup>a</sup> Bautista

Departamento Química Orgánica

Departamento Química Orgánica

Universidad de Córdoba

Universidad de Córdoba

Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14014-Córdoba, España

Fax: (+34)957212066

e-mail: [q52lopes@uco.es](mailto:q52lopes@uco.es)

[fmbautista@uco.es](mailto:fmbautista@uco.es)



## Abstract

The gas-phase glycerol (Gly) transformation in the presence of oxygen has been studied on cobalt oxide systems (10 and 20 wt% Co) supported on a synthetic mesoporous aluminium phosphate ( $\text{AlPO}_4$ ) calcined at  $350^\circ\text{C}$ , as well as on a binary Co-Al phosphate with a Co content of 10 wt%. Synthetic binary phosphate of Al-M (M=Fe, V) have also been tested. The acidity (number and nature of acid sites) of the solids has been determined by pyridine adsorption, whereas the reducibility has been determined by  $\text{H}_2$  TPR. The propene oxidation has also been employed as a test reaction. The influence of the amount of oxidant agent and the reaction temperature on the glycerol conversion, and yield to reaction products has been studied. The formation of acrylic acid; acetic acid and carbon dioxide was favoured for values of  $\text{O}_2/\text{Gly} \geq 2$  molar ratio and of temperatures beyond  $250^\circ\text{C}$ . The Co oxide species in the supported systems that were the easiest to reduce (lower  $\text{H}_2$  desorption temperature) exhibited the highest activity to produce acrylic acid. The formation of acetic acid and carbon dioxide was also promoted, suggesting the participation of the acid sites in addition to redox sites. Among the metals investigated here, Co would form part of the required catalyst for the formation of acrylic acid from glycerol. Based on the identified products in this study, some possible reactions involved in the glycerol transformation into oxidized compounds, have been suggested.

### Keywords:

glycerol transformation; acrylic acid formation; supported cobalt oxide, amorphous aluminium-cobalt phosphate; TPR; propene oxidation

## VI.1. Introduction

The production of biodiesel generates glycerol as the main sub-product, which implies a financial and environmental problem in the biodiesel industry. The transformation of glycerol through several reactions has been widely studied giving rise to different valuable compounds such as hydrogen, acrolein (ACR), dihydroxyacetone, propylene glycol, glyceric acid, polyglycerol, glycerol ethers, glycerol ester, dioxolane and dioxane, etc [1, 2]. Acrylic acid (AA) is one of these value-added chemical molecules, which has several uses such as adhesive, paint, plastics, superabsorbent polymer and rubber synthesis [3, 4]. 85% of acrylic acid worldwide is produced by conventional acrolein oxidation on acid catalysts [1], usually catalysts based on mixed oxides [5, 6], traditionally starting from propene via two sequential oxidation steps [7]. Other alternatives to obtain acrylic acid are direct oxidation of propane [8, 9] or sugar fermentation [10].

Obtaining acrylic acid from glycerol implies a two-step reaction, the first step being the dehydration of glycerol to acrolein. This step has been widely studied on various solid acid catalysts [11]. Given that acrolein is highly reactive, its storage and transport continue to be a challenge. Therefore, its transformation into a stable product by in-situ subsequent oxidation would solve these problems. The second step, the oxidation of acrolein into acrylic acid has not been the subject of extensive research, in contrast with glycerol dehydration.

The oxidehydration of glycerol to acrylic acid has been tested in both liquid [12-14] and gas phase [3, 15-24], although the study has been developed much more in the latter. It is possible to carry out the reaction in the gas phase by using a single bifunctional catalyst via the one-pot approach [15-20, 22, 24] or by using a process that involves two separate steps with a double- catalyst

bed [3, 21, 23]. One-step synthesis of acrylic acid from glycerol is more economically viable than the two-step transformation. Moreover, a potential advantage of bifunctional catalysts contained in a single catalytic bed would be the better long-term performance, although obtaining a bifunctional catalyst would be a more laborious task.

In the two-bed reactor approach, a high yield to acrolein ( $Y_{ACR}$ ) is necessary in the dehydration step in order to avoid the oxidation of glycerol and to obtain a high yield to acrylic acid ( $Y_{AA}$ ). Witsuthammakul et al. [3], by using HZSM-5 as the first catalytic bed and V-Mo oxides as the second, reported a  $Y_{AA} = 38\%$ , while the mixture of both catalysts promoted the direct oxidation of glycerol to an undesirable oxygenated  $C_2$ , therefore producing less amount of acrylic acid. The same conclusion was achieved by Liu et al. [21] who reported a  $Y_{AA} = 75\%$  by using  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  supported on  $Nb_2O_5$  and vanadium-molybdenum oxides supported on the silicon carbide. This high  $Y_{AA}$  was obtained given that the optimum reaction temperature and the oxygen/glycerol ratio for these two catalysts, were very similar.

For the one-step method, Deleplanque et al. [15] at  $280^\circ C$  obtained a  $Y_{AA} = 28\%$  on  $MoVTaNbO$ , but also a yield to acetic acid of  $23\%$  and to  $CO_x$  of  $45\%$ . Wang et al. [16] reported a  $Y_{AA} = 14\%$  at  $300^\circ C$  with iron oxide embedded in an iron orthovanadate, acrolein ( $28\%$ ) and acetic acid ( $24\%$ ) being the main products. They emphasize that the distance between the two phases of the solid was very important in its catalytic performance. Possato et al. [22] reported a  $Y_{AA} = 16\%$  on  $V_2O_5/MF1$ , the importance of vanadium oxide species standing out in the conversion of acrolein to acrylic acid and in the oxidation of coke formed from glycerol. Nieto et al. [17, 18, 20] achieved a  $Y_{AA} = 50.5\%$  at  $265^\circ C$  on W-V-Nb mixed oxides with a hexagonal tungsten bronze structure, with productivity values of industrial relevance. They have also reported [24] that the formation of acrylic acid requires a close proximity of both acid and redox

sites as well as acid sites with a sufficient strength to catalyse the dehydration reaction, allowing the desorption of acrylic acid.

We have previously studied the glycerol dehydration over catalysts based on an amorphous mesoporous aluminium phosphate ( $\text{AlPO}_4$ ) in liquid [25] and gas [26, 27] phase, obtaining better results in gas phase. The modification of aluminium phosphate with small amounts of a transition metal, especially V [26], as well as Fe and Co [27], gave rise to more active and selective catalysts to produce acrolein. Hence, the activity of the phosphates depends not only on their acidity (mainly acid sites of weak-medium strength), but also on the redox sites. Furthermore, the phosphates showed a high stability, not suffering deactivation after 22h of reaction [27]. Taking into account these previous results, in the present paper we studied the capacity of  $\text{AlPO}_4$  modified with a higher amount (10 wt% - 37 wt%) of Co, Fe and V to catalyze the transformation of glycerol to acrylic acid, via acrolein formation. Thus, in addition to Al-M binary phosphates, we have synthesized new systems of Co supported on  $\text{AlPO}_4$ . The structural characterization of the solids was carried out by X-ray diffraction (XRD) and  $^{27}\text{Al}$  and  $^{31}\text{P}$  Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR) spectroscopy. Likewise, their textural properties were determined, as well as the surface acidity and the nature of the acid sites through pyridine (Py) chemisorption, by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT), respectively.  $\text{CO}_2$  chemisorption was employed to evaluate the basic properties of the solids, whereas  $\text{H}_2$  Temperature Programmed Reduction (TPR) was used to evaluate the capacity of reducibility. Moreover, the propene oxidation was also employed in evaluating the redox sites.

## VI.2. Experimental

### VI.2.1. Catalyst preparation

The Co systems (10 and 20 wt%) were obtained by impregnation of a synthetic  $\text{AlPO}_4$  calcined at  $350^\circ\text{C}$  with a solution of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in methanol. After drying, the solids were calcined in air for 3 h at  $450^\circ\text{C}$ . These solids will be denoted as  $x\text{Co}/\text{AlPO}_4\text{-T}$ , where  $x$  represents the percentage in weight of Co and T, the calcination temperature.

The Al-Co phosphate ( $\text{P}/\text{Al}+\text{Co} = 1$ ;  $\text{Al}/\text{Co} = 3.5$ ; 10 wt% of Co) was prepared by a sol-gel method as previously reported [27, 28], from aqueous solutions of  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and/or  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 wt%). The precipitation agent, aqueous ammonia (25 wt%), was slowly added stirring at  $0^\circ\text{C}$ . The pH value at the precipitation ‘end point’ was 6.7. After filtration, the solid was washed with 2-propanol and dried at  $120^\circ\text{C}$  for 24 h.

For the synthesis of Al-Fe and Al-V phosphates, an aqueous solution of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and vanadyl oxalate, respectively, were employed as previously reported [28, 29]. The amount of Fe in the Al-Fe phosphate was 20.5 wt% (molar ratio  $\text{Al}/\text{Fe} = 1$ ) [28], whereas the amount of V in the Al-V phosphates was 27 wt% ( $\text{Al}/\text{V} = 0.6$ ) and 37 wt% ( $\text{Al}/\text{V} = 0.2$ ) [29].

The binary phosphates will be denoted as  $\text{AlMPO}(x)\text{T}$ , where  $x$  indicates the  $\text{Al}/\text{M}$  theoretical molar ratio and T, the calcination temperature.

As a reference, simple phosphates of Al ( $\text{AlPO}_4$ ); Co [ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ] and Fe ( $\text{FePO}_4$ ) were also synthesized by the aforementioned method with a molar ratio  $\text{P}/\text{M}=1$  [26].

All the solids were calcined at 450°C in air for 3 h, and screened at <0.149 mm to avoid internal diffusion limitations in the reaction.

## VI.2.2. Characterization of catalysts

The textural properties were determined from the adsorption–desorption isotherms of nitrogen at its liquid temperature (350°C), using a Micromeritics ASAP 2000 apparatus. Prior to measurements, all samples were degassed to 0.1 Pa. BET surface areas were determined applying equation at relative pressures in the range  $p/p_0 = 0.05-0.30$ , assuming a cross-sectional area of  $0.162 \text{ nm}^2$  for the nitrogen molecule. The pore size distribution was calculated using the method of Barrett, Joyner and Halenda (BJH) assuming a cylindrical pore model.

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained using Ni-filtered Cu  $K_\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Finely ground samples were scanned at a speed of  $2^\circ/\text{min}$  ( $2\theta = 2-80^\circ$ ) using a Siemens D-500 diffractometer (40 kV, 30 mA).

$^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance spectra were collected on a BRUKER AVANCE 400WB spectrometer using a 4 mm BRUKER double resonance MAS probe. All experiments were performed at room temperature.  $^{27}\text{Al}$  and  $^{31}\text{P}$  MAS NMR were recorded at resonance frequencies,  $\nu_0$ , of 104.26 and 161.98 MHz, respectively.  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solutions were used as external standard references for Al and P chemical shifts, respectively. The data were processed by Fourier transformation, phase correction and baseline correction using the Dm2005test NMR data processing software.

Total acidity was measured by Temperature Programmed Desorption of pyridine (Py-TPD), using an apparatus from PID Eng&Tech with a TCD

(thermal conductivity detector). Before the adsorption experiments started, the catalyst (30 mg) was pre-treated in situ from room temperature to 400°C (rate of 20°C/min). After the catalyst pre-treatment, saturation of the sample with pyridine was carried out at 50°C for 30 min, thereafter, physisorbed pyridine was desorbed at 50°C for 60 min. Then the measurements were performed in the range of 50-450°C, with a heating rate of 10 °C/min to remove the chemisorbed pyridine.

Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) spectra of absorbed Pyridine were recorded on a FTIR instrument (Bomem MB-3000) equipped with an “environmental chamber” (Spectra Tech) placed in a diffuse reflectance attachment (Spectra Tech, Collector). A resolution of 8 cm<sup>-1</sup> was used with 256 scans to obtain a spectrum from 4000 to 600 cm<sup>-1</sup>. The reference spectrum of the sample was recorded at 350°C. Pyridine (99.8% from Aldrich) adsorption was carried out at 120°C for a certain period of time (typically 1 h), allowing the saturation of the catalyst surface. The samples were subsequently degassed in 4 stages of 1 h each at 50°C, 150°C, 200°C and 300°C, respectively.

H<sub>2</sub> TPR experiments were performed on a Micromeritics Autochem 2910 analyser. Samples of 50 mg were first treated in Ar at 150°C for 1 h and then put into contact with an H<sub>2</sub>/Ar mixture (10 mol% of H<sub>2</sub>; 50 mL/min) and heated (5°/min) to a final temperature of 950°C. The amount of H<sub>2</sub> consumption was estimated from the peak area in the TPR profiles.

The basicity of the samples was evaluated by CO<sub>2</sub>-chemisorption on a Micromeritics ASAP2010 Chemi apparatus. The U-shaped sample tube containing 150 mg of the catalysts was first flushed under a He (Praxair, 99.9997%) flow at 300°C for 2 h and then evacuated for 2 h down to a residual pressure ( $<6.6 \cdot 10^{-7}$  MPa). A first CO<sub>2</sub> (Praxair, 99.2 %) adsorption isotherm was recorded at 50°C. Then the sample was evacuated at the same temperature

and a second CO<sub>2</sub> adsorption isotherm was measured. From the difference between the two isotherms, the amount of carbon dioxide chemisorbed on the samples at 50°C, was obtained. The interception of a linear interpolation done on the difference points measured between 0.026 and 0.091 MPa, was taken as a measure of the total basicity of the samples.

The oxidation of propene was carried out in a continuous flow fixed bed reactor under atmospheric pressure in a U-shaped quartz reactor. The catalyst particles (150 mg; 200 μm < Ø < 315 μm) were mixed with quartz spheres (100 μm < Ø < 315 μm) until the catalytic bed reached 1 mL. The temperature was monitored by a thermocouple located in the catalyst bed. The reaction mixture was analysed using an on-line Varian GC CP3800 equipped with three detectors. A Hayesep column coupled with a Molecular Sieve column and a thermal conductivity detector (TCD), were used to separate and quantify O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O. Likewise, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O and other compounds were analysed in a DB-5MS column ((5%-Phenyl)-methylpolysiloxane, 50m x 0.25 mm x 0.25 μm) coupled with a flame ionization (FID) detector. A blank test showed the absence of homogeneous reactions, as well as the inactivity of the quartz spheres and the reactor.

### **VI.2.3. Catalytic test**

The glycerol transformation was carried out in a continuous-flow fixed bed reactor (9 mm internal diameter and 230 mm long) under atmospheric pressure. The temperature was monitored by a thermocouple located in the catalyst bed. The reaction mixture was collected in two consecutive ice traps, which were then analysed without preliminary extraction or separation of water. The analysis was carried out by gas chromatography (GC) equipped with a



flame ionization detector (FID) using a Supelcowax-10 column (100% poly(ethylene glycol), 30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m). In addition, a molecular sieve was used to quantify the CO<sub>2</sub> production, measuring the volume of CO<sub>2</sub> formed during the reaction. The formation of CO was discarded by using a thermal conductivity detector (TCD).

The catalyst (0.2 g, <0.149 mm) was mixed with silicon carbide (0.325-0.425 mm) until 0.6 g. The mixture was pre-treated at the reaction temperature for 2 h in a N<sub>2</sub> flow (50 mL/min). A 36 wt% glycerol (99.5%, Sigma-Aldrich) aqueous solution was fed at 0.6 mL/h (2.54·10<sup>-3</sup> mol/h), which resulted in a contact time of 4.72 g<sub>cat</sub>·min/mmol. The products were identified through chromatographic patterns and/or GC-MS as previously reported [27]. A blank test showed the absence of homogeneous reactions and the inactivity of the reactor and the silicon carbide.

In order to avoid the polymerization of acrolein, hydroquinone was added (0.2 wt%) to the aqueous solution of glycerol in the feed and also to the cold traps where the reaction products were collected. The hydroquinone also allowed the carbon balance to be estimated.

The glycerol conversion ( $X_{Gly}$ ) was calculated from  $X_{Gly} = (\text{mol}_{Gly,in} - \text{mol}_{Gly,out}) \cdot 100 / \text{mol}_{Gly,in}$ , whereas the selectivity ( $S_i$ ) and the yield ( $Y_i$ ) to product  $i$  were expressed as mol% on a C atom basis.

The rate values of the product formation ( $r_i$ ) were obtained from the yield values by the equation  $r_i = Y_i \cdot F_{Gly} / 100 \cdot w$ , where  $w$  is the catalyst weight (g) and  $F_{Gly}$  is the feed rate of glycerol ( $\mu$ mol/s).

Carbon balance (mol%) was calculated by summing up the amount of unreacted glycerol and the total quantities of the identified products.

## VI.3. Results and discussion

### VI.3.1. Characterization of the solids

#### VI.3.1.1. Textural properties

Concerning the textural analysis, the nitrogen isotherms obtained for all the solids studied were type IV of the Brunauer, Deming and Teller (BDDT) classification, exhibiting a H1 hysteresis loop that indicates mesoporous solids. However the solids with V presented a reversible type II nitrogen isotherm without hysteresis, characteristic of the non-porous absorbents [29]. The values of surface area,  $S_{\text{BET}}$ , of pore volume,  $V_{\text{p}}$ , and of mean pore diameter,  $d_{\text{p}}$ , obtained for the solids are compiled in Table VI.1. It can be seen that among the simple phosphates, the  $\text{AlPO}_4$  showed the highest surface area ( $S_{\text{BET}}=199.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and pore volume ( $V_{\text{p}}= 0.82 \text{ mL/g}$ ) and the smallest pore diameter ( $d_{\text{p}}= 165 \text{ \AA}$ ). With the addition of any metal the  $S_{\text{BET}}$ , as well as the  $V_{\text{p}}$  decreased with respect to the  $\text{AlPO}_4$ . In the  $10\text{Co}/\text{AlPO}_4$ -450 the  $S_{\text{BET}}$  decreased by 23%, whereas the decrease was 35% in the coprecipitated solid, this loss being almost the same as in the  $20\text{Co}/\text{AlPO}_4$ -450 (34%). It was also remarkable that the  $d_{\text{p}}$  increased in the  $\text{AlCoPO}(3.5)$ 450, while in the supported systems, it remained practically constant. Regarding the solids with V, they exhibited very  $S_{\text{BET}}$  values, given their non-porous character.

**Table VI.1:** Textural properties, acidity measurements from Py-TPD and B/L+B ratio for each catalyst after pyridine degassing for 1 hour at 150°C and 300°C on all the solids studied.

Catalyst	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{P}}$ (mL/g)	$d_{\text{P}}$ (Å)	Acidity		Strength of acid sites (%)			Acid sites nature	
				( $\mu\text{mol/g}$ )	( $\mu\text{mol/m}^2$ )	Weak (80-200°C)	Medium (200-300°C)	Strong (>300°C)	B/L+B (150°C)	B/L+B (300°C)
<b>10Co/AlPO<sub>4</sub>-450</b>	152.9 ± 0.5	0.64	166	143	0.9	59	22	19	0.11	0.07
<b>20Co/AlPO<sub>4</sub>-450</b>	132.1 ± 0.4	0.52	158	128	1.0	57	20	22	0.22	0.34
<b>AlCoPO(3.5)450</b>	129.3 ± 0.4	0.71	220	106	0.8	63	22	15	0.32	0.36
<b>AlPO<sub>4</sub>450</b>	199.1 ± 0.8	0.82	165	144	0.7	72	20	8	0.47	0.38
<b>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>450</b>	8.2 ± 0.1	0.06	290	4	0.5	-	-	-	-	-
<b>AlFePO(1)450</b>	97.2 ± 0.2	0.29	120	119	1.2	77	12	11	0.18	0.23
<b>FePO<sub>4</sub>450</b>	55.8 ± 0.1	0.31	223	150	2.7	63	25	12	0.25	0.61
<b>AlVPO(0.6)450</b>	7.84 ± 0.03	0.02	103	13	1.7	51	27	22	0.65	-
<b>AlVPO(0.2)450</b>	1.91 ± 0.08	0.01	243	3	1.6	-	-	-	-	-

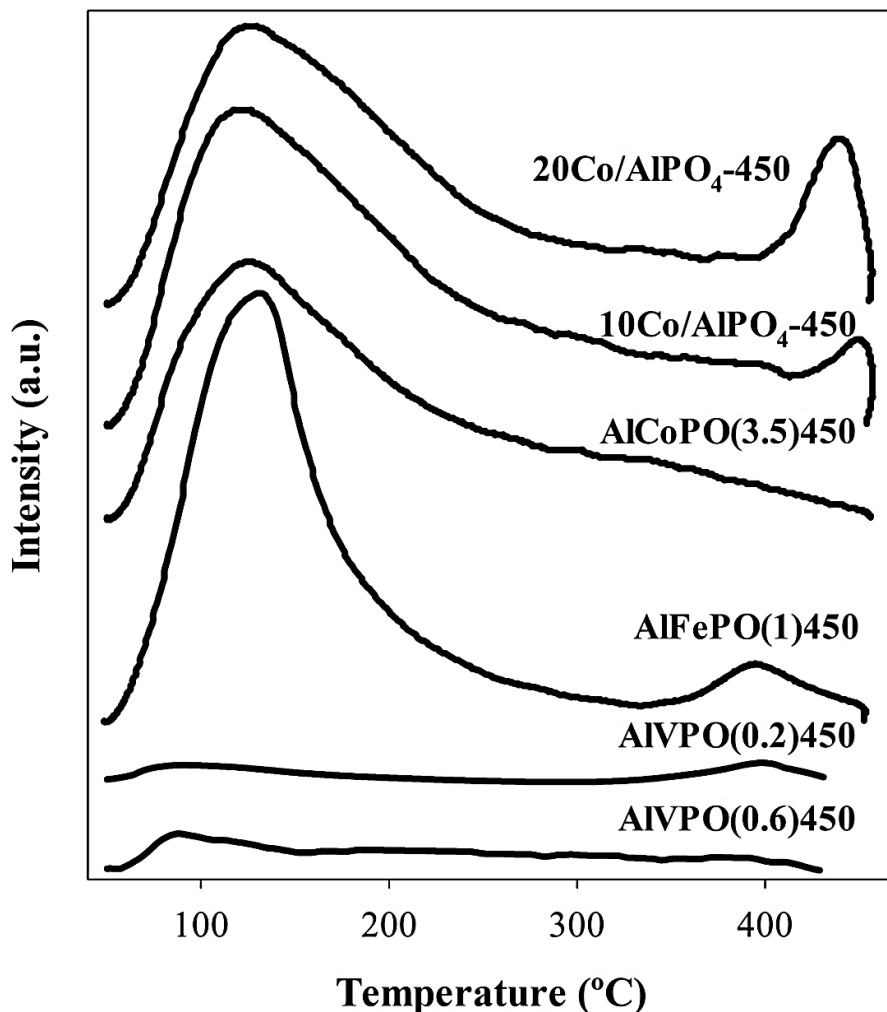
### VI.3.1.2. Acid and base properties

In respect to the results from the Py-TPD, the systems containing cobalt and iron exhibited a similar profile, Figure VI.1, to that previously obtained for  $\text{AlPO}_4$  [26], with a maximum intensity between 100°C and 200°C. In addition, a second maximum between 400°C and 450°C was observed for 10Co/ $\text{AlPO}_4$ -450 and 20Co/ $\text{AlPO}_4$ -450, and at 395°C for  $\text{AlFePO}(1)450$ . For the systems containing vanadium, the desorbed pyridine was practically negligible, as indicated by the almost flat profiles obtained.

Table VI.1 shows the total acidity of the solids and the distribution of the acid sites according to its strengths following the criteria indicated. Normally, the higher the  $S_{\text{BET}}$ , the higher the acidity value. Thus, the  $\text{AlPO}_4$ 450 was the simple phosphate with the highest acidity (144  $\mu\text{mol/g}$ ). With the addition of a 10 wt% of Co, the total acidity decreased by 26% in the coprecipitated solid and it remained practically unchanged in the impregnated one, whereas both solids experimented an increment in the percentage of strong acid sites, more noticeable in the impregnated solid. With the addition of a 20 wt% of Co, the acidity and the strength followed the same tendency, while the density of acid sites increased with the percentage of Co. In the  $\text{AlFePO}(1)450$ , a decrease in the total acidity (but an increase in the density) was observed, as well as a decrease in the medium acid sites.

The DRIFT spectroscopy distinguishes between Lewis (L) and Brönsted (B) acid sites. In order to estimate which ones were more abundant and their strength, the  $B/(L+B)$  ratio has been calculated at two temperatures 150°C and 300°C of desorbed pyridine, Table VI.1. As can be seen, all the phosphates possessed both kinds of acid sites, the  $\text{AlPO}_4$  showing a majority of Lewis. The formation of Lewis acid sites was favoured by the addition of a second metal, with the exception of V. For the same amount of Co, the impregnated solid had

more Lewis acid sites than the coprecipitated system, whereas in the 20Co/AlPO<sub>4</sub>-450, the Lewis acid sites decreased with respect to the 10Co/AlPO<sub>4</sub>-450. The high percentage (61%) of the strong Bronsted acid sites in the FePO<sub>4</sub> is remarkable, although the modification of AlPO<sub>4</sub> with Fe produced a decrease in the Bronsted acid sites.



*Figure VI.1: Pyridine-TPD profiles of some solids studied.*

Under the present experimental conditions in the CO<sub>2</sub> TPD experiments, chemisorption of CO<sub>2</sub> was not observed with any of the solids studied. This

could be due to the amount of CO<sub>2</sub> desorbed, being inferior to that required by the sensitivity of the detector. However, Bautista et al. [30] previously published that a AlPO<sub>4</sub> synthesized by the same method and calcined at the same temperature adsorbed 92 μmol/g of CO<sub>2</sub> in a TPD experiment. Likewise, the titration of AlPO<sub>4</sub> with a cyclohexane solution of benzoic acid gave a positive result [31]. Consequently, the presence of basic sites in the solids here studied should not be ruled out.

### VI.3.1.3. Reducibility

As far as the TPR profiles of vanadium systems are concerned, they are presented by the H<sub>2</sub> consumption as a function of the temperature in Figure VI.2, and the corresponding values of consumption of H<sub>2</sub> per g of catalyst and per at-g of metal, are collected in Table VI.2. For the calculation of the values per at-g of metal, the metal theoretical content in the catalysts containing Co was used, whereas the Fe and V content was that obtained by ICP analysis, as previously reported [28, 29].

As can be seen in Figure VI.2, the profiles of both Co supported systems were similar with maxima in the 380-580°C temperature range and another peak around 900°C. The maximum around 380°C can be assigned to Co oxide species according to the profiles obtained by two commercial Co oxides. Thus, the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reduction to metallic cobalt would take place through two steps: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → CoO → Co at 290°C and around 350°C, respectively [32]. The H<sub>2</sub>/M values (around 1) for these solids, Table VI.2, is in accordance with this assignation. The small peak at 580°C could indicate an interaction of Co oxide species with the support [32]. In fact, the peak at 900°C was assigned to Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> [33, 34]. Furthermore, the profile of the AlCoPO(3.5)450 started at 600°C indicating Co species, which are more difficult to reduce than those of

Co oxides. However, the Al presence in the Co phosphate promoted the reduction of the Co species according to the difference in the profiles of the binary and simple Co phosphates. The asymmetric profiles exhibited by both phosphates, as well as the high value of the  $H_2/Co$  ratio were in agreement with to the existence of  $Co^{2+}$  species with different coordination and of  $Co^{+3}$  species [27], although the main phase of Co phosphate was a  $Co_2P_2O_7$  (JCPDS 34-1378) [26], Figure VI.3.

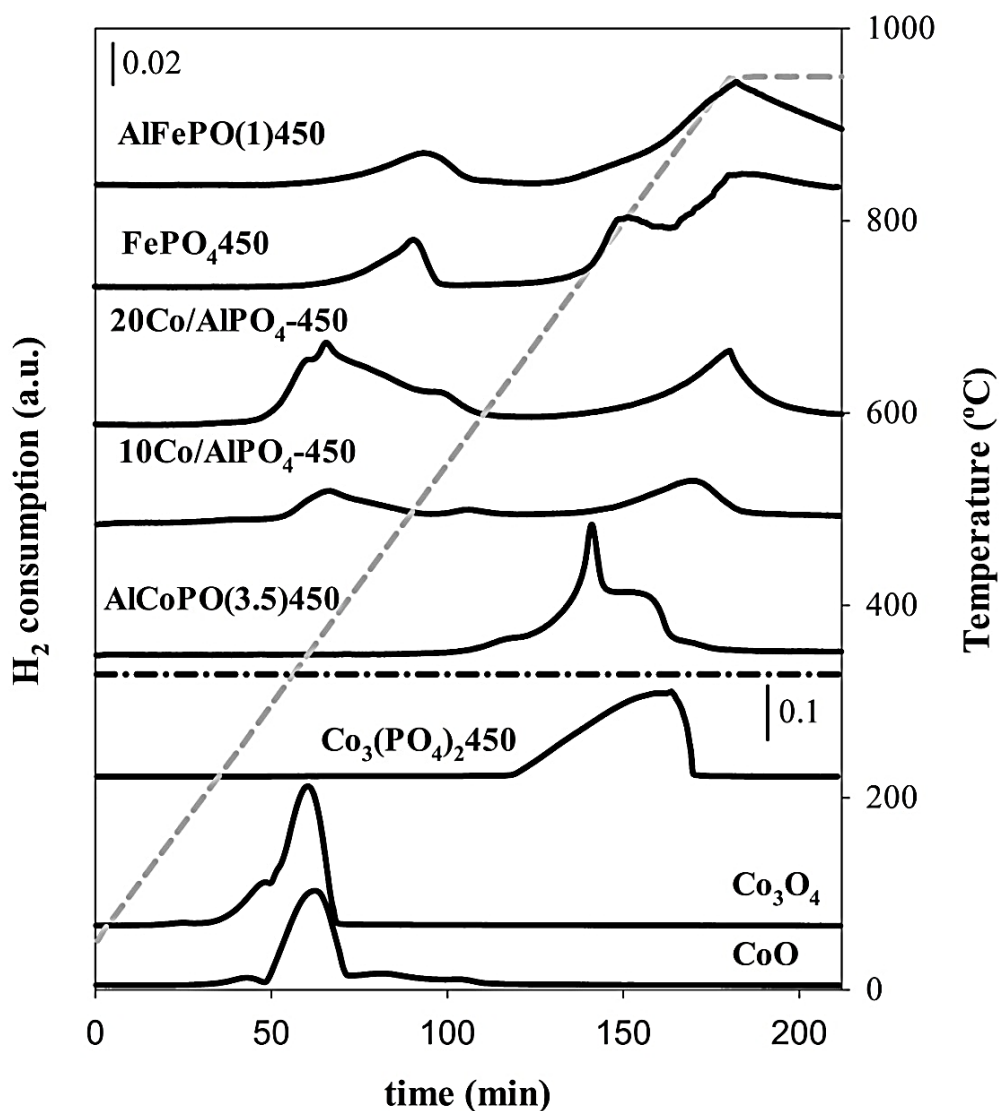


Figure VI.2: TPR profiles of some solids studied.

**Table VI.2:** H<sub>2</sub> consumption and temperature of each peak after deconvolution from TPR of all the solids studied.

Catalysts	Temperature (°C)	H <sub>2</sub> (mmol/g)	H <sub>2</sub> /ato-g <sub>M</sub> (mmol <sub>H<sub>2</sub></sub> /mat-g <sub>M</sub> )
<b>10Co/AlPO<sub>4</sub>-450</b>	380	1.3	0.8
	580	0.3	0.2
	900	1.7	1.0
<b>20Co/AlPO<sub>4</sub>-450</b>	378	3.0	0.9
	532	0.8	0.2
	949	2.4	0.7
<b>AlCoPO(3.5)450</b>	665	0.7	0.4
	752	1.8	1.1
	807	1.5	0.9
<b>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>450</b>	863	25.3	3.1
<b>CoO</b>	363	8.8	0.7
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	290	3.5	0.3
	353	10.4	0.8
<b>AlFePO(1)450</b>	512	1.2	0.4
	830	1.3	0.4
	950	6.3	1.9
<b>FePO<sub>4</sub>450</b>	506	1.5	0.3
	810	2.5	0.4
	950	13.2	2.4
<b>AlVPO(0.6)450</b>	508	2.0	0.5
<b>AlVPO(0.2)450</b>	505	3.0	0.5

The profiles of reduction of the FePO<sub>4</sub>450 and the AlFePO(1)450, Figure VI.2, showed three asymmetric reduction peaks at 506, 810 y 950°C, that can be assigned to the following reactions: FePO<sub>4</sub> → Fe<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> → Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> → Fe [35, 36]. However, the first reduction peak of the AlFePO(1)450 started at a lower temperature than that of FePO<sub>4</sub>450, indicating once again the favourable effect of Al in the reduction of Fe species [37]. The TPR profiles of the Al-V phosphates [38] revealed the existence of various types of vanadia species, β-VOPO<sub>4</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, in each catalyst, whose reduction took place in



two temperature intervals, 290°C-698°C ( $V^{+5} \rightarrow V^{+4}$ ) and 773°C-950°C ( $V^{+4} \rightarrow V^{+3}$ ).

### VI.3.1.4. Structural characterization

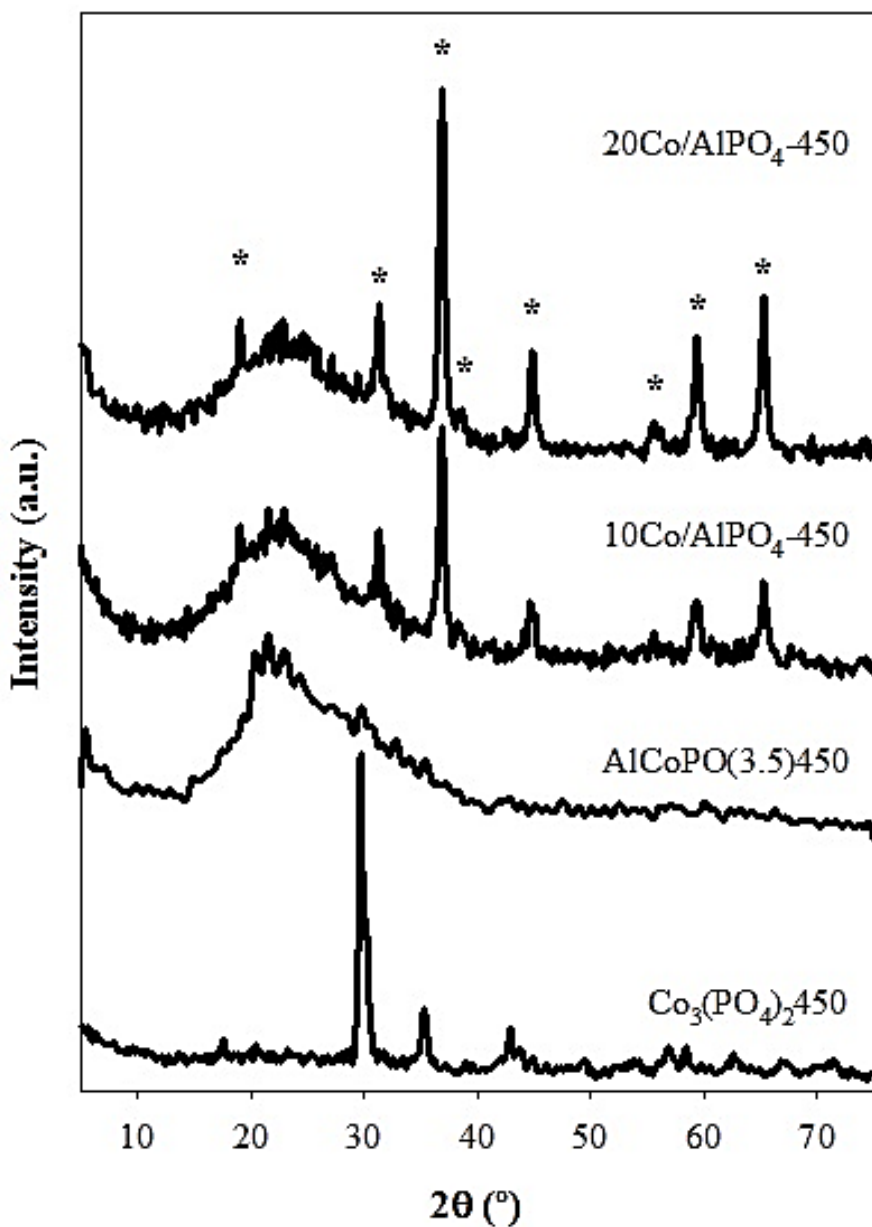
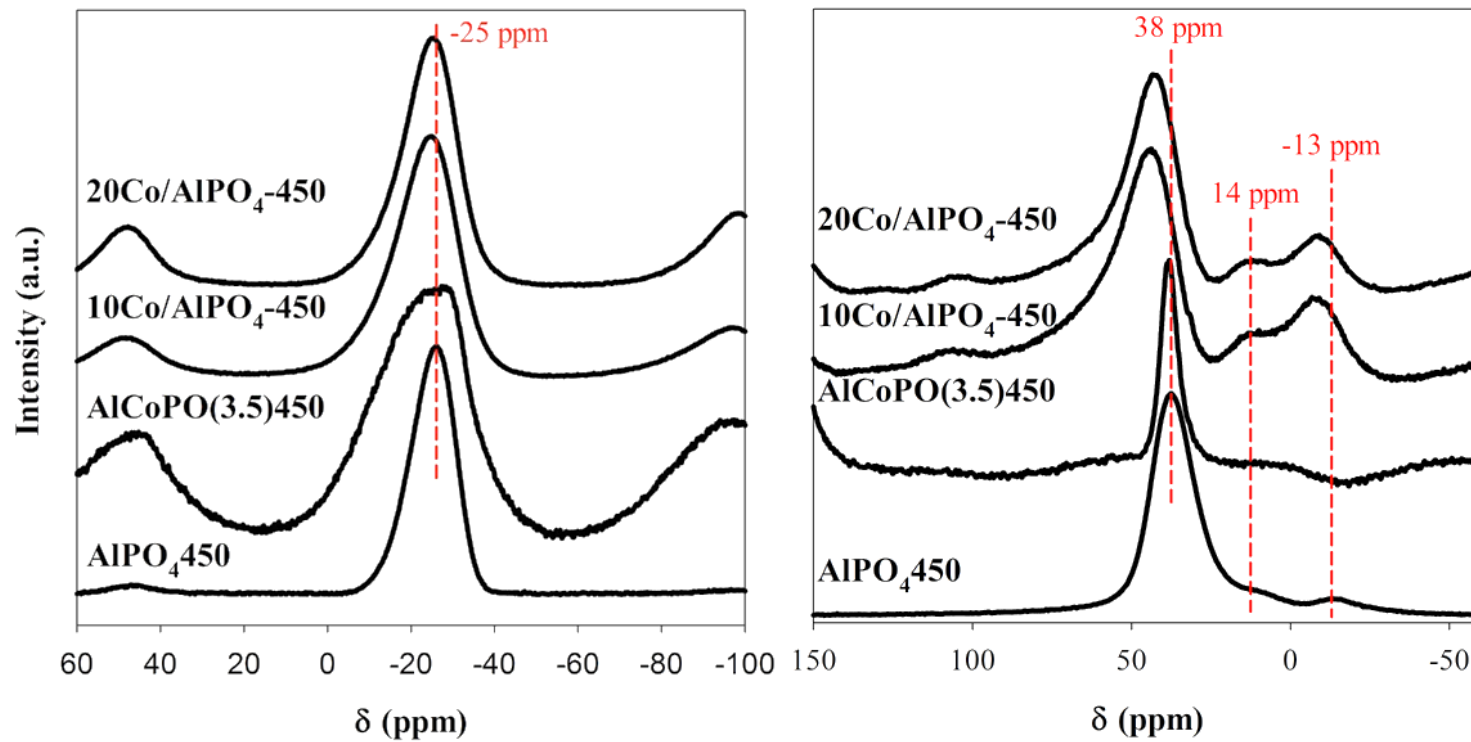


Figure VI.3: XRD patterns of some solids studied (\* Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub>).

The XRD analysis of the Co supported systems corroborated the formation of a  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  spinel (JCPDS 38-0814), Figure VI.3, as well as the amorphous character of the binary phosphates [26].

Likewise, the  $^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra also indicated the interaction of the Co species with the  $\text{AlPO}_4$ . Thus, all the  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra, Figure VI.4, showed a peak around -25 ppm typical of tetrahedrally coordinated phosphorous in amorphous aluminium phosphates [27, 39]. In the  $\text{AlCoPO}(3.5)_450$  spectrum in particular, this signal was wider and shifted toward the upper field, probably due to the presence of Co in the second coordination sphere of phosphorous,  $\text{P}(\text{OAl})_3(\text{OCo})$ . In fact, after the deconvolution of the signals, a new component around -13 ppm appeared, which was especially important in the coprecipitated system. However, the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR results indicated significant differences between the coprecipitate and supported solids, Figure VI.4. Thus, the spectrum of the coprecipitated system was similar to that of  $\text{AlPO}_4$ , with a signal around 38 ppm corresponding to  $\text{Al}(\text{OP})_4$  [27]. In the impregnated solids, this signal was wider and shifted towards the lower field, indicating the formation of the spinel  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ . Likewise, the peaks around 14 and -13 ppm, that increased in relation to those in the  $\text{AlPO}_4450$  spectrum, can be assigned to the octahedral coordination  $\text{Al}(\text{OP})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  and to the pentahedral coordination [27, 39], respectively.



*Figure VI.4:  $^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra for some solids studied.*

### VI.3.1.5. Propene oxidation

The reaction of propene oxidation was carried out under the following experimental conditions: 400°C, 0.15 g of catalyst, 2.15 mL/min of propene, 5.35 mL/min of air and 7.5 mL/min of helium, in which the absence of diffusional problems was confirmed. Under these kinetic conditions, the main products detected were acrolein and products of total oxidation, mainly CO<sub>2</sub>. The formation of undetected products and/or of polymeric products cannot be ruled out, taking into account the mismatch of the C balance during the reaction, especially at the beginning. Thus, all the catalysts were tested for 15 h and after the reaction, they became black. The termogravimetric analysis of some used solids gave approximately 15 wt% coke.

**Table VI.3:** Propene conversion ( $X_{C_3H_6}$ ) and rate of production of different products at steady state (Experimental conditions: T: 400°C; w: 0.15 g;  $F_{C_3H_6}$ : 2.15 mL/min;  $F_{air}$ : 5.35 ml/min;  $F_{He}$ : 7.5 mL/min).

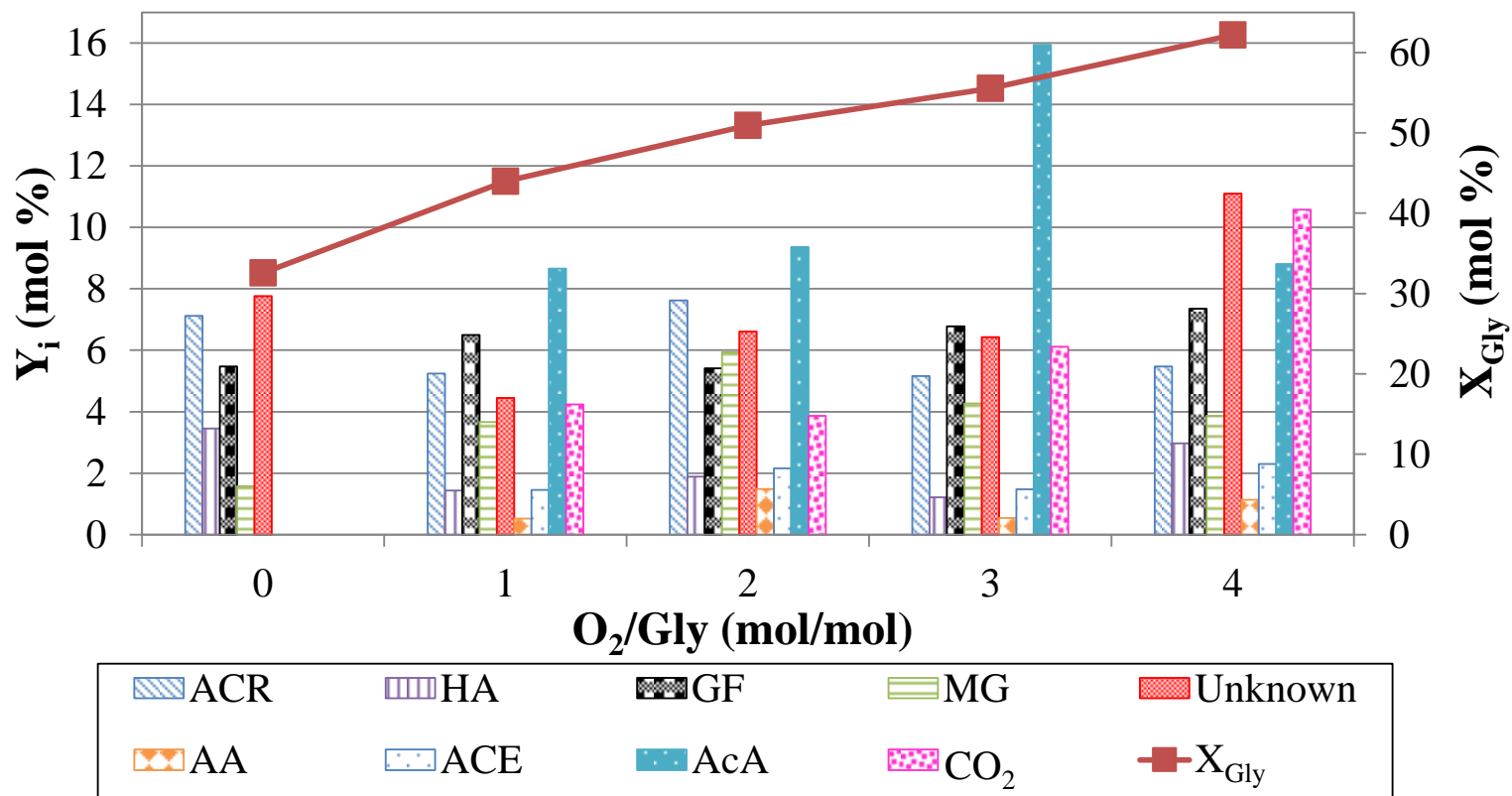
Catalysts	$X_{C_3H_6}$ (mol%)	$r_{ACR}$ $r_{CO_2}$ $r_{CO}$			$\frac{\mu mol_{ACR}}{mat-g_M \cdot min}$	$\frac{\mu mol_{CO_2}}{mat-g_M \cdot min}$
		$\mu mol/g_{cat} \cdot min$				
<b>10Co/AlPO<sub>4</sub>-450</b>	8	1.1	40.8	2.3	0.6	24
<b>20Co/AlPO<sub>4</sub>-450</b>	12	0.6	71.9	0.9	0.2	21
<b>AlCoPO(3.5)450</b>	4	1.9	11.0	1.8	1.1	6
<b>AlPO<sub>4</sub>450</b>	5	1.5	15.6	2.6	-	-
<b>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	3	1.4	8.1	1.1	0.2	1
<b>FePO<sub>4</sub>450</b>	5	2.7	15.1	2.2	0.4	2
<b>AlVPO(0.6)450</b>	15	3.8	26.8	11.6	0.9	6

Table VI.3 shows the propene conversion and the formation rate of acrolein, CO<sub>2</sub> and CO values obtained on all the catalysts at the steady state (3 h of time on stream). At the beginning of the reaction, the selectivity to acrolein decreased while the selectivity to CO<sub>2</sub> increased. Hence, the formation of

carbon oxides probably took place from the direct oxidation of propene and/or acrolein, as well as from the gradual combustion of coke products formed over the catalysts. As can be seen, on all the catalysts, the formation of carbon oxides predominated in respect to the acrolein formation. This fact was more evident in the supported systems, the 20Co/AlPO<sub>4</sub>-450 exhibiting the highest formation rate of carbon oxides (72+1 μmol/g<sub>cat</sub>·min). The activity to produce acrolein and carbon oxides of AlPO<sub>4</sub> is noticeable, taking into consideration that it does not possess redox properties. Therefore, the formation of acrolein (and subsequent oxidation) from propene cannot only be explain by a Mars-van Krevelen mechanism [40].

### **VI.3.2. Glycerol transformation in the presence of oxygen**

Under the current experimental conditions, acrylic acid (AA), acetaldehyde (ACE), acetic acid (AcA) and CO<sub>2</sub>, were detected. In addition, the typical compounds obtained in the absence of oxygen, acrolein (ACR) and hydroxyacetone (HA), and the product of glycerol acetalization with formaldehyde, glycerol formal (GF), were also detected. The formation of ACE is remarkable given that in the absence of oxygen, it had never been detected previously [26, 27], in spite of being a reaction product in the glycerol dehydration widely reported [11]. Methylglyoxal (MG) has also been detected. Regarding the “Unknown” compounds, they include those compounds detected only in traces (ethanol, formic acid, formaldehyde, oxalic acid and glycidol), those detected but not identified, as well as non-detected compounds, which could be implied in the coke formation [26, 27]. The yield values to these “Unknown” compounds have been calculated subtracting the sum of the yields to detected products from the conversion. Some other products were quantified but in smaller amounts, as 2-ethyl-4-methanol-1,3-dioxalane, 1,3-propanedioldiacetate and phenol.



**Figure VI.5:** Glycerol conversion ( $X_{Gly}$ ) and yield to reaction products ( $Y_i$ ) on ALVPO(0.6)450 as a function of molar ratio  $O_2/Gly$ . (36wt% glycerol;  $F_{Gly} = 0.7 \mu\text{mol/s}$ ;  $F_{N_2} = 17 \text{ mL/min}$ ;  $w = 0.2 \text{ g}$ ;  $280^\circ\text{C}$ ; time on stream = 3h with  $O_2$  and 1h without  $O_2$ ).

### VI.3.2.1 Influence of the reaction parameters

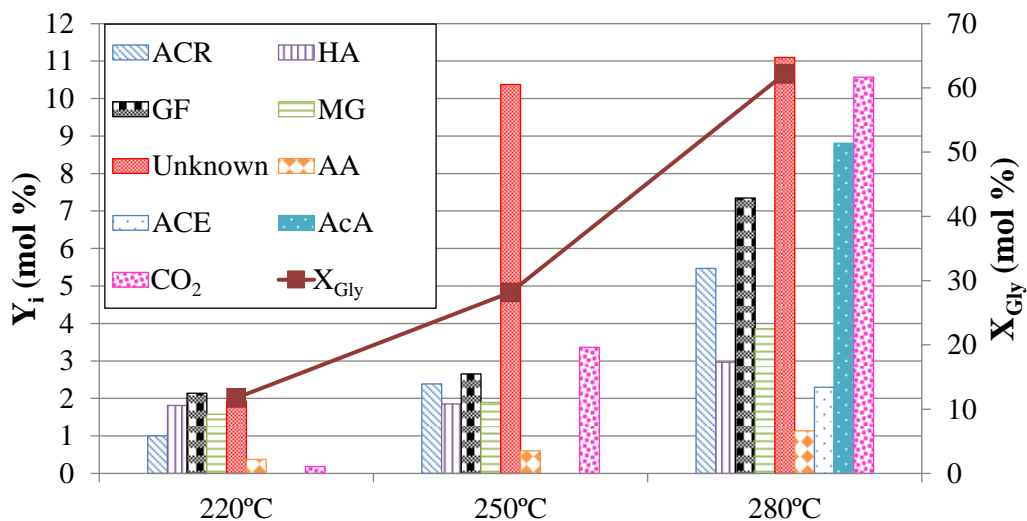
The influence of the amount of oxidant agent and the reaction temperature on the conversion ( $X_{\text{Gly}}$ ) and yield to reaction products, has been studied, in order to determine the optimal conditions of reaction. In the study of each parameter, a single load of catalyst was employed. However, before changing one variable, the glycerol flow was stopped and the catalyst was treated with  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$ . In Figure VI.5 and VI.6 the results obtained on  $\text{AlVPO}(0.6)_{450}$  at 3h of reaction are shown.

In Figure VI.5, the change of conversion and yield values as function of the molar ratio  $\text{O}_2/\text{Gly}$ , by varying the  $F_{\text{O}_2}$  and remaining constant the  $F_{\text{Gly}}$ , is shown. As can be seen, the glycerol conversion increased gradually with the increase of the flow of  $\text{O}_2$ , in accordance with that reported by Wang and Chieregato [16, 20], which revealed the importance of oxygen in the reaction. Likewise, adding  $\text{O}_2$  as a reagent produced a decrease in the yield to dehydration products, acrolein and hydroxyacetone, as was reported by Wang et al. [16], as well as in the yield to “Unknown” compounds. Methylglyoxal has been detected both in the presence and in the absence of  $\text{O}_2$ , although as expected the yield values were greater in the presence of oxygen, given that the oxidative dehydrogenation is favoured [3], due to the endothermic and reversible character of the dehydrogenation reaction. However, in the absence of oxygen it was also formed, as happened in the 2-propanol transformation in which the formation of propanone on this same catalyst took place [29]. The yield to methylglyoxal attained a maximum for  $\text{O}_2/\text{Gly}=2$ , and slightly decreased for superior values. An increase in the methylglyoxal yield implied a decrease in the yield to hydroxyacetone, hence its formation could take place most probably by dehydrogenation of hydroxyacetone. Regarding the formation of glycerol formal (GF), the yield values remained practically unchanged with the molar ratio  $\text{O}_2/\text{Gly}$ .

The highest selectivity and yield to acrylic acid was also obtained for values of  $O_2/Gly$  molar ratio=2, in accordance with some reported studies [15, 17, 18, 20]. A higher flow of  $O_2$  could give rise to the total oxidation of AA. In fact, at  $O_2/Gly \geq 2$  the formation of “Unknown” compounds and acetic acid, as well as of the total oxidation product,  $CO_2$ , was promoted. The acrolein and/or hydroxyacetone (or methylglyoxal) could also contribute to the formation of these compounds, given that their yield values decreased as the oxygen was in excess. In this respect, Liu et al. [23] reported 3-hydroxypropionaldehyde and hydroxyacetone as the main sources of  $CO_x$  formation. Likewise, Soriano et al. [17] reported that the secondary reactions of acrolein gave rise to  $CO_x$ .

In regard to the influence of the reaction temperature, Figure VI.6, the glycerol conversion increased with the temperature as expected, according to the results reported [17, 19, 20, 22]. However, this increase of conversion especially beyond  $250^\circ C$  implied the formation preferably of  $CO_2$ , acetic acid and “Unknown” compounds, although the formation of these last compounds greatly increased between  $220^\circ C$  and  $250^\circ C$ . Less pronounced was the increase of yield to acrolein and hydroxyacetone (or MG) in the temperature range studied, as well as that of acrylic acid, whose maximum yield value was around 1% at  $280^\circ C$ . As can also be seen in Figure VI.6, the formation of acetaldehyde and acetic acid needs the highest temperature studied,  $280^\circ C$ . An increase in the yield to acrolein until reaching a reaction temperature of  $300^\circ C$ - $320^\circ C$ , followed by a decrease, has been reported in the presence of oxygen [19, 22].

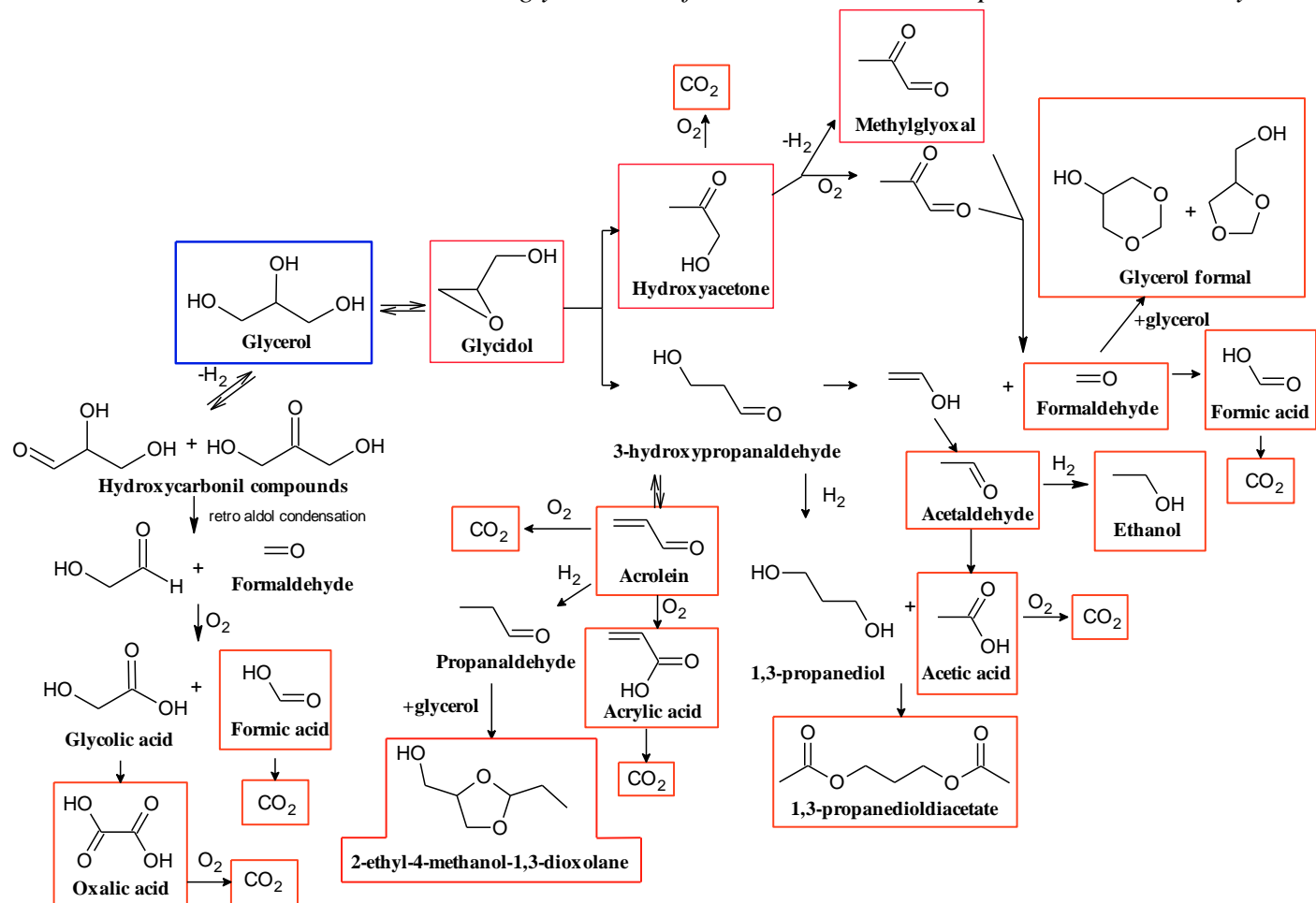




**Figure VI.6:** Glycerol conversion ( $X_{Gly}$ ) and yield to reaction products ( $Y_i$ ) on  $AlVPO(0.6)450$  as a function of reaction temperature. (36wt% glycerol;  $F_{Gly} = 0.7 \mu\text{mol/s}$ ;  $F_{N_2} = 17 \text{ mL/min}$ ;  $F_{O_2} = 4 \text{ mL/min}$   $w = 0.2 \text{ g}$ ;  $280^\circ\text{C}$ ; time on stream = 3h).

Based on the identified products in the present study, the reactions involved in the glycerol transformation, which we previously reported [26], could be extended as shown in Scheme VI.1. Thus, acetaldehyde, formed from 3-hydroxypropanaldehyde by a retro aldol condensation, is oxidized to acetic acid, which could react with 1,3 propanediol (reduction product of 3-hydroxypropanaldehyde) giving rise to 1,3-propanedioldiacetate. The acrolein can undergo an oxidation to acrylic acid or a reduction to propanaldehyde, which could react with glycerol producing 2-ethyl-4-methanol-1,3-dioxolane. Many routes generating  $\text{CO}_2$  are suggested in Scheme VI.1.

**Scheme VI.1.** Possible reactions involved in the glycerol transformation. The detected products are shown by rectangles.

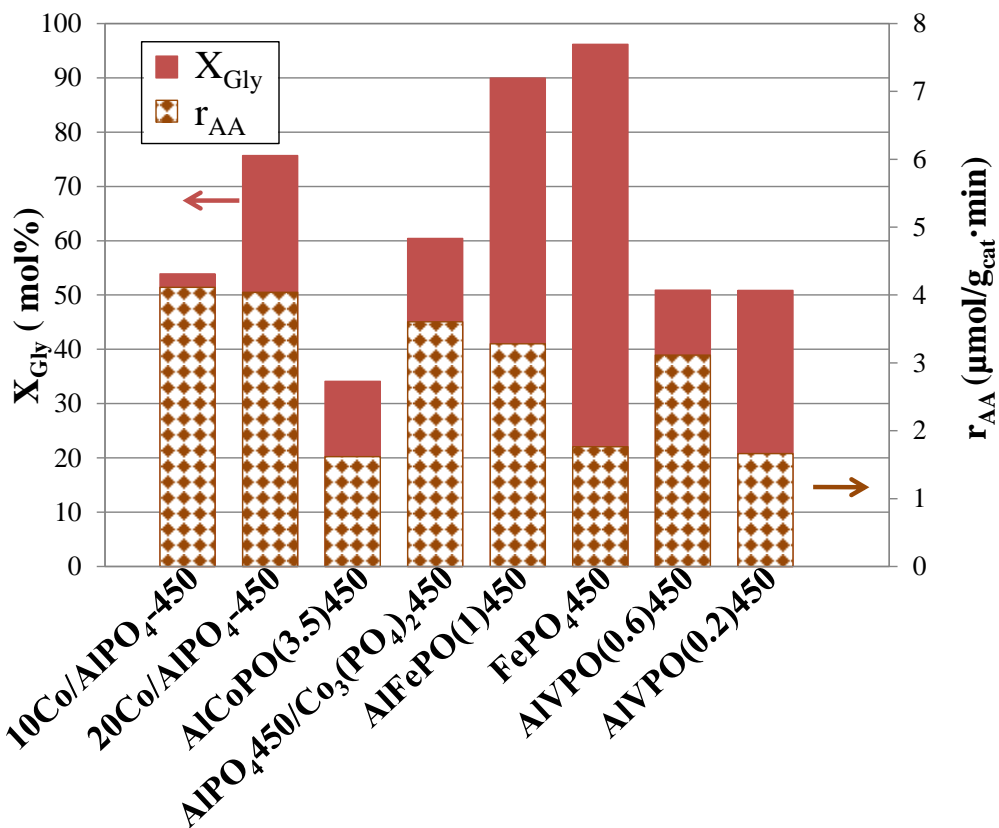


### VI. 3.2.2 Catalytic behaviour of the solids

Figure VI.7 shows the values of glycerol conversion and of acrylic acid formation rate obtained over the solids studied. As can be seen, the highest values of conversion (around 90%) were obtained for the solids containing Fe, followed by those with Co (around 75%), and finally by those with V (around 50%). However, the most active solids in the acrylic acid formation were the two Co supported systems, which exhibited the same rate value ( $4.1 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}$ ). It is remarkable that for the same percentage of Co (10 wt %), the supported system, 10Co/ $\text{AlPO}_4$ -450, was more active in the glycerol transformation and, concretely in the acrylic acid formation, than that obtained by precipitation, AlCoPO(3.5)450. Furthermore, the presence of Al in the Fe and V phosphates promoted the formation of acrylic acid. Thus, the Al-Fe phosphate was more active than the  $\text{FePO}_4$ , and the AlVPO(0.6)450 (with a greater amount of Al) being more active than AlVPO(0.2)450. The lower activity of this binary phosphate could be related to the presence of  $\text{V}_2\text{O}_5$  in addition to the main phase of  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> [29]. In fact, Shen et al. [19] reported the inactivity of  $\text{V}_2\text{O}_5$  for producing acrylic acid in the temperature range of 250-350°C, whereas Possato et al. [22] reported a very low activity,  $X_{\text{Gly}}$  (40%) and  $Y_{\text{AA}}$  (2%), at 350°C.

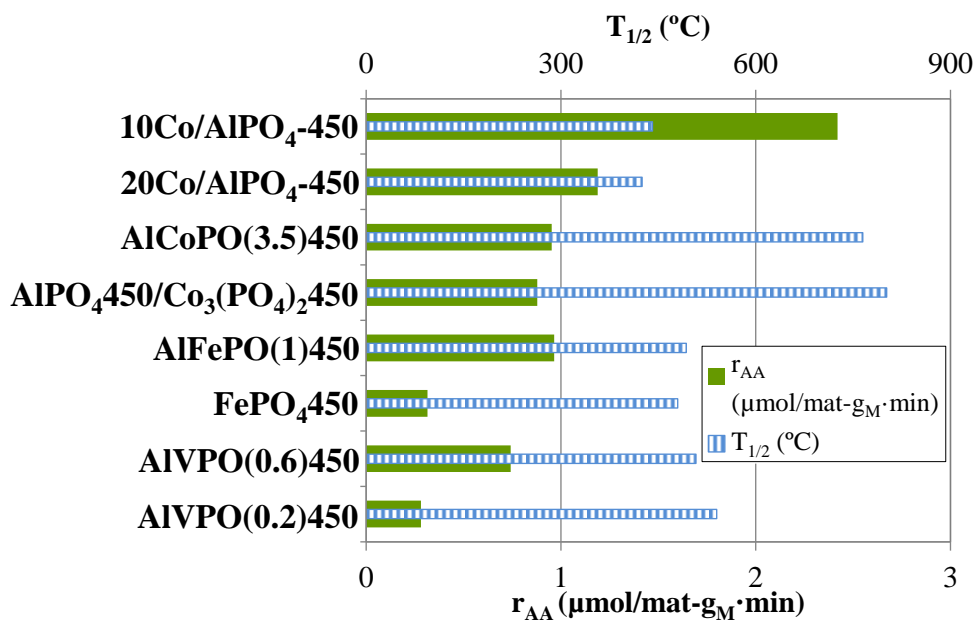
In an experiment carried out on a double catalytic-bed [0.1g  $\text{AlPO}_4$ 450 + 0.1g  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 450] both  $X_{\text{Gly}}$  and  $r_{\text{AA}}$  increased in relation to the values obtained for binary phosphate, Figure VI.7. However, the Co content in the double bed was the highest (24 wt%). In fact, as shown in Figure VI.8, the Al-Co phosphate exhibited more activity in the AA formation per at-g of Co than that reached on the double catalytic-bed. As can also be seen in Figure VI.8, the Co was the most effective metal producing AA, the systems prepared by impregnation standing out, especially the system with the lowest content,

10Co/AlPO<sub>4</sub>-450. Once again, the positive effect of Al on active metal species was demonstrated, taking into account the values shown in Figure VI.8.



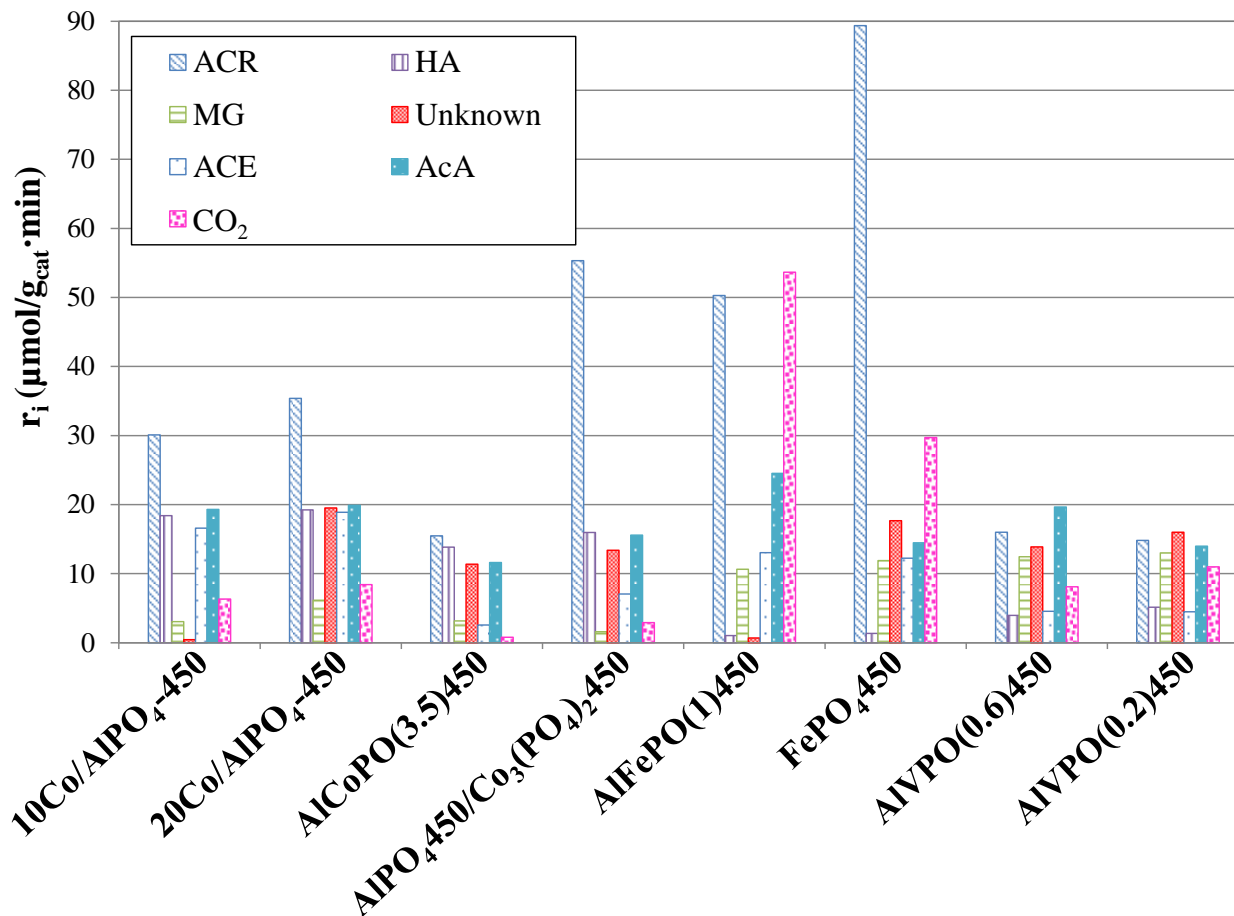
**Figure VI.7:** Conversion of glycerol ( $X_{Gly}$ ) and rate of production of acrylic acid ( $r_{AA}$ ) on all the solids studied. (36wt% glycerol;  $F_{Gly} = 0.7 \mu\text{mol/s}$ ;  $F_{N_2} = 17 \text{ mL/min}$ ;  $F_{O_2} = 2 \text{ mL/min}$ ,  $w = 0.2 \text{ g}$ ;  $280^\circ\text{C}$ ; time on stream = 3 h).

As a general tendency, a relationship between the capacity of the solids to produce AA and the average temperature of H<sub>2</sub> desorption ( $T_{1/2}$ ), corresponding to the H<sub>2</sub> desorption in the first temperature interval (Figure VI.2), occurred, as can be seen in Figure VI.8. Thus, the Co oxide species in the impregnated systems that were the easiest to reduce (lower  $T_{1/2}$  values) exhibited a higher activity to produce acrylic acid, not only more than the phosphates containing Co, but also more than the rest of catalysts.



**Figure VI.8:** Values of the acrylic acid formation rate,  $r_{AA}$  ( $\mu\text{mol}/\text{mat}\cdot\text{g}_M\cdot\text{min}$ ) and of average temperature of  $\text{H}_2$  desorption ( $T_{1/2}$ ) obtained on all the solids studied.

On all solids studied, other products in addition to acrylic acid were formed. In fact, as can be seen in Figure VI.9, the rate of formation of the majority of them, was appreciably higher than that of acrylic acid, Figure VI.7. In general, acrolein was the main product obtained in clear accordance with that reported in the literature [3, 16, 21, 22].

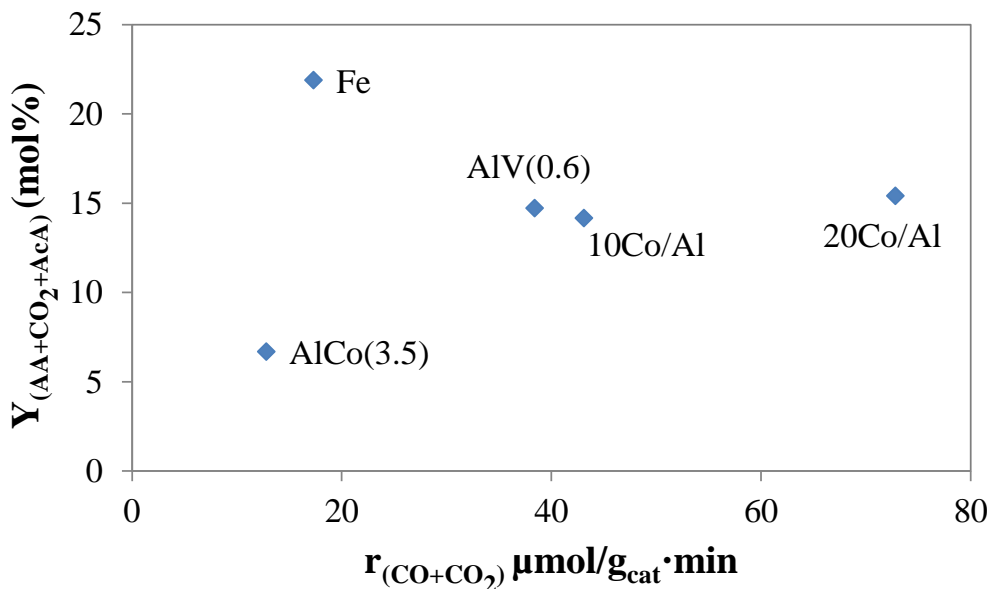


**Figure VI.9:** Rate of formation of the different products ( $r_i$ ) on all the solids studied. (Experimental conditions as in Figure VI.7).

As happened in the absence of oxygen [26, 27] under the present experimental conditions, the solids with Fe were the most active in the acrolein formation, but also in the formation of acetic acid and CO<sub>2</sub>, as well as in that of MG, although they hardly showed any activity in the hydroxyacetone formation. Contrarily, the systems with Co, showed a similar activity in the formation of both acrolein and hydroxyacetone, whereas the yields to CO<sub>2</sub> and MG were very low. The behaviour of the Al-V phosphates was intermediate as can be seen in Figure VI.9. Furthermore, a higher percentage of V implied a higher yield to CO<sub>2</sub>, as has been described [17-19].

There was no direct relation between the formation of highly oxidized compounds, included the carbon dioxide, in the glycerol transformation and in the propene oxidation, Figure VI.10. This result is probably because the propene oxidation does not proceed only via a Mars-van Krevelen mechanism, as aforementioned. Thus, the participation of molecular oxygen in its excited singlet state in the oxidation of propene cannot be ruled out, while the oxidation of acrolein to acrylic acid, or of other products in the glycerol transformation, should proceed by a Mars-van Krevelen mechanism. In this sense, it should be noted that AlPO<sub>4</sub> did not show activity in the formation of oxidized compounds in the glycerol transformation, therefore catalysts with redox sites being necessary. The activation of molecular oxygen could take place on Lewis acid sites of AlPO<sub>4</sub>, as reported previously in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene [41] the reaction temperature being a key parameter. Thus, the temperature employed in the glycerol transformation, 280°C, would not be sufficiently high to activate the molecular oxygen, whereas that employed in the propene conversion, 400°C, would be adequate. As shown in Figure VI.10, the Al-Co binary phosphate promoted to, a lesser degree, the total oxidation, as well as the formation of acrylic acid, than the support systems. A possible

explanation for this result could be in the lower reducibility (Figure VI.2) and acid site density (Table VI.1) that this binary phosphate exhibited.

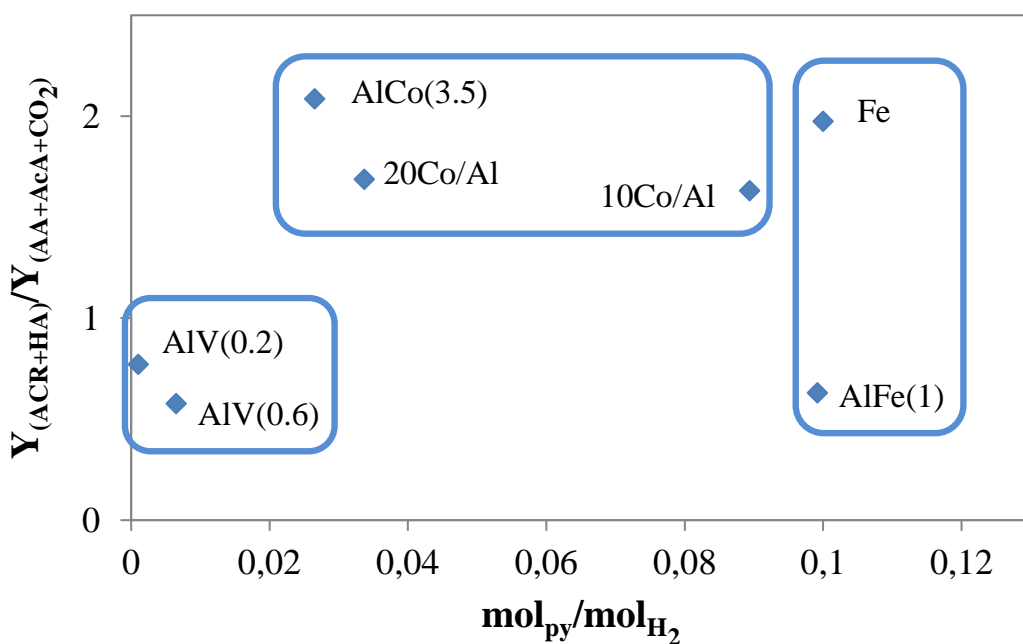


**Figure VI.10:** Yield to oxidised compounds in the glycerol transformation against rate of carbon oxide formation in the oxidation of propene.

On the other hand, the ratio between the capacity to produce dehydration compounds (yield to acrolein and hydroxiacetone) and the capacity to produce oxidation compounds (yield to acrylic acid, acetic acid and  $\text{CO}_2$ ) is presented in Figure VI.11, not affecting the differences in the superficial area values of the catalysts. The vanadium systems exhibited a higher capacity to produce oxidation compounds than dehydration compounds, whereas the systems containing Co presented an inverse behaviour. Among the Co systems, the binary phosphate provided less oxidation total products than the corresponding supported system, as aforementioned. This fact could be due to a higher ratio between acidity and  $\text{H}_2$  consumption ( $\text{Py}/\text{H}_2$ ), exhibited by both supported systems. Thus, the higher reducibility of the redox sites existing in the Co oxide species promoted the acrolein oxidation to acrylic acid, but the higher acid site



density that they also exhibit, could favour the retention of the molecules of acrolein and/or other molecules, promoting its subsequent oxidation. Hence, a balance between redox and acid properties, in number and strength, seems to be the key to obtaining high yields to acrylic acid, avoiding the total oxidation to carbon oxides, according to Nieto et al. [24]. Based on the present results, among the metals investigated here, Co would form part of the required catalyst. In this sense, research is being developed in order to design an appropriate catalyst and to advance in the knowledge of the mechanism of formation of acrylic acid from glycerol.



**Figure VI.11:** Dehydration/oxidation compound ratio in the glycerol transformation against acidity/ $\text{H}_2$  consumption.

## **VI.4. Conclusions**

At 280°C and O<sub>2</sub>/Gly=2 molar ratio, the highest values of glycerol conversion (around 90%) were obtained for the solids containing Fe, followed by those with Co (around 75%), and finally by those with V (around 50%). However, the most active solids in the acrylic acid formation were the two Co supported systems, which exhibited the same rate value (4.1 μmol/g<sub>cat</sub>·min). The supported system, 10Co/AlPO<sub>4</sub>-450, was more active in the glycerol transformation and, concretely in the acrylic acid formation, than the binary Al-Co phosphate containing the same percentage of cobalt. The presence of Al in the Fe and V phosphates promoted the formation of acrylic acid. However, in general, more activity in the acrylic acid formation also implied more activity in the formation of acetic acid and carbon dioxide. In fact, the rate of formation of these oxidized compounds was appreciably higher than that of acrylic acid on all solids studied, as also happened in the propene oxidation, where the formation of carbon oxides was noticeably superior to that of acrolein. Some possible reactions involved in the glycerol transformation into oxidized compounds, have been suggested.

In addition to the oxidized compounds, the formation of dehydration compounds (mainly acrolein and hydroxyacetone) from glycerol took place, the binary Al-V and Al-Fe phosphates showing a higher capacity to produce oxidation compounds than dehydration compounds, whereas the systems containing Co presented an inverse behaviour. This result could be related to the high acid site density, together with the highest reducibility of the redox sites exhibited by the supported systems. Thus, the redox sites should promote the acrolein oxidation to acrylic acid, whereas the acidity favoured the dehydration of glycerol to acrolein, but also the retention of this molecule or other ones, promoting their subsequent oxidation. Hence, a balance between

redox and acid properties, in number and strength, seems to be the key to obtaining high yields to acrylic acid, avoiding the total oxidation to carbon oxides. Based on the present results, among the metal investigated here, Co would be the best candidate in the formulation of a hypothetic catalyst for the oxidehydration of glycerol. In this sense, research is being developed in order to design an appropriate catalyst and to advance in the knowledge of mechanism of formation of acrylic acid from glycerol.

### **Acknowledgements**

Subsidies granted by the Ministerio de Economía, Industria y Competitividad and FEDER funds (Project ENE2016-81013-R) and Junta de Andalucía and FEDER funds (P11-TEP-7723) are gratefully acknowledged. S. Lopez-Pedrajas is indebted to the Ministerio de Educación, Ciencia y Deporte for a FPU fellowship. The authors are thankful to the staff at the Central Service for Research Support (SCAI) of the University of Córdoba for their assistance.

## References

- [1] P.S. Kong, M.K. Aroua, W.M.A.W. Daud, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 63 (2016) 533-555.
- [2] X. Luo, X. Ge, S. Cui, Y. Li, *Bioresour. Technol.* 215 (2016) 144-154.
- [3] A. Witsuthammakul, T. Sooknoi, *Appl. Catal. A-Gen.* 413-414 (2012) 109-116.
- [4] Y.S. Yun, K.R. Lee, H. Park, T.Y. Kim, D. Yun, J.W. Han, J. Yi, *ACS Catal.* 5 (2014) 82-94.
- [5] A. Drochner, D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, M. Heid, N. Menning, T. Petzold, H. Vogel, *Top. Catal.* 59 (2016) 1518-1532.
- [6] K.Y. Koltunov, V.I. Sobolev, V.M. Bondareva, *Catal. Today* 279 (2017) 90-94.
- [7] J. Liu, F. Mohamed, J. Sauer, *J. Catal.* 317 (2014) 75-82.
- [8] S.A. Holmes, J. Al-Saeedi, V.V. Guliants, P. Boolchand, D. Georgiev, U. Hackler, E. Sobkow, *Catal. Today* 67 (2001) 403-409.
- [9] G. Mestl, J.L. Margitfalvi, L. Végvári, G.P. Szijjártó, A. Tompos, *Appl. Catal. A-Gen.* 474 (2014) 3-9.
- [10] M.E. Davis, *Top. Catal.* 58 (2015) 405-409.
- [11] A. Galadima, O. Muraza, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 67 (2016) 29-44.
- [12] S. Thanasilp, J.W. Schwank, V. Meeyoo, S. Pengpanich, M. Hunsom, *Chem. Eng. J.* 275 (2015) 113-124.
- [13] B. Sarkar, C. Pendem, L.S. Konathala, R. Tiwari, T. Sasaki, R. Bal, *Chem. Commun.* 50 (2014) 9707-9710.
- [14] S. Thanasilp, J.W. Schwank, V. Meeyoo, S. Pengpanich, M. Hunsom, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 380 (2013) 49-56.
- [15] J. Deleplanque, J.-L. Dubois, J.-F. Devaux, W. Ueda, *Catal. Today* 157 (2010) 351-358.

- [16] F. Wang, J. Xu, J.L. Dubois, W. Ueda, *ChemSusChem* 3 (2010) 1383-1389.
- [17] M.D. Soriano, P. Concepción, J.M.L. Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, *Green Chem.* 13 (2011) 2954-2962.
- [18] A. Chierigato, F. Basile, P. Concepción, S. Guidetti, G. Liosi, M.D. Soriano, C. Trevisanut, F. Cavani, J.M.L. Nieto, *Catal. Today* 197 (2012) 58-65.
- [19] L. Shen, H. Yin, A. Wang, X. Lu, C. Zhang, *Chem. Eng. J.* 244 (2014) 168-177.
- [20] A. Chierigato, M.D. Soriano, F. Basile, G. Liosi, S. Zamora, P. Concepción, F. Cavani, J.M.L. Nieto, *Appl. Catal. B-Environ.* 150-151 (2014) 37-46.
- [21] R. Liu, T. Wang, D. Cai, Y. Jin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 8667-8674.
- [22] L.G. Possato, W.H. Cassinelli, T. Garetto, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, L. Martins, *Appl. Catal. A-Gen.* 492 (2015) 243-251.
- [23] L. Liu, B. Wang, Y. Du, Z. Zhong, A. Borgna, *Appl. Catal. B-Environ.* 174-175 (2015) 1-12.
- [24] A. Chierigato, C. Bandinelli, P. Concepción, M.D. Soriano, F. Puzzo, F. Basile, F. Cavani, J.M.L. Nieto, *ChemSusChem* 9 (2016) 1-12.
- [25] R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista, *Chem. Eng. J.* 282 (2015) 179-186.
- [26] S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, R. Navarro, D. Luna, F.M. Bautista, J. *Mol. Catal. A-Chem.* 421 (2016) 92-101.
- [27] S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista, J. *Chem. Technol. Biotechnol.* (2017) DOI: 10.1002/jctb.5286.
- [28] R. Navarro, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista, *Appl. Catal. A-Gen.* 474 (2014) 272-279.

- [29] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, M.T. Siles, *Catal. Today* 78 (2003) 269-280.
- [30] F.M. Bautista, B. Delmon, *Appl. Catal. A-Gen.* 130 (1995) 47-65.
- [31] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros, A.A. Romero, *Appl. Catal. A-Gen.* 243 (2003) 93-107.
- [32] M.H. Woo, J.M. Cho, K.W. Jun, Y.J. Lee, J.W. Bae, *ChemCatChem* 7 (2015) 1460-1469.
- [33] J.W. Bae, S.-M. Kim, S.-H. Kang, K.V. Chary, Y.-J. Lee, H.-J. Kim, K.-W. Jun, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 311 (2009) 7-16.
- [34] L. Wang, D. Li, H. Watanabe, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B-Environ.* 150-151 (2014) 82-92.
- [35] P. Nagaraju, N. Lingaiah, M. Balaraju, P.S. Sai Prasad, *Appl. Catal. A-Gen.* 339 (2008) 99-107.
- [36] N. Pasupulety, H. Driss, Y.A. Alhamed, A.A. Alzahrani, M.A. Daous, L. Petrov, N. Lingaiah, P.S. Prasad, *J. Chem. Sci.* 128 (2016) 227-234.
- [37] E. Hensen, Q. Zhu, P.-H. Liu, K.-J. Chao, R. van Santen, *J. Catal.* 226 (2004) 466-470.
- [38] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas, M.T. Siles, *Chem. Eng. J.* 120 (2006) 3-9.
- [39] F. Blanco-Bonilla, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 416 (2016) 105-116.
- [40] C. Zhao, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11363-11372.
- [41] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, *J. Catal.* 116 (1989) 338-349.



**CAPÍTULO VII.**

**CONCLUSIONES/  
CONCLUSIONS**





## CONCLUSIONES

A continuación se detallan las conclusiones más relevantes obtenidas en cada uno de los capítulos de la presente Memoria de Tesis Doctoral.

### **Capítulo III. Resultados y discusión: “Catalytic behaviour of mesoporous metal phosphates in the gas-phase glycerol transformation”**

- La transformación de glicerina sobre fosfatos mesoporosos metálicos simples (M= Al, Fe, Co, Mn) y binarios (Al/M; M=Fe, V, Ca; relación molar Al/Fe=50; Al/V=2; Al/Ca=1) rinde acroleína como principal producto a las condiciones estudiadas. Además, también han sido detectados otros productos como hidroxiacetona, glicidol, glicerol formal, ácido glicólico, el dímero de la glicerina y glicolato de etilo.

- Los catalizadores presentan una buena estabilidad, no sufriendo desactivación tras más de 14 h de reacción.

- En fase gaseosa la productividad de acroleína es notablemente mayor que en fase líquida.

- Entre los fosfatos simples, los fosfatos amorfos  $\text{FePO}_4$  y  $\text{AlPO}_4$  presentan mejores rendimientos a acroleína que los otros fosfatos simples, los cuales poseen carácter cristalino.

- La modificación del fosfato de aluminio con Fe (por coprecipitación o impregnación) y con V, incluso en pequeñas cantidades, da lugar a catalizadores más activos y selectivos en la producción de acroleína, mientras que la presencia de Ca en el sólido no mejora su actividad.

- El fosfato de aluminio y vanadio (relación molar Al/V=2) presenta el mayor rendimiento a acroleína, 62% (equivalente a una productividad de  $0.88 \frac{\text{g}_{\text{ACR}}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}}$ ) a 280°C.

- La deshidratación de glicerina a acroleína transcurriría por un mecanismo común, debido a la existencia de una relación lineal entre los valores de  $\ln A$  y  $E_a$  (oscila entre 18 y 91 kJ/mol). Este mecanismo implicaría, principalmente, la participación de centros ácidos, concretamente de los centros ácidos (POH,  $\text{Al}^{3+}$ ) de fortaleza débil-media que eran predominantes, aunque también debe tenerse en cuenta la participación de centros ácidos con propiedades redox (como  $\text{V}^{5+}=\text{O}$ ), especialmente a temperaturas mayores de 220°C.

- Los centros ácidos fuertes favorecen las reacciones secundarias de glicerina, de acroleína y de otros productos de deshidratación, dando lugar a la formación de coque, principalmente al inicio de la reacción, y a compuestos no identificados en el estado estacionario. Los fosfatos binarios de V y Fe, que exhiben el mayor porcentaje y densidad de centros ácidos fuertes, promueven estas reacciones.

- En base a los productos identificados en este estudio, se han propuesto posibles reacciones implicadas en la transformación de glicerina. Así, las reacciones de deshidratación que rinden como productos 3-hidroxiopropanaldehído (precursor de la acroleína) e hidroxiacetona, comenzarían con la formación del epóxido glicidol.

#### **Capítulo IV. Resultados y discusión: “Insight into the gas-phase glycerol dehydration on transition metal modified aluminium phosphates and zeolites”**

- La presencia de un segundo metal (1% en peso de Co, Cu, Cr, Fe) en el medio de precipitación del  $\text{AlPO}_4$  no afecta su carácter amorfo, ni su mesoporosidad, incluso tras ser calcinados a  $450^\circ\text{C}$  o a  $650^\circ\text{C}$ .

- Todos los catalizadores utilizados,  $\text{AlPO}_4$  mesoporoso, sólidos mesoporosos resultantes de modificar  $\text{AlPO}_4$  con una pequeña cantidad (1% en peso) de un metal de transición (Co, Cu, Cr, Fe) y algunas zeolitas comerciales (HZSM y HY), son activos en la reacción de deshidratación de glicerina.

- Los principales productos de reacción son acroleína e hidroxiacetona.

- Los fosfatos metálicos muestran mejor comportamiento catalítico que las zeolitas.

- Los fosfatos de aluminio modificados calcinados a  $650^\circ\text{C}$ , presentan un enriquecimiento superficial en metal con respecto a los fosfatos correspondientes calcinados a  $450^\circ\text{C}$ . Además, los fosfatos calcinados a  $650^\circ\text{C}$  exhiben mayor conversión de glicerina (cerca de 100%) en la reacción, independientemente del metal añadido, con un rendimiento a acroleína entre 49% ( $\text{AlCuPO650}$ ) y 54% ( $\text{AlCoPO650}$ ) a las 3 h de tiempo de reacción en las

condiciones experimentales estudiadas. El rendimiento a hidroxiacetona oscila entre 28% (AlCrPO650) y 33% (AlCuPO650).

- Con el tiempo de reacción se produce un cambio, con todos los fosfatos, en la distribución de los productos resultantes de la deshidratación. De esta manera, el rendimiento a acroleína decrece a la vez que el rendimiento a hidroxiacetona aumenta, obteniendo valores mayores de 60% con los fosfatos modificados con Fe y Co, a las 22 h de reacción. Estos resultados pueden ser explicados por un cambio en el equilibrio entre los centros ácidos de Lewis y de Brönsted, ya que la formación de los últimos se ve favorecida en presencia de agua.

- Ningún fosfato sufre desactivación tras 22 h de reacción, mientras que las zeolitas experimentan una fuerte pérdida de actividad, provocada por el bloqueo de los microporos, que poseen mayoritariamente, con coque.

- La formación de coque se produce al principio de la reacción e implica el uso de centros ácidos fuertes, preferentemente centros ácidos de Brönsted. Los componentes principales del coque son compuestos insaturados y aromáticos.

- La formación de acroleína a partir de glicerina tendría lugar a través de un mecanismo E<sub>2</sub>, que implica la participación de un par de centros formado por un centro ácido y un centro básico de Lewis, mientras que la formación de hidroxiacetona ocurriría por un mecanismo E<sub>1</sub> con la participación de centros ácidos de Brönsted.

- La participación de centros ácidos (y básicos) de Lewis asociados a la presencia de metales de transición, además de aquellos relacionados con el aluminio, explicaría la mayor actividad en la deshidratación de glicerina

exhibida por los fosfatos modificados con respecto al  $\text{AlPO}_4$ , así como su capacidad para formar propanona a partir de 2-propanol.

**Capítulo 5. Resultados y discusión: “Study of the oxidehydration of glycerol in gas-phase on systems based on transition metals (Co, Fe, V) and aluminium phosphate”**

- A  $280^\circ\text{C}$  y una relación molar  $\text{O}_2/\text{Gli}=2$ , los mayores valores de conversión de glicerina (alrededor de 90%) han sido obtenidos sobre los sólidos que contienen Fe, seguidos de aquellos con Co (alrededor del 75%), y finalmente aquellos con V (alrededor del 50%).

- Los sólidos más activos en la formación de ácido acrílico han sido los dos sistemas soportados de Co, los cuales exhiben los mismos valores de velocidad de formación de ácido acrílico ( $4.1 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{min}$ ). El sistema soportado  $10\text{Co}/\text{AlPO}_4\text{-}450$  es más activo que el fosfato binario de Al y Co en la transformación de glicerina, concretamente en la formación de ácido acrílico, teniendo ambos el mismo porcentaje de Co.

- La presencia de Al en los fosfatos de Fe y V promueve la formación de ácido acrílico. Sin embargo, en general, más actividad en la formación de ácido acrílico implica más actividad en la formación de ácido acético y dióxido de carbono. De hecho, la velocidad de formación de estos compuestos oxidados es notablemente mayor que la del ácido acrílico con todos los fosfatos estudiados, como también ocurre en la oxidación del propeno, donde la formación de los óxidos de carbono es apreciablemente superior a la de acroleína.

- Se han sugerido posibles reacciones implicadas en la transformación de glicerina en compuestos oxidados.

- Además de los compuestos oxidados, tiene lugar la formación de compuestos de deshidratación (principalmente acroleína e hidroxiacetona), mostrando los fosfatos binarios de Al-V y Al-Fe mayor capacidad para producir compuestos de oxidación que compuestos de deshidratación, mientras que los sistemas con Co presentan un comportamiento opuesto. Estos resultados pueden estar relacionados con la alta densidad de centros ácidos, junto con la mayor reducibilidad de los centros redox exhibidas por los sistemas soportados. Así, los centros redox promoverían la oxidación de acroleína a ácido acrílico, mientras que la acidez favorecería la deshidratación de glicerina a acroleína, pero también la retención de esta u otras moléculas, promoviendo su consecutiva oxidación. Por lo tanto, un balance entre las propiedades redox y ácidas, en número y fortaleza, parece ser la clave para obtener altos rendimientos a ácido acrílico, evitando la total oxidación a óxidos de carbono.

- En base a los presentes resultados, entre los metales investigados, el Co es el mejor candidato en la síntesis de un hipotético catalizador para la (oxi)deshidratación de glicerina.

## CONCLUSIONS

The conclusions most relevant obtained in each of the chapters of this Doctoral Thesis are detailed below.

### **Chapter III. Results and discussion: “Catalytic behaviour of mesoporous metal phosphates in the gas-phase glycerol transformation”**

- The transformation of glycerol on mesoporous simple (M= Al, Fe, Co, Mn) and binary (Al/M; M=Fe,V,Ca; molar ratio Al/Fe=50; Al/V=2; Al/Ca=1) metal phosphates yielded acrolein as a main product at the studied condition. Other products such as hydroxyacetone, glycidol, glycerol formal, glycolic acid, diglycerol and ethyl glycolate were also detected.

- The catalysts presented good stability, they did not suffer deactivation after more than 14 h of reaction.

- In the gas-phase the acrolein productivity was appreciably superior than in liquid phase.



- The amorphous  $\text{FePO}_4$  and  $\text{AlPO}_4$  exhibited a higher yield to acrolein than the other simple phosphates, which possess a high crystalline character.

- The modification of aluminium phosphate with Fe (by co-precipitation or impregnation) and V, even in small quantities, gave rise to more active and selective catalysts to produce acrolein, whereas the presence of Ca did not promote its activity.

- The aluminium-vanadium phosphate (molar ratio Al/V=2) showed the highest value of yield to acrolein, 62% (equivalent to a productivity of  $0.88 \frac{\text{g}_{\text{ACR}}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}}$ ) at 280°C.

- A common interaction mechanism for glycerol dehydration to acrolein for all the solids studied could be considered, due to the existence of a linear relationship between the values of  $\ln A$  and  $E_a$  (ranging between 18 and 91 kJ/mol). Such a mechanism would imply the participation mainly of the acid sites, specifically acid sites ( $\text{POH}$ ;  $\text{Al}^{3+}$ ) of weak-medium strength that were predominant, although the participation of acid sites with redox properties (like  $\text{V}^{5+}=\text{O}$ ) may also be taken into account, especially at temperatures higher than 220°C.

- The strong acid sites favoured secondary reactions of glycerol as well as acrolein and other dehydration products, giving coke mainly at the beginning of the reaction, and unidentified compounds in the steady state. The binary phosphates with V and Fe also exhibiting the highest percentage and density of strong acid sites, promoted those reactions.

- Based on the identified products in this study, some possible reactions involved in the glycerol transformation have been suggested. Thus, the dehydration reactions giving 3-hydroxypropanaldehyde (acrolein precursor) and hydroxyacetone, would start with the formation of glycidol epoxide.

**Chapter IV. Results and discussion: “Insight into the gas-phase glycerol dehydration on transition metal modified aluminium phosphates and zeolites”**

- The presence of a second metal (1 wt% of Co, Cu, Cr, Fe) in the precipitation medium of  $\text{AlPO}_4$  did not affect its amorphous character and mesoporosity even after being calcined at 450°C and 650°C.

- All the catalysts tested, mesoporous  $\text{AlPO}_4$  and modified  $\text{AlPO}_4$ , with a small amount (1wt%) of a transition metal (Co, Cu, Cr, Fe) and three commercial zeolites, were active in the glycerol dehydration.

- The main products of the reaction were acrolein and hydroxyacetone.

- The metal phosphates showed better catalytic behaviour than the zeolites.

- The modified aluminium phosphates calcined at 650°C, exhibiting a superficial enrichment of metal, showed the highest activity (near 100%) in the glycerol transformation, regardless of the metal added, with a yield to acrolein oscillating between 49% ( $\text{AlCuPO650}$ ) and 54% ( $\text{AlCoPO650}$ ) at 3 h of time on stream at the studied experimental conditions. The yield to hydroxyacetone oscillated between 28% ( $\text{AlCrPO650}$ ) and 33% ( $\text{AlCuPO650}$ ).

- A change in the formation of dehydration products with the time on stream took place, on all the phosphates. Thus, the yield to acrolein decreased and similarly the yield to hydroxyacetone increased, attaining values greater than 60% on phosphates modified with Fe and Co, at 22 h. This result could be explained by a change in the equilibrium between Lewis and Brönsted acid sites, favouring the formation of Brönsted ones, given the presence of water in the feed.

- None of the phosphates suffered deactivation after 22 h of operation, whereas the zeolites underwent a strong loss of activity, caused by the blockage of the micropores, which were predominant, by coke.

- The formation of coke at the beginning of the reaction, involving strong acid sites, preferably Brönsted acid, has also been verified. Unsaturated and aromatic compounds were the main components of coke.

- We propose that on the phosphates studied, the acrolein formation from glycerol could take place preferably through an E<sub>2</sub> mechanism involving a pair of Lewis acid and base sites, whereas the hydroxyacetone formation could occur mainly through an E<sub>1</sub> mechanism with the participation of the Brönsted acid sites.

- The participation of the Lewis acid (and base) sites associated with the presence of a transition metal, in addition to those related to aluminium, would explain the greater activity in the glycerol dehydration exhibited by the modified phosphates in respect to AlPO<sub>4</sub>, as well as their capacity for the propanone formation from 2-propanol.

## **Chapter V. Results and discussion: “Study of the oxidehydration of glycerol in gas-phase on systems based on transition metals (Co, Fe, V) and aluminium phosphate”**

- At 280°C and O<sub>2</sub>/Gly=2 molar ratio, the highest values of glycerol conversion (around 90%) were obtained for the solids containing Fe, followed by those with Co (around 75%), and finally by those with V (around 50%).

- The most active solids in the acrylic acid formation were the two Co supported systems, which exhibited the same rate value (4.1 μmol/g<sub>cat</sub>·min).

The supported system, 10Co/AlPO<sub>4</sub>-450, was more active in the glycerol transformation and, concretely in the acrylic acid formation, than the binary Al-Co phosphate containing the same percentage of cobalt.

- The presence of Al in the Fe and V phosphates promoted the formation of acrylic acid. However, in general, more activity in the acrylic acid formation also implied more activity in the formation of acetic acid and carbon dioxide. In fact, the rate of formation of these oxidized compounds was appreciably higher than that of acrylic acid on all solids studied, as also happened in the propene oxidation, where the formation of carbon oxides was noticeably superior to that of acrolein.

- Some possible reactions involved in the glycerol transformation into oxidized compounds, have been suggested.

- In addition to the oxidized compounds, the formation of dehydration compounds (mainly acrolein and hydroxyacetone) from glycerol took place, the binary Al-V and Al-Fe phosphates showing a higher capacity to produce oxidation compounds than dehydration compounds, whereas the systems containing Co presented an inverse behaviour. This result could be related to the high acid site density, together with the highest reducibility of the redox sites exhibited by the supported systems. Thus, the redox sites should promote the acrolein oxidation to acrylic acid, whereas the acidity favoured the dehydration of glycerol to acrolein, but also the retention of this molecule or other ones, promoting their subsequent oxidation. Hence, a balance between redox and acid properties, in number and strength, seems to be the key to obtaining high yields to acrylic acid, avoiding the total oxidation to carbon oxides.

- Based on the present results, among the metal investigated here, Co would be the best candidate in the formulation of a hypothetical catalyst for the oxidehydration of glycerol.

# **INDICIOS DE CALIDAD**



<b>Clave</b>	Artículo
<b>Título</b>	Catalytic behaviour of mesoporous metal phosphates in the gas-phase glycerol transformation
<b>Autores</b>	S. Lopez-Pedrajas*, R. Estevez, R. Navarro, D. Luna, F.M. Bautista**
<b>Nombre de la revista</b>	Journal of Molecular Catalysis A: Chemical
<b>Año, volumen, página</b>	2016, 421, 92–101
<b>Editorial</b>	Elsevier
<b>Revista incluida en el Journal Citation Reports (JCR)</b>	Si
<b>Índice de impacto (2016)</b>	4.211
<b>Categoría</b>	Chemistry, Physical
<b>Lugar que ocupa la revista en la categoría (2016)</b>	36 de 145
<b>Cuartil</b>	Q1



<b>Clave</b>	Artículo
<b>Título</b>	Insight into the gas-phase glycerol dehydration on transition metal modified aluminium phosphates and zeolites
<b>Autores</b>	Susana Lopez-Pedrajas, Rafael Estevez, Fatima Blanco-Bonilla, Diego Luna and Felipa M Bautista
<b>Nombre de la revista</b>	Journal of Chemical Technology and Biotechnology
<b>Año, DOI</b>	2017, DOI: 10.1002/jctb.5286
<b>Editorial</b>	John Wiley & Sons
<b>Revista incluida en el Journal Citation Reports (JCR)</b>	Si
<b>Índice de impacto (2016)</b>	2.950
<b>Categoría</b>	Engineering, chemical
<b>Lugar que ocupa la revista en la categoría (2016)</b>	25 de 135
<b>Cuartil</b>	Q1

**OTRAS APORTACIONES  
CIENTÍFICAS**



## **PUBLICACIONES QUE NO FORMAN PARTE DE LA MEMORIA DE TESIS DOCTORAL**

### **1.- Microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous organosilica-aluminum phosphates**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. *Applied Catalysis B: Environmental* 213 (2017) 42–52

### **2.- Vanadium oxides supported on amorphous aluminum phosphate: Structural and chemical characterization and catalytic performance in the 2-propanol reaction**

F. Blanco-Bonilla, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 416 (2016) 105–116

### **3.- Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista. *Chemical Engineering Journal* 282 (2015) 179–186

### **4.- Direct hydroxylation of benzene to phenol by nitrous oxide on amorphous aluminum-iron binary phosphates**

R. Navarro, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista. *Applied Catalysis A: General* 474 (2014) 272–279

## **COMUNICACIONES A CONGRESOS**

### **1.- Transformación de glicerina en ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada por fosfatos metálicos (póster).**

S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.

**2.- Puesta a punto de la oxi(deshidratación) de glicerina sobre un fosfato de Al y V (póster).**

S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.

**3.- Reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol catalizada por distintos silicoaluminofosfatos sintéticos amorfos con grupos sulfónico en su estructura (comunicación oral).**

R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.

**4.- Modificación de zeolitas para su empleo en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol (póster).**

R. Estévez, I. Iglesias, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.

**5.- Transformación de metanol a dimetoximetano empleando catalizadores de vanadio-fosfato de aluminio (póster).**

F. Blanco-Bonilla, S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.

**6.- Fosfatos de aluminio modificados con pequeñas cantidades de hierro como catalizadores en la hidroxilación de benceno, en presencia de N<sub>2</sub>O (póster).**

R. Navarro, R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catálisis para un mundo más sostenible (SECAT'17). Oviedo, 2017.

**7.- Reacción catalítica de eterificación de la glicerina con tert-butanol catalizada por sólidos ácidos, empleando radiación microondas (comunicación oral).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: VI Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO VI). Córdoba, 2017.

**8.- Estudios preliminares de la reacción de eterificación de la glicerina con n-butanol en fase líquida (póster).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, H.C. Genuino, D. Luna, B.M. Weckhuysen, F.M. Bautista. Congreso: VI Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO VI). Córdoba, 2017.

**9.- Microwave-assister etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over amorphous silicoaluminophosphates (póster).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: 6th EuCheMS Chemistry Congress. Sevilla, 2016.

**10.- Empleo de microondas en la reacción catalítica de eterificación de glicerina con tert-butanol (póster).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: II Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis. Ciudad Real, 2016.

**11.- Parámetros de activación en la obtención de acroleína a partir de glicerina sobre fosfatos metálicos (comunicación oral).**

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.

**12.- Comportamiento catalítico de fosfatos metálicos en la oxidación selectiva de propeno (póster).**

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, E. Gaigneaux, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.

**13.- Obtención catalítica de solketal en fase líquida por reacción de acetalización de glicerina con propanona (comunicación oral).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.

**14.- Estudio de la reacción catalítica de eterificación de glicerina con tert-butanol en fase líquida (póster).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores (SECAT'15). Barcelona, 2015.

**15.- Transformación de propeno sobre fosfatos metálicos (póster).**

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, E. Gaigneaux, F.M. Bautista. Congreso: V Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO V). Córdoba, 2015.

**16.- Producción catalítica de solketal a partir de glicerina por reacción de acetalización con propanona en fase líquida (póster).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: V Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO V). Córdoba, 2015.

**17.- Transformación catalítica de glicerina a acroleína en fase líquida (póster).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: V Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO V). Córdoba, 2015.

**18.- Modified  $\text{AlPO}_4$  for dehydration of glycerol in gas phase (póster).**

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: XXI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-21). Delf (Holanda), 2014.

**19.- Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts (póster).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: XXI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-21). Delf (Holanda), 2014.

**20.- Obtención de acroleína en fase gaseosa sobre fosfato de aluminio modificado (flash oral).**

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Investigación en catálisis para el futuro. Málaga, 2014.

**21.- Producción de acroleína a partir de glicerina, en fase líquida, empleando catalizadores heterogéneos (flash oral).**



R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Investigación en catálisis para el futuro. Málaga, 2014.

**22.- Transformación catalítica de la glicerina por reacción de acetalización con propanona (póster).**

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, A. Romero-Merino. D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: I Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT. Investigación en catálisis para el futuro. Málaga, 2014.

**23.- Transformación de glicerina en fase gaseosa con fosfato de aluminio modificado con metales de transición (comunicación oral).**

S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista. Congreso: XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. Santander, 2013.

**24.- Sistemas a base de fosfato de aluminio modificado con metales de transición: síntesis y caracterización (póster).**

S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista. Congreso: XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. Santander, 2013.

**25.- Modificación de fosfato de aluminio amorfo con bajos contenidos en metal (Cr, Cu, Co) y su aplicación en la transformación de glicerina (póster).**

S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Catalizadores y reactores estructurados (SECAT'13). Sevilla, 2013.

**26.- Comportamiento catalítico de fosfatos metálicos en la transformación de glicerina en fase gaseosa (comunicación oral).**

S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista. Congreso: IV Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces (NANOUCO IV). Córdoba, 2013.

**27.- Screening of phosphate-based catalysts for the gas-phase glycerol transformation (póster).**

S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista. Congreso: Forum on Innovation in Zeolites and ordered porous materials. Valencia, 2012.

**28.- Gas-phase dehydration of glycerol on metal-phosphates (póster).**

S. Lopez-Pedrajas, F.M. Bautista, D. Luna, J.M. Marinas. Congreso: 15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis 2012 (ICC 2012). Munich (Alemania), 2012.

**29.- Obtención de compuestos químicos de interés a partir de fuentes renovables: (Oxi)deshidratación de glicerina empleando nuevos sistemas catalíticos (comunicación oral).**

S. Lopez-Pedrajas, F.M. Bautista. Congreso: I Congreso Científico de Investigadores en Formación en Agroalimentaria y II Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. Córdoba, 2012.

**30.- Caracterización por XPS y determinación de la acidez de catalizadores fosfatos de aluminio-hierro (póster).**

R. Navarro, F.M. Bautista, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas. Congreso: Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. La Catálisis ante las crisis energética y ambiental (SECAT '11). Zaragoza, 2011.



**ANEXO I.**

**PUBLICACIONES**





## Catalytic behaviour of mesoporous metal phosphates in the gas-phase glycerol transformation



S. Lopez-Pedrajas\*, R. Estevez, R. Navarro, D. Luna, F.M. Bautista\*\*

Departamento Química Orgánica, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario, CeiA3, Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 25 February 2016

Received in revised form 10 May 2016

Accepted 13 May 2016

Available online 14 May 2016

#### Keywords:

Glycerol transformation

Acrolein formation

Acrolein formation activation energy

Amorphous metal phosphate

Amorphous aluminium phosphate

Pyridine TPD

### ABSTRACT

The catalytic behaviour of mesoporous simple (M = Al, Fe, Co, Mn) and binary (Al/M; M = Fe, V, Ca; molar ratio Al/Fe = 50; Al/V = 2; Al/Ca = 1) metal phosphates, synthesized by an economical gelation method, in the gas-phase glycerol reaction at temperatures between 220 °C and 280 °C, has been investigated. The morphology, textural properties and the acidity by pyridine TPD, of the phosphates were also determined. The activity of the phosphates in the formation of the main reaction product (acrolein) depended not only on their acidity (mainly acid sites of weak-medium strength) but also on the redox yield and morphology exhibited. Thus, the aluminium-vanadium phosphate showed the highest value of yield to acrolein, 62% (equivalent to a productivity of  $0.88 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}}$ ) at 280 °C, whereas the amorphous FePO<sub>4</sub> and AlPO<sub>4</sub> were appreciably more active than the rest of the simple phosphates, exhibiting a high crystalline character. The apparent activation energy values obtained for the acrolein formation ranged between 18 and 91 kJ/mol. Based on the identified products in this study, some possible reactions involved in the glycerol transformation have been suggested.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Nowadays, the demand for energy is almost exclusively covered by basic fossil materials (crude oil, natural gas, coal), but sooner or later we are going to run out of these materials. Also, these non-renewable fossil resources have adverse environmental impacts, such as the formation of large amounts of CO<sub>2</sub> in the atmosphere and its negative influence on global warming (the greenhouse effect). Due to this situation, the use of renewable resources, such as biomass, as feedstock for the production of fuels and chemicals, has become an increasingly important focus in energy-related catalysis. Glycerol is one of these renewable resources that is mainly obtained as a sub-product during the biodiesel production. In fact, for every 1000 kg of biodiesel produced, 100 kg of glycerol are obtained.

The total biodiesel production in developing countries is estimated to increase to 14 billion litres by 2022 [1], but the current application of glycerol remains practically invariable. Therefore, a drastic surplus of glycerol in the chemical markets is expected.

Glycerol is non-toxic, biodegradable and a potential starting material for numerous value-added chemicals which can be obtained from reactions such as dehydration, oxidation, etherification, esterification, reforming, etc, mainly, on heterogeneous catalysts [2–5]. These transformations would increase the utility of glycerol, resulting in a reduction in the cost of biodiesel production [2].

Acrolein is one of these value-added chemical molecules, which is employed as an important and versatile intermediate in the chemical industry, mainly, in the production of acrylic acid esters and DL-methionine.

Currently, acrolein is mainly produced by catalytic oxidation of propylene (petroleum derived) in the gas phase on a Bi/Mo-mixed oxide with high values of conversion and selectivity. Therefore, the double dehydration of glycerol would offer a promising ecofriendly alternative to the current oil-dependent commercial process.

The dehydration of glycerol yielding acrolein as in the dehydration reaction of alcohols requires an acid catalyst. Thus, this reaction has been tested in homogeneous medium using acids such as sulfonic acid. Indeed, it has been studied in a heterogeneous medium, in both liquid and gas phases, with various solid acids such as phosphates, sulfates and oxides of metal; supported heteropolyacids and zeolites, in the absence or in the presence of oxygen, as has been reported in recent reviews [6,7].

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [q52lopes@uco.es](mailto:q52lopes@uco.es) (S. Lopez-Pedrajas), [fmbautista@uco.es](mailto:fmbautista@uco.es), [qo1baruf@uco.es](mailto:qo1baruf@uco.es) (F.M. Bautista).

**ELSEVIER LICENSE  
TERMS AND CONDITIONS**

Apr 26, 2017

This Agreement between Susana Lopez ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4096570643996
License date	Apr 26, 2017
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Molecular Catalysis A: Chemical
Licensed Content Title	Catalytic behaviour of mesoporous metal phosphates in the gas-phase glycerol transformation
Licensed Content Author	S. Lopez-Pedrajas,R. Estevez,R. Navarro,D. Luna,F.M. Bautista
Licensed Content Date	September 2016
Licensed Content Volume	421
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	10
Start Page	92
End Page	101
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	full article
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	Yes
Will you be translating?	No
Order reference number	
Title of your thesis/dissertation	OBTENCIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS DE INTERÉS A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES: (OXI)DESHIDRATACIÓN DE GLICERINA EMPLEANDO NUEVOS SISTEMAS CATALÍTICOS
Expected completion date	Jul 2017
Estimated size (number of pages)	250
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Requestor Location	Susana Lopez Campus de Rabanales  Cordoba, 14014 Spain Attn: Susana Lopez
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Customer VAT ID	ESQ1418001B
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

**INTRODUCTION**

# Insight into the gas-phase glycerol dehydration on transition metal modified aluminium phosphates and zeolites

Susana Lopez-Pedrajas,<sup>\*</sup> Rafael Estevez, Fatima Blanco-Bonilla, Diego Luna and Felipa M Bautista<sup>\* ID</sup>

## Abstract

**BACKGROUND:** The production of biodiesel has notably increased in recent years, with glycerol as the main by-product, an important raw material in the production of value-added products. Those obtained by dehydration are especially important.

**RESULTS:** Gas phase dehydration of glycerol has been tested on mesoporous  $\text{AlPO}_4$  and modified  $\text{AlPO}_4$ , with a small amount (1 wt%) of a transition metal (Co, Cu, Cr, Fe), calcined at 450 °C and 650 °C, and compared with some commercial zeolites (HZSM and HY). All the catalysts were active in the reaction, the phosphates showing better catalytic behaviour than the zeolites. The main products of the reaction were acrolein and hydroxyacetone.

**CONCLUSIONS:** The positive effect of metal on the catalytic behaviour of  $\text{AlPO}_4$  in the dehydration has been verified, attaining the maximum yield to acrolein (54%) on  $\text{AlCoPO}_6\text{S}_5\text{O}$  with 50 mg of catalyst and 280 °C of reaction temperature. Furthermore, the phosphates did not suffer deactivation after 22 h reaction, whereas the zeolites suffered a strong loss of activity (around 70%) due to blockage of the micropores by coke. Moreover, the yield to acrolein decreased with time, while the yield to hydroxyacetone increased. An  $\text{E}_2$  mechanism for the acrolein formation and  $\text{E}_1$  for the hydroxyacetone formation have been proposed. © 2017 Society of Chemical Industry

Supporting information may be found in the online version of this article.

**Keywords:** glycerol; acrolein; hydroxyacetone; metal-aluminium phosphates; zeolites; deactivation

## INTRODUCTION

In recent years, the production of biodiesel has notably increased. According to the FAO (Food and Agriculture Organization) this tendency is going to continue in the future, but at a slower rate than in the past.<sup>1</sup> Biodiesel production by transesterification of triglycerides generates glycerol (1,2,3-propanetriol) as the main by-product. This fact has led to a drastic surplus of glycerol in the chemical markets.<sup>2,3</sup> The composition of the crude glycerol, obtained directly from biodiesel production, generally oscillates between 50 and 80% glycerol, 3–15% water, 5–15% salt, <1–20% methanol, 1–5% fatty acids and 1–5% non-glycerol organic material, by weight.<sup>3</sup> This crude glycerol has little value due to its impurities, thus employing it to produce value-added products would increase its value. Among these products, those obtained from glycerol dehydration, propen-2-al or acrolein (ACR) and hydroxyacetone (HA) or acetal, are especially important. ACR can be used as a raw material to produce DL-methionine and acrylic acid and its derivatives, whereas HA is an intermediate for the production of propanediols and can be used as a flavour in the food industry, as dyes, as additives in cosmetics and so on.

Glycerol dehydration reaction has been investigated mainly on heterogeneous catalysts, as has been indicated in recent reviews.<sup>4,5</sup> Typically, the reaction is carried out in the temperature range 250–350 °C using aqueous glycerol as a feedstock, which

is advantageous because glycerol is usually obtained mixed with water, as aforementioned. Furthermore, the reaction in gas phase generally occurs with better results than in liquid phase, as we have previously reported.<sup>6,7</sup>

The acidity of the catalyst plays an important role not only in its activity and selectivity in glycerol dehydration, but also in its stability or resistance to deactivation. However, there is no agreement in the literature about the nature and strength of the acid sites implied in the formation of the main dehydration products. Thus, Chai *et al.*<sup>8</sup> based on the study of various solid catalysts with a wide range of acid-base properties reported that acrolein formation is enhanced by strong acid sites, mainly Brønsted acid sites, whereas the basic solids hardly showed any selectivity to acrolein. Likewise, some recent studies have proposed that the formation of acrolein takes place on Brønsted acid sites<sup>9–12</sup> and that of hydroxyacetone on Lewis acid sites.<sup>9,12</sup> Foo *et al.*<sup>10</sup> have demonstrated the cooperative role of Brønsted and Lewis acid sites in the

<sup>\*</sup> Correspondence to: S Lopez-Pedrajas or FM Bautista, Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario, CeIA3, Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba, Spain. Email: q52lopes@uco.es (Lopez-Pedrajas); fmbautista@uco.es (Bautista)

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Córdoba, Spain



**JOHN WILEY AND SONS LICENSE  
TERMS AND CONDITIONS**

May 08, 2017

---

---

This Agreement between Susana Lopez ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	4104230050025
License date	
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Journal of Chemical Technology & Biotechnology
Licensed Content Title	Insight into the gas-phase glycerol dehydration on transition metal modified aluminium phosphates and zeolites
Licensed Content Author	Susana Lopez-Pedrajas,Rafael Estevez,Fatima Blanco-Bonilla,Diego Luna,Felipa M Bautista
Licensed Content Date	Apr 26, 2017
Licensed Content Pages	1
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic
Portion	Full article
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	OBTENCIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS DE INTERÉS A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES: (OXI)DESHIDRATACIÓN DE GLICERINA EMPLEANDO NUEVOS SISTEMAS CATALÍTICOS
Expected completion date	Jul 2017
Expected size (number of pages)	250
Requestor Location	Susana Lopez Campus de Rabanales  Cordoba, 14014 Spain Attn: Susana Lopez
Publisher Tax ID	EU826007151
Customer VAT ID	ESQ1418001B
Billing Type	Invoice
Billing Address	Susana Lopez Campus de Rabanales  Cordoba, Spain 14014 Attn: Susana Lopez
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	