



Departamento de
Química Orgánica
Universidad Zaragoza



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



Conversión one-pot de celulosa en productos de valor añadido mediante catalizadores bifuncionales basados en materiales de carbono nanoestructurados.



Álvaro Pueyo Acín

Director: Dr. José Luis Pinilla Ibarz. Ponente: Prof. Joaquín Barbera Gracia.

Departamento de Química Orgánica

Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza

Septiembre 2018

Identificación de este Trabajo de Fin de Grado en Química.

Título: Conversión one-pot de celulosa en productos de valor añadido mediante catalizadores bifuncionales basados en materiales de carbono nanoestructurados.

Autor: Pueyo Acin, Álvaro

Director: Pinilla Ibarz, José Luis

Ponente: Barbera Gracia, Joaquín

Departamento: Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza

Lugar de realización: Instituto de Carboquímica

Fecha: Septiembre de 2018

RESUMEN

La actual preocupación por el agotamiento de los recursos fósiles impulsa la búsqueda de fuentes alternativas de origen renovable, entre los cuales la celulosa posee un gran potencial de aprovechamiento. Una de las vías para su conversión se basa en el empleo de sistemas catalíticos multifuncionales que operan en procesos *one-pot* (varias reacciones ocurren de manera consecutiva en un mismo reactor). Se ha estudiado el caso de la hidrogenación hidrolítica de celulosa a sorbitol mediante catalizadores heterogéneos bifuncionales, que combinan la acidez del soporte (nanofibras de carbono (CNF)) para favorecer la hidrólisis, y partículas metálicas de Ni que catalizan la reacción de hidrogenación. Con objeto de mejorar la capacidad de hidrogenación del Ni se prepararon diferentes combinaciones bimetalicas Ni-metal noble (Ru, Pt, Pd) soportadas sobre CNF oxidadas (CNF_{ox}) con una carga metálica teórica del 3% en Ni y 0,5% en metal noble (% peso). Los catalizadores obtenidos se caracterizaron por diversas técnicas: reducción a temperatura programada (TPR), difracción de Rayos-X (XRD), espectroscopia fotoelectronica de Rayos-X (XPS) y microscopia electrónica de transmisión (TEM), su actividad se evaluó en la hidrogenación hidrolítica de un compuesto modelo (celobiosa) a 180°C y 3h, comparándola con sus respectivos componentes monometálicos. Los tres catalizadores bimetalicos mostraron una actividad catalítica superior al Ni (rendimientos del 47,04% a celobitol y 37,47% a sorbitol para NiRu/CNF_{ox}, 32,68% a celobitol y 28,51% a sorbitol para NiPd/CNF_{ox}, 47,94% a celobitol y 43,90% a sorbitol para NiPt/CNF_{ox} frente al 17,89% a celobitol y 15,02% a sorbitol para el Ni/CNF_{ox}), si bien en el NiRu/CNF_{ox}, el Ru/CNF_{ox} es suficiente para la hidrogenación de la celobiosa en su totalidad. La selectividad a sorbitol fue mejorada posteriormente hasta el 60,9% sobre el catalizador NiPt/CNF_{ox} tras el ajuste de las condiciones experimentales. Sin embargo, mostró una pérdida de actividad irreversible a lo largo de repetidos usos.

ABSTRACT

Currently, concerns about fossil fuels depletion has sparked the search for alternative sources, among them cellulose has a great potential of utilization. One of the routes for its conversion is based on the use of multifunctional catalytic systems which work in *one-pot* processes (several reactions occur simultaneously in the same reactor). This is the case of the hydrolytic hydrogenation of cellulose to sorbitol by using bifunctional heterogeneous catalysts, which combine the acidity of the support (carbon nanofibers (CNF)) to favor hydrolysis, and metallic Ni particles that catalyze the hydrogenation reaction. In order to improve the Ni hydrogenation performance, different bimetallic combinations based on Ni-metal noble (Ru, Pt, Pd) supported on oxidized carbon nanofibers (CNF_{ox}) were prepared, with a theoretical Ni and noble metal loading of 3.wt % and 0,5 .wt%, respectively. The synthesized catalysts were characterized by several techniques: programmed temperature reduction (TPR), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectric spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM) and its activity was tested in the hydrolytic hydrogenation of a model compound (cellobiose) at 180°C and 3h and compared with their respective monometallic components. The three bimetallic catalysts showed a superior catalytic activity than the Ni (cellobitol and sorbitol yields of 47,04% and 37,47% for NiRu/CNF_{ox}, 32,68% and 28,51% for NiPd/CNF_{ox} and 47,94% and 43,90% for NiPt/CNF_{ox}, compared to 17,89% of cellobitol and 15,02% of sorbitol for Ni/CNF_{ox}), although in NiRu/CNF_{ox}, the Ru/CNF_{ox} is sufficient for the totally hydrogenation of cellobiose. By properly adjusting of the experimental conditions, the selectivity to sorbitol was subsequently improved up to 60,9% on the NiPt/CNF_{ox} catalyst. However, it showed an irreversible loss of activity over repeated uses.

INDICE

1. Introducción	1
2. Objetivos	5
2.1 Objetivos generales	5
2.2 Objetivos formativos	5
3. Resultados y discusión	6
3.1. Caracterización de los catalizadores	6
3.2. Actividad catalítica	11
3.2.1. Actividad hidrolítica	11
3.2.2. Test de hidrogenación	12
3.2.2.1. Catalizadores monometálicos	12
3.2.2.2. Catalizadores bimetálicos	13
3.2.2.3. Mecanismo de reacción	14
3.2.3. Test de reciclabilidad	16
4. Parte experimental	18
4.1. Preparación de catalizadores	18
4.1.1. Síntesis del soporte del catalizador	18
4.1.2. Formación de nanopartículas metálicas	18
4.2. Caracterización de los catalizadores	19
4.3. Test de actividad catalítica	20
4.4. Determinación de los productos de reacción	21
5. Conclusiones	23
6. Bibliografía	24

Anexos

1. Introducción

En la actualidad, las preocupaciones sobre el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, el aumento de la demanda energética (llegando a superar en ciertas ocasiones a la oferta), junto a la mala gestión de los recursos y el calentamiento global provocan que para conseguir los desafíos que se presentan para un futuro próximo estén cobrando protagonismo las investigaciones en torno a las materias primas renovables como alternativa a las fósiles^[1]. Estas cuestiones promueven un gran esfuerzo en la valorización de la biomasa como sustituto del petróleo para producir combustibles, energía y productos químicos, ya que esta se presenta como un recurso renovable, versátil y en gran abundancia^[2,3].

Particularmente, la biomasa lignocelulósica es una de las fuentes renovables de carbono más prometedoras y potencialmente sostenible, y a su vez es la única que posee la versatilidad de convertirse en combustibles sólidos, líquidos o gaseosos mediante el uso de procesos termoquímicos o biológicos^[4]. Junto a su abundancia hay que resaltar que esta fuente de biomasa posee un precio relativamente bajo y la disponibilidad es alta en todo el mundo, no concentrando los yacimientos en varios puntos como ocurre con el petróleo. Además, a diferencia de la biomasa de primera generación como el maíz o el almidón, su uso en la industria no estaría reñido con el suministro de alimentos a los seres humanos. En general, un material lignocelulósico comprende tres fracciones principales, cuya composición promedio es de un 34-50% de celulosa, 19-34% de hemicelulosa y 11-30% de lignina^[4].

La celulosa, como principal componente de la biomasa lignocelulósica, se considera actualmente como una alternativa prometedora como suministro sostenible de productos químicos de alto valor añadido. La celulosa se define como un polisacárido formado exclusivamente por moléculas de D-glucosa unidas entre sí mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico, formando cadenas lineales que pueden llegar a entrelazarse mediante puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las distintas cadenas (Figura 1). Sin embargo, su valorización sigue siendo un reto, ya que la red cristalina formada por los puentes de hidrógeno la hacen insoluble en solventes convencionales como el agua, dificultando el acceso al enlace β -1,4-O-glucosídico, enlace que interesa romper para llevar a cabo su degradación^[5-6].

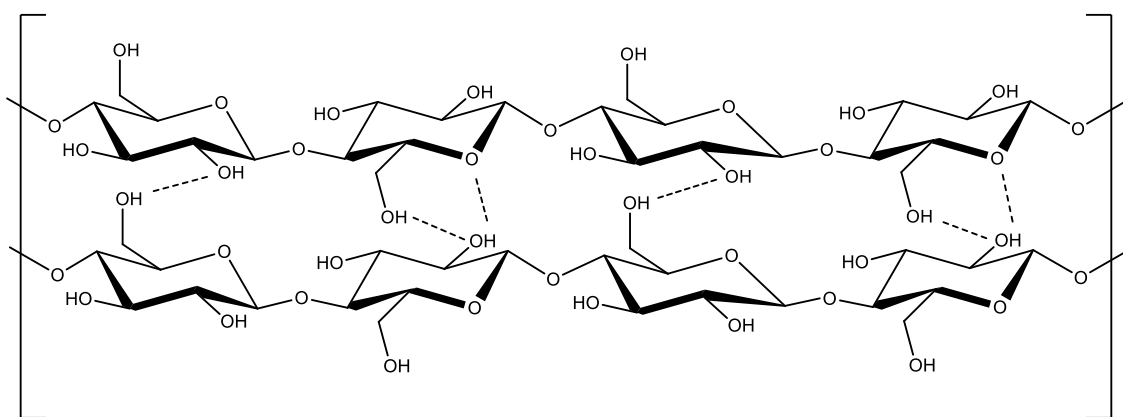


Figura 1. Estructura de la celulosa.

Para la transformación de la celulosa en productos de valor añadido es necesario desarrollar procesos catalíticos eficientes y sostenibles. Actualmente, se plantean vías biológicas y químicas para la conversión de celulosa. Los procesos biológicos se basan en el uso de enzimas celulasas que pueden derivarse de *penicilium funiculosum*, *aspergillus nidulan*, *aspergillus niger*, entre otras, especializadas en la rotura del enlace β -1,4-O-glucosídico^[6]. Estos procesos, aunque suelen ser muy selectivos, son muy sensibles a las condiciones de reacción (temperatura y pH) y generalmente necesitan tiempos de reacción muy elevados para obtener rendimientos aceptables que aumentan los costes del proceso, y que sumado a los actuales costes de las enzimas celulasas, hace inviables este tipo de opción para la descomposición de la celulosa^[6]. Por su parte, los procesos químicos necesitan de la combinación de altas temperaturas y/o de ácidos comunes como H_2SO_4 , HCl o heteropoliácidos como $H_4SiW_{12}O_{40}$ para romper la estructura cristalina y lograr la despolimerización^[7]. El uso de ácidos requiere de equipos de reacción resistentes a la corrosión, y etapas de separación y neutralización post-reacción. Además del alto consumo de energía, estos procesos suelen presentar baja selectividad hacia los productos deseados, ya que la glucosa en esas condiciones se vuelve altamente reactiva. En este sentido, la hidrogenación hidrolítica de celulosa (conversión *one-pot*) se presenta como una ruta alternativa eficiente para estabilizar la molécula de glucosa en productos más estables térmicamente, como es el sorbitol (Figura 2)^[8]. Las dos reacciones que se llevan a cabo en este proceso son la hidrólisis del enlace β -1,4-O-glucosídico y la hidrogenación del grupo aldehído de los azúcares.

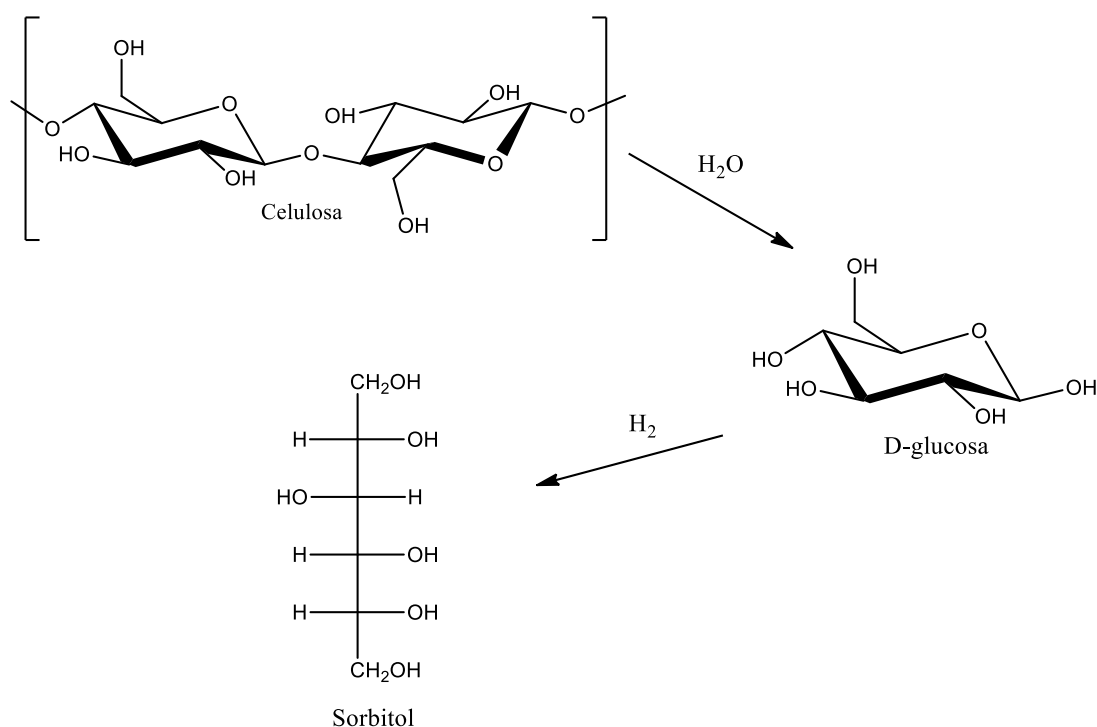


Figura 2. Ruta de conversión *one-pot* de la celulosa a azúcares alcohólicos

El sorbitol puede ser utilizado como molécula plataforma para la síntesis de otros compuestos químicos tales como sorbitan, glicerol, vitamina C, entre otros^[9]. También tiene aplicaciones en farmacia, cosmética, industria textil y alimentaria, como edulcorante, agente dispersante y humectante. Además, su transformación posterior permitiría llegar a la producción de biocombustibles de tipo alcanos^[10]. Químicamente, el sorbitol es un monosacárido derivado de la D-glucosa presentando la estructura química que se encuentra en la Figura 2.

La mayor parte de la producción de sorbitol a escala industrial se realiza por hidrogenación catalítica de D-glucosa, usando catalizadores de níquel raney^[11].

La reacción de conversión *one-pot* requiere de un componente ácido para llevar a cabo la despolimerización de celulosa, y partículas metálicas que catalicen la reacción de hidrogenación. Combinando ácido fosfórico (H_3PO_4) con partículas de Ru soportadas sobre nanotubos de carbono (CNT), Deng et al. alcanzaron rendimientos del 69% a sorbitol^[12]. A pesar de los buenos resultados obtenidos, este sistema arrastra los problemas asociados al uso de ácidos. La solución más acertada para remediar los problemas asociados al uso de ácidos es la utilización de un catalizador heterogéneo ácido para llevar a cabo la hidrólisis de la celulosa. La ventaja de usar catalizadores heterogéneos es que las dos reacciones ocurrirán de manera consecutiva sin necesidad de realizar ningún paso intermedio de separación o limpieza del medio de reacción. Una vez realizado el proceso se filtra el catalizador y ya se obtienen los productos deseados. En 2006, Fukuoka y Dhepe informaron de la primera hidrogenación hidrolítica de la celulosa utilizando catalizadores sólidos obteniendo un rendimiento a sorbitol del 25% utilizando $Pt/\gamma-Al_2O_3$, demostrando la posible aplicación de catalizadores heterogéneos a este tipo de reacción^[13]. Posteriormente, Luo et al. reportaron un rendimiento del 30% de sorbitol usando partículas de Ru sobre carbón activo (AC)^[14]. Más recientemente se han estudiado catalizadores basados en Ni soportándolo sobre nanofibras de carbono (CNF) y el Ni demostró una estabilidad en su actividad catalítica, haciéndolo atractivo como posible opción junto a los metales nobles^[15]. Las investigaciones más recientes giran en torno a los catalizadores heterogéneos basados en materiales de carbono, debido a sus excelentes propiedades tales como la estabilidad térmica y mecánica, facilidad de funcionalización, elevada área superficial y el hecho de que sean fácilmente separables del medio de reacción mediante filtración^[16]. En concreto, en este Proyecto se han elegido nanofibras de carbono oxidadas (CNF_{ox}) como materiales de soporte. Además de utilizarlas como soporte de las partículas metálicas, la posibilidad de funcionalizar estos materiales con grupos oxigenados superficiales ácidos resuelve las dificultades asociadas al uso de ácidos minerales ya citadas. La elección de las CNF_{ox} resulta en una configuración que proporcionará una oportunidad prometedora para la conversión de la celulosa en productos de valor añadido como el sorbitol.

Como metales elegidos para soportarlos sobre las CNF_{ox} , los catalizadores basados en Ni han suscitado un gran interés debido a su bajo coste y a su actividad catalítica aceptable con respecto a su precio, permitiendo usarlo en cantidades mayores solventando así esa actividad catalítica moderada. Pero estos catalizadores basados en Ni presentan ciertas desventajas ya que son susceptibles a la desactivación después de su reciclado; alguna de las causas de esta desactivación son la lixiviación del Ni al medio de reacción^[17], la sinterización del metal soportado^[18] y el posible envenenamiento de la superficie activa de las partículas metálicas atribuido a productos orgánicos de la reacción^[19]. Estas desventajas han promovido la búsqueda de otro tipo de metal como es por ejemplo el Ru, mostrando actividades catalíticas por masa de metal entre 20 y 50 veces mayor a la actividad catalítica del Ni; otros metales nobles también elegidos habitualmente son el Pd y Pt. Sin embargo el principal inconveniente del uso de metales nobles es su alto precio. En este Proyecto se propone una solución de compromiso entre los costes de los metales nobles y la baja estabilidad del Ni que consiste en el desarrollo de catalizadores bimetalicos. La formación de aleaciones de Ni con bajas cantidades de metales nobles modifican las propiedades del catalizador monometálico de Ni, pudiendo resultar una mejora en la actividad catalítica, la selectividad hacia el producto deseado y un aumento en la estabilidad del catalizador, reduciendo así el precio del catalizador y obteniendo una actividad

catalítica equiparable a la de un catalizador formado por un metal noble. La obtención de este tipo de catalizadores bimetalicos propone ciertos retos a la hora de obtener mezclas metálicas homogéneas: Hoffer et al. determinaron que la adición de Mo y Cr tenía un efecto positivo incrementando la actividad y estabilidad catalítica del catalizador de níquel raney en la hidrogenación hidrolítica de D-glucosa^[20]. Bizhanov et al. estudiaron la influencia de metales nobles como Pt, Ru, Rh y Pd en catalizadores de níquel raney en la hidrogenación hidrolítica de D-glucosa sacando como conclusiones que la mejor opción era la de Ni/Ru, pero en su caso las partículas metálicas no estaban depositadas sobre un soporte^[21]. Romero et al. continuaron la investigación de Bizhanov et al. usando un catalizador compuesto por Ni/Ru soportado sobre MCM-48, demostrando un buen comportamiento catalítico^[4]. Nuestro estudio puede entenderse como una continuación a los citados anteriormente, extendiéndolo a nuevas combinaciones bimetalicas y con unas concentraciones de metal menores, así como el uso de un soporte catalítico basado en un material de carbono nanoestructurado como las CNF.

Para evitar que los resultados se vean influenciados por la etapa de hidrólisis, se decidió trabajar con celobiosa en lugar de celulosa. La celobiosa es la unidad fundamental de la celulosa y consiste en dos monómeros de glucosa unidos por un enlace β -1,4-O-glucosídico (Figura 3)^[17]. El estudio de la reacción a través de un compuesto soluble como es la celobiosa simplifica al máximo la etapa de hidrólisis y nos permite centrar los esfuerzos del trabajo en la reacción de hidrogenación, etapa en la que actúan los catalizadores a estudiar.

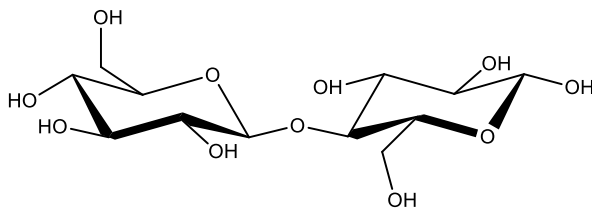


Figura 3. Estructura de la celobiosa

Para ello, se prepararon tres catalizadores bimetalicos: (3%Ni-0,5%Ru, 3%Ni-0,5%Pd, 3%Ni-0,5%Pt) todos ellos depositados sobre CNF_{ox}, y su actividad se comparó con sus catalizadores monometálicos por separado (3%Ni, 0,5%Ru, 0,5%Pd y 0,5%Pt).

2. Objetivos y planteamiento

Objetivos generales

El principal objetivo de este Proyecto es el estudio de una serie de catalizadores heterogéneos basados en nanopartículas mono- y bimetalicas soportadas sobre CNF y llegar a la elección de cuáles de ellos son aptos para la hidrogenación de celulosa en azúcares alcohólicos (mayoritariamente sorbitol). Para ello los objetivos generales serán la síntesis de catalizadores bimetalicos activos y estables y realizar una comparación físico-química de los catalizadores obtenidos mediante diferentes técnicas de caracterización (reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia fotoelectronica de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y microscopia electrónica de transmisión (TEM)) realizando una elección de los catalizadores aptos para esta aplicación.

Objetivos formativos

Además de los objetivos generales de este TFG, también se tiene como objetivo la adquisición de competencias básicas y la formación inherente de un TFG de carácter experimental:

- Conocer los recursos disponibles para obtener y analizar bibliografía previa.
- Conocer diferentes métodos de preparación de catalizadores heterogéneos y de síntesis de soportes basados en materiales nanoestructurados de base carbonosa.
- Familiarizarse con técnicas de caracterización de catalizadores heterogéneos, entre ellas se incluyen técnicas como TPR, TEM, ICP, XRD y XPS.
- Manejo de equipos a altas presiones y temperaturas y técnicas de análisis de productos (cromatografía líquida de alta eficacia(HPLC) y cromatografía de gases (GC)).
- Estudio de rutas químicas y mecanismos de reacción de los materiales celulósicos.
- Test de actividad catalítica y relación estructura-actividad de los materiales preparados
- Análisis crítico y exposición de los resultados.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los catalizadores

Todos los catalizadores fueron caracterizados antes de su uso. La reducibilidad de los catalizadores se estudió individualmente por reducción a temperatura programada (TPR- H_2 , Figura 4). Cada catalizador monometálico requiere de una temperatura de reducción diferente, en función de las propiedades del metal que lo compone. Para los bimetálicos, la temperatura es la misma para todos debido a la presencia del Ni en la aleación, que posee la mayor temperatura de reducción.

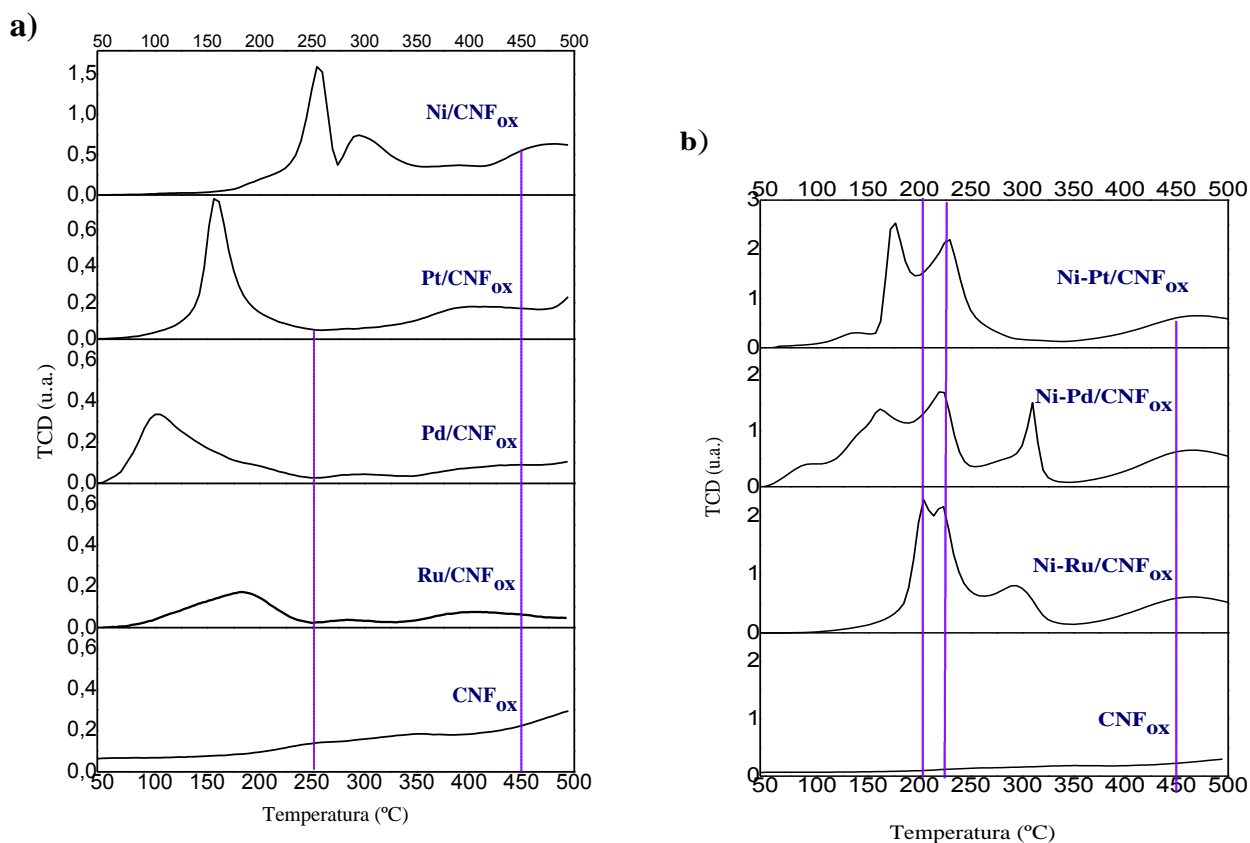
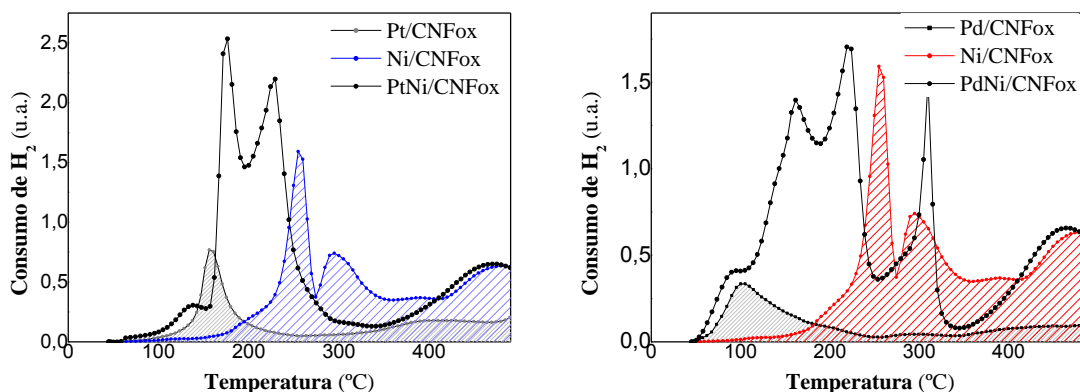


Figura 4. Perfiles del TPR- H_2 para los catalizadores mono- (a) y bimetálicos (b) soportados sobre CNF_{ox} , tras sustraer la señal correspondiente a la gasificación del soporte.

En la serie de catalizadores monometálicos se aprecia un mayor consumo de H_2 para el catalizador de Ni/CNF_{ox} (Figura 4a), puesto que el contenido metálico es mayor que en el resto. En este perfil se observan tres regiones de reducción diferentes, la primera, situada en torno a los $255^\circ C$ y otros dos picos a $300^\circ C$ y $450^\circ C$, que se atribuyen a la reducción de las especies de NiO a estado metálico con distinto grado de interacción con el soporte. Por lo tanto, la temperatura de reducción se determinó en $450^\circ C$. Los perfiles de TPR- H_2 del resto de monometálicos presentan un solo pico de reducción a temperaturas inferiores a $250^\circ C$, eligiendo esta temperatura para los catalizadores Ru/CNF_{ox} y Pd/CNF_{ox} y una temperatura de $200^\circ C$ para la reducción del catalizador Pt/CNF_{ox} . En todos los catalizadores se observa un consumo de H_2 por encima de los $450^\circ C$, debido a la gasificación del soporte: $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$.

Este hecho se comprueba con el TPR- H_2 de la CNF_{ox} , viéndose un incremento del consumo de H_2 con la temperatura.

En la Figura 4b se observa la serie de los bimetálicos, dónde las regiones de reducción de los metales que componen el catalizador se aproximan entre sí, en comparación a los perfiles de los monometálicos (Figura 5). Más específicamente, la reducción comienza con la reducción del metal noble, y el Ni disminuye su temperatura de reducción en presencia de éste (efecto promotor); esto indica que se ha formado una aleación entre el Ni y el metal que compone cada catalizador. La razón de la mejora de reducción del Ni en la aleación viene dada por la exposición a un entorno más rico en H_2 : quimisorción de H_2 sobre la superficie de los metales nobles y posterior transferencia de especies de H activas a las inmediaciones del Ni. Esto se refleja con un mayor consumo de H_2 para los bimetálicos, mayor del que se esperaría para la reducción del Ni y el metal noble. Por otro lado el pico característico del Ni que aparece a 300 °C nos sirve para analizar el grado de miscibilidad de nuestra aleación. Para NiPt/ CNF_{ox} , vemos que este pico ha desaparecido, prediciendo la formación de una aleación homogénea. El caso contrario lo podemos ver en el NiPd/ CNF_{ox} , ya que el pico a 300 °C mantiene su identidad, esperando en este caso una segregación de las fases de Ni y Pd, sin haber formado una aleación completa. La situación intermedia la obtenemos para el NiRu/ CNF_{ox} , donde hay presencia del pico a 300 °C pero con una disminución notable con respecto al original. No obstante, aunque la reducibilidad del Ni se encuentra favorecida con la formación de la aleación, la temperatura de reducción escogida para los bimetálicos es de 450°C, para cubrir la reducción de las especies metálicas de Ni con una fuerte interacción con el soporte.



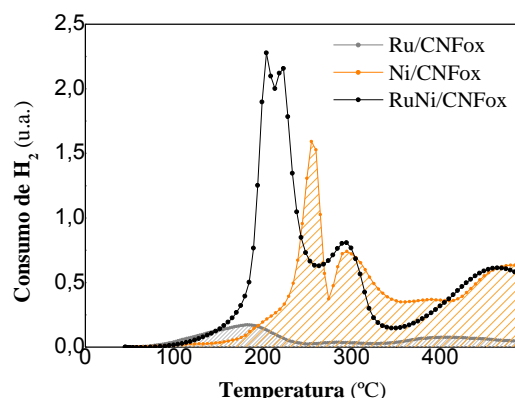


Figura 5. Perfiles de los TPR- H_2 comparando los catalizadores bimetálicos con respecto a sus compuestos puros.

La carga metálica real de los catalizadores se determinó por análisis por ICP (Tabla 1). Los resultados muestran un mayor porcentaje en masa de metal que la cantidad teórica calculada (3% para Ni y 0,5% para los metales nobles) excepto para el Ru. Esto podría explicarse a partir de la pérdida de material del soporte por gasificación durante el proceso de reducción. Este exceso de carga en los catalizadores son asumibles puesto que ocurre en todos ellos, y tampoco se observan grandes diferencias entre las desviaciones observadas para un mismo metal entre los catalizadores mono y bimetálicos que impidan una comparación justa. En el caso del Ru, este parece ser más difícil de fijar sobre el soporte, ya que la cantidad metálica es menor a lo esperado teóricamente.

Tabla 1. Contenido metálico en los catalizadores determinado por ICP

Catalizador	% Ni	% metal noble
3% Ni/CNF _{ox}	3,40	---
0,5Ru%/CNF _{ox}	---	0,36
0,5Pt%/CNF _{ox}	---	0,70
0,5Pd%/CNF _{ox}	---	0,60
3% Ni-0,5% Ru/CNF _{ox}	3,70	0,30
3% Ni-0,5% Pt/CNF _{ox}	3,50	0,69
3% Ni-0,5% Pd/CNF _{ox}	3,60	0,50

Así mismo, se puede saber si se ha formado una aleación por medio del estudio de los catalizadores por TEM, donde realizando el análisis por EDS de partículas metálicas individuales, se puede conocer su composición (Anexo).

Los análisis EDS para los catalizadores bimetálicos muestran una composición homogénea en las aleaciones formadas por NiPt/CNF_{ox} y NiRu/CNF_{ox}: partículas metálicas con una composición mayoritaria en Ni y minoritaria en metal noble. En contra, el catalizador de NiPd, muestra cantidades de Ni y Pd desiguales entre diferentes partículas: algunas partículas, las más grandes, poseen cantidades equiparables de los dos metales, mientras que las más pequeñas se encuentran formadas mayoritariamente por Ni. Esto nos confirma que la aleación formada no es homogénea, como ya se había predicho por TPR.

Por otro lado, el análisis por TEM nos aporta datos sobre el tamaño y la dispersión de las partículas metálicas sobre el soporte (Figura 6.).

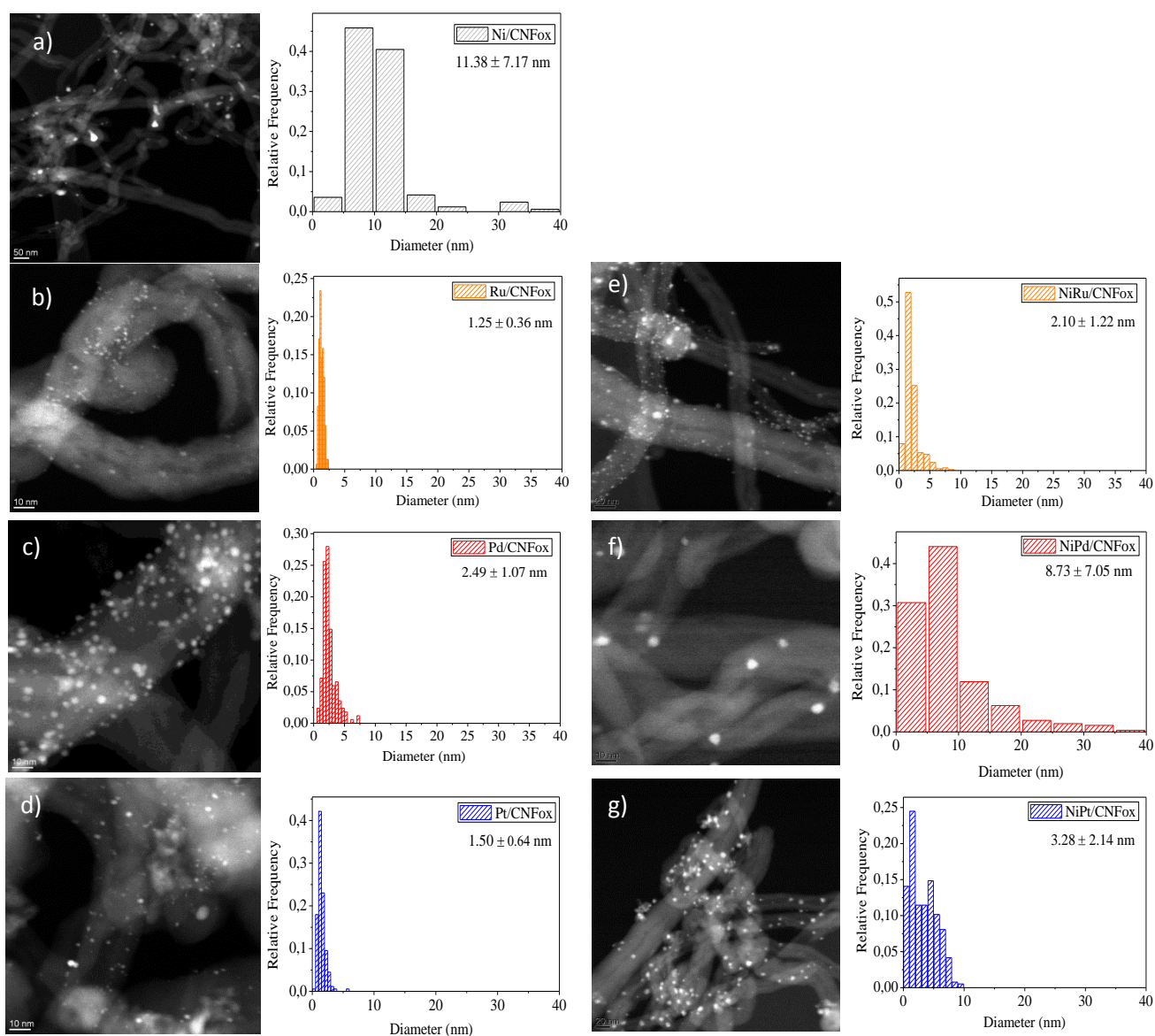


Figura 6. Imágenes HRTEM y distribución de los tamaños de partícula de los catalizadores a) Ni/CNF_{ox}, b) Ru/CNF_{ox}, c) Pd/CNF_{ox}, d) Pt/CNF_{ox}, e) NiRu/CNF_{ox}, f) NiPd/CNF_{ox}, g) NiPt/CNF_{ox}

Se puede observar una buena dispersión de las partículas metálicas sobre la CNF_{ox} en la mayoría de los catalizadores, excepto para el catalizador mono- y bimetalico de Pd. El Ni monometálico tiende a formar partículas medianamente grandes (11.38 ± 7.17 nm), promovidas por su naturaleza química que le confiere baja capacidad de dispersión y la necesidad de reducción a alta temperatura. Por otra parte, los metales nobles muestran tamaños de partículas más pequeños (1.25 ± 0.36 nm para Ru/CNF_{ox}, 2.49 ± 1.07 nm para el Pd/CNF_{ox}, y 1.50 ± 0.64 nm para el Pt/CNF_{ox}), teniendo en cuenta que presentan una mejor capacidad de dispersión y que se someten a menores temperaturas en la reducción. No obstante, el Pd presenta mayores tamaños de partícula y una peor dispersión en el soporte, en comparación con el resto de los metales nobles. El tamaño del Ni se ve reducido con la formación de la aleación, (2.10 ± 1.22 nm para el NiRu/CNF_{ox} y 3.28 ± 2.14 nm para el NiPt/CNF_{ox}), aunque este efecto es menos pronunciado para la composición NiPd/CNF_{ox} (8.73 ± 7.05 nm).

Con la disminución del tamaño de partícula, se prevé un aumento en la actividad catalítica del Ni, debido a que el área superficial activa es mayor y por tanto la superficie catalítica aumenta.

Otra forma de saber cuál es el tamaño de las partículas metálicas es realizar un análisis por XRD, en nuestro caso concreto no se pudo determinar el tamaño por XRD debido a las bajas cargas metálicas y los pequeños tamaños cristalinos (Anexo).

La química superficial del catalizador se estudió por XPS (Anexo). Se puede confirmar que en la superficie de los catalizadores se encuentran las partículas metálicas correspondientes a cada catalizador según la energía de enlace propia de cada metal. La composición superficial resultante para cada catalizador se recoge en la Tabla 2. Entre un 4,32% y un 6,58% de la superficie se encuentra cubierta por grupos oxigenados introducidos durante el tratamiento de oxidación del soporte HNO_3 . Aparentemente, aquellos catalizadores reducidos a menor temperatura (monometálicos de metal noble) presentan un contenido ligeramente superior en oxígeno (posible pérdida de los grupos más inestables a alta temperatura), si bien esta tendencia no se cumple con el catalizador NiRu/CNF_{ox}. La composición superficial también proporciona información sobre la dispersión de las partículas sobre el soporte y la ordenación de los átomos metálicos dentro de la aleación. Así, un menor ratio Ni/C en los catalizadores bimetálicos (0,0017% para el NiPd/CNF_{ox} y 0,0019% para el NiPt/CNF_{ox}) frente al valor de 0,038% para catalizador de Ni monometálico (Ni/CNF_{ox}) refleja una mejora en la dispersión del Ni con la formación de la aleación. Este efecto no se refleja para el catalizador NiRu/CNF_{ox}, probablemente por la diferencia de concentración de C. El comportamiento opuesto se encuentra para los metales nobles, que aumentan su ratio M/C en presencia del Ni. Estos resultados concuerdan con las observaciones TEM. Por otro lado, todos los catalizadores muestran ratios superficiales M/Ni superiores al valor teórico del bulk (0.166), indicando que los metales nobles se encuentran dispuestos en la capa más superficial de las nanopartículas metálicas. Finalmente, una proporción de Cl prácticamente nula (1,66% máximo) indica el consumo completo de la sal precursora durante el tratamiento térmico/reducción para su transformación en metal.

Tabla 2. Composición superficial (% atómico) de los catalizadores determinado por XPS.

	O (1s)	C (1s)	Ni (2p)	Cl (2p)	M*	ratio M/C	ratio Ni/C	ratio M/Ni
Ni/CNF _{ox}	4,32	95,32	0,36	---	---	0,0000	0,00380	---
Pd/CNF _{ox}	6,55	93,05	0	0,00	0,40	0,0043	0	0
Pt/CNF _{ox}	5,70	93,49	0	0,09	0,18	0,0019	0	0
Ru/CNF _{ox}	5,98	93,24	0	0,03	0,75	0,0080	0	0
NiPd/CNF _{ox}	4,57	94,85	0,16	0	0,42	0,0044	0,00171	2,557
NiPt/CNF _{ox}	4,44	95,19	0,18	0	0,20	0,0021	0,00186	1,133
NiRu/CNF _{ox}	6,58	90,78	0,98	1,66	11,90	0,1310	0,01082	12,115

* M= Pd 3d, Pt 4f, Ru 3p

3.2. Actividad catalítica

3.2.1. Actividad hidrolítica

Como ya se ha explicado anteriormente, la reacción de conversión *one-pot* consta de una etapa de hidrólisis y una etapa de hidrogenación. Cabe esperar que la reacción de hidrólisis se vea favorecida por las CNF_{ox} , por la presencia de grupos oxigenados ácidos introducidos durante el tratamiento de oxidación con HNO_3 , así como los protones generados por la disociación del agua en las condiciones de reacción (180°C). Esta influencia se evaluó con un ensayo con el soporte (CNF_{ox}) (Figura 7). Los resultados muestran como productos de reacción, glucosa en su mayoría (26,70%) y una pequeña fracción de fructosa (5,56%), xilitol (1,47%) e hidroximetil furfural (HMF, 5,75%). Estos productos minoritarios provienen de la degradación de la glucosa, isomerización a fructosa y posterior hidrogenólisis a xilitol y deshidratación ácida a HMF, respectivamente^[23]. El análisis de productos de la fase gas medidos mediante micro-GC representan menos del 1% de los productos de reacción. El resto de compuestos hasta llegar al 84,24% de conversión final son productos no identificados asociados a la degradación de la celobiosa. Había una posibilidad de que el análisis de la celobiosa pudiera estar falseado debido a la adsorción de ésta sobre el soporte, como una etapa previa a cualquier reacción catalítica heterogénea. Para comprobar si se estaba analizando una cantidad menor de celobiosa en la fase líquida debida a este efecto, se realizó un lavado de las CNF_{ox} al finalizar el ensayo de hidrólisis. Esta muestra se concentró y se analizó por GC. Los resultados concluyeron que no había celobiosa adsorbida en el soporte y que los datos de conversión obtenidos eran los reales. Se puede concluir entonces que el 39.5% de los productos corresponde a productos de hidrólisis (glucosa y su posterior degradación), mientras que el resto de productos no cuantificables se asocia a la degradación de celobiosa a través del grupo aldehído (previo a su ruptura) hacia compuestos de tipo ácido, los cuales redujeron el pH desde 6,09 a 3,92 con el transcurso de la reacción. También se puede concluir que el soporte no tiene influencia en la reacción de hidrogenación (ausencia de productos hidrogenados).

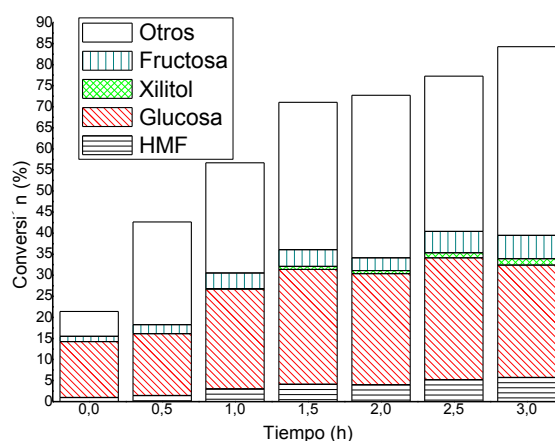


Figura 7. Test de actividad hidrolítica de las CNF_{ox}

3.2.2 Test de hidrogenación

Una vez establecido cual es la influencia del soporte, sin partículas metálicas, en el proceso de descomposición de la celobiosa, se estudió la actividad catalítica de los catalizadores; en primer lugar, se presentarán los datos obtenidos con los catalizadores monometálicos para saber cuál es su capacidad hidrogenante en solitario y posteriormente se mostrará la actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos. La comparación de actividad de todos los catalizadores se realizó a una temperatura de reacción de 180°C y una presión de hidrogeno de 40 bares.

3.2.2.1 Catalizadores monometálicos

Los resultados de los test de hidrogenación se muestran en la Figura 8. Como se puede observar, se obtienen unas altas conversiones por parte de todos los catalizadores, pero la distribución de los productos de reacción es muy diferente en función de cada metal.

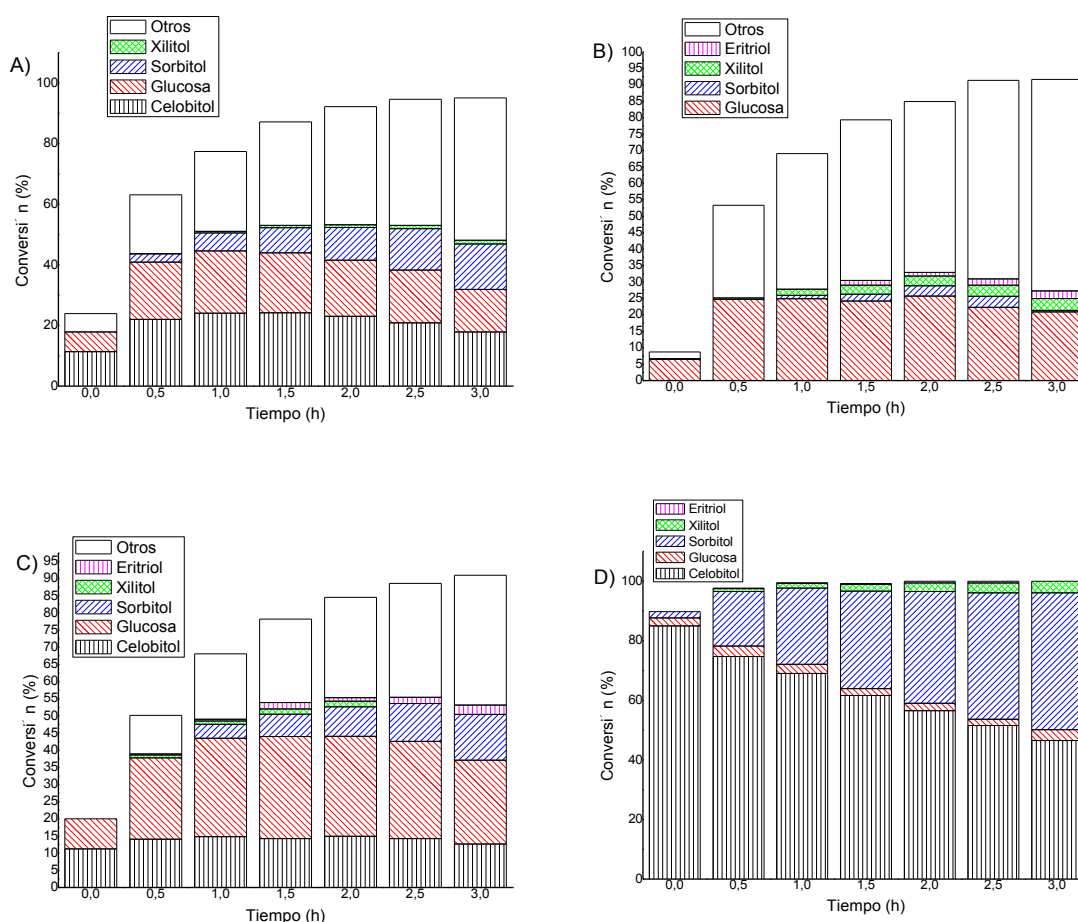


Figura 8. Test de hidrogenación de los catalizadores monometálicos A) Ni/CNF_{ox} B) Pd/CNF_{ox} C) Pt/CNF_{ox} D) Ru/CNF_{ox}

Para el catalizador de Ni/CNF_{ox} se obtuvo una conversión del 95,10% con una selectividad hacia el sorbitol bastante baja, un 15,02%, lo que indica que el Ni posee capacidad hidrogenante pero no la suficiente selectividad para transformar la totalidad de glucosa, la cual se acumula en el medio de reacción (14,01%) junto a sus productos de degradación (1,21%). Otra parte de la celobiosa es degradada en las condiciones de reacción (46,97%) mientras que un 17,89% es estabilizado a través de la formación de celobitol. Este compuesto es debido a la hidrogenación

del enlace –C5-O-C1- de una de las glucosas de la celobiosa. La presencia de este compuesto indica que al menos la mitad del celobitol formado terminará en la forma de sorbitol una vez hidrolizado. Se calculó el lixiviado del metal en la fase acuosa determinándolo por análisis ICP obteniendo una pérdida de 8,21% del Ni.

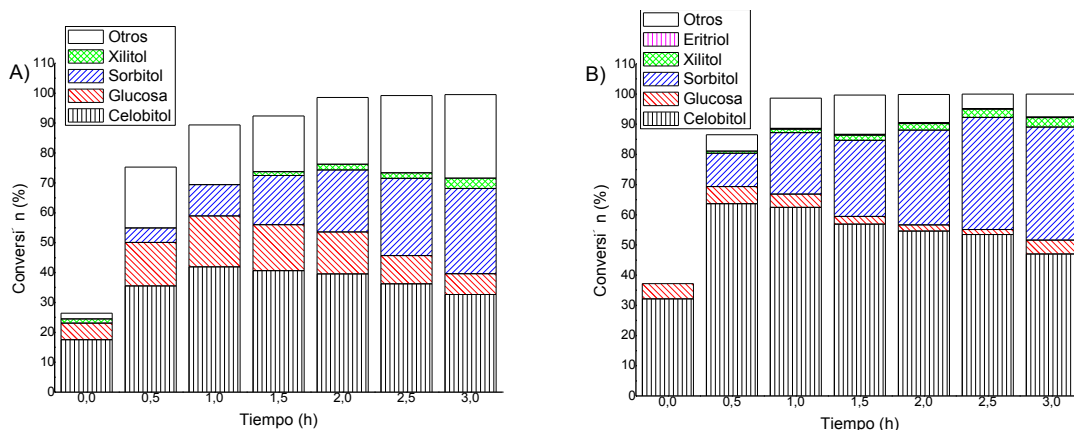
El catalizador de Pd/CNF_{ox} permitió obtener una conversión de celobiosa del 91,61%, la cual es transformada mayoritariamente a productos no identificados (64,36%), probablemente provenientes de la degradación de la glucosa a productos de menor peso molecular en lugar de la ruta de hidrogenación objetivo (ausencia de sorbitol y celobitol). Op de Beeck et al. mostraron en su investigación posibles rutas alternativas que ha podido favorecer este catalizador y los posibles productos de reacción que no han sido identificados^[23]. El análisis mediante micro-GC de productos gaseosos de bajo peso molecular (CH₄, CO₂, etc.) se encuentra por debajo del 1% en peso. En este caso, el cambio de pH en el medio de reacción no fue tan acusado como en el caso de la CNF_{ox}, (de 5,73 hasta 4,59).

El catalizador de Pt/CNF_{ox} resultó en una conversión del 90,99% con un 26% de productos de hidrogenación (13,30% de sorbitol y 12,69% de celobitol), lo que nos indica que el Pt sí que está realizando la hidrogenación de la glucosa hacia sorbitol pero probablemente la carga metálica del catalizador no sea suficiente para la cantidad de sustrato.

Por último, el catalizador de Ru nos muestra los mejores resultados, aun teniendo una carga menor a la teórica, obteniendo una conversión de prácticamente el 100% en la primera media hora del test (74,75% a celobitol y 18,28% a sorbitol). La alta capacidad de hidrogenación del Ru ya ha sido reconocida anteriormente por estudios anteriores^[24]. Al final del ensayo, se obtuvo un 45,94% de conversión hacia sorbitol. Un punto a destacar de este catalizador es que obteniendo una conversión tan alta al comienzo de la reacción y un porcentaje al final de la reacción de celobitol de 46,51% quiere decir que la hidrólisis está limitando la velocidad de la reacción. Con el aumento en la velocidad de la hidrólisis o tiempos de reacción más largos se esperaría mejorar el rendimiento a sorbitol.

3.2.2.2 Catalizadores bimetalícos

Los resultados obtenidos con los catalizadores bimetalícos se representan en la Figura 9. A simple vista se puede observar una actividad catalítica mejorada del Ni con la introducción de metales nobles en su estructura, con conversiones del 100% y mayor selectividad hacia productos de hidrogenación (celobitol y sorbitol).



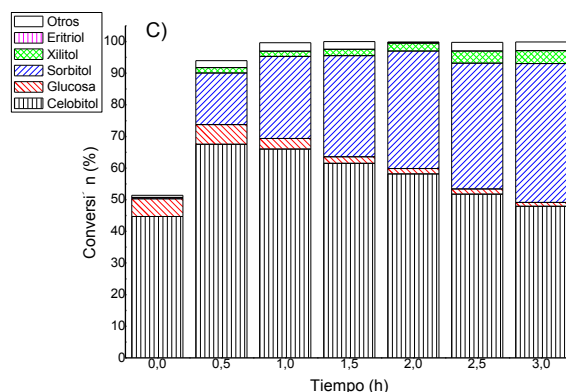


Figura 9. Test de hidrogenación de los catalizadores bimetalicos, A)NiPd/CNF_{ox} B)NiRu/CNF_{ox} C)NiPt/CNF_{ox}

El NiPd/CNF_{ox} muestra una menor capacidad de hidrogenación que el resto de bimetalicos, (28,51% de sorbitol, 32,68% celobitol y 6,98%de glucosa sin hidrogenar). Esto es así puesto que como se ha ido comentando anteriormente, este catalizador bimetalico no está en forma de aleación homogénea.

El catalizador de NiRu/CNF_{ox} mejora el comportamiento del catalizador de Ni monometalico (37,47% frente a 15,02% de sorbitol), aunque la alta capacidad de hidrogenación del Ru (45,94% de sorbitol) por sí sólo no justificaría la adicción de un 3% de Ni adicional.

Por último, coincidiendo con el alto grado de aleación (dispersión y miscibilidad), el catalizador de NiPt/CNF_{ox} proporciona los mejores resultados de las tres composiciones bimetalicas, mostrando un efecto sinérgico destacable con respecto a sus componentes puros por separado, dándonos unos resultados de conversión del 100%, con un 91,87% hacia productos de hidrogenación (43,90% a sorbitol y 47,95% de celobitol). Este catalizador se eligió para estudios posteriores en mayor profundidad.

Las muestras liquidas de los test fueron sometidas a análisis ICP para averiguar la perdida metálica después de cada reacción. Los resultados indican en todos los casos perdida de Ni (4,43% para NiPd/ CNF_{ox}, 4,03% para NiRu/CNF_{ox} y 3,53% para NiPt/CNF_{ox}) y perdidas de metal noble despreciables.

3.2.2.3 Mecanismo de reacción

En base a los resultados anteriores, es posible esbozar el mecanismo de la reacción. En los análisis de los test de hidrogenación se obtiene celobitol como uno de los productos de reacción mayoritarios, resultado de la hidrogenación del enlace $-C_5-O-C_1-$ de una de las glucosas que forman la celobiosa. Este tipo de compuesto no se puede explicar teniendo en cuenta el mecanismo descrito en la introducción, es decir, que primero ocurra la hidrólisis y en una segunda etapa se produzca la hidrogenación de la glucosa, sino que invierte el orden de las reacciones, y la etapa de hidrogenación se adelanta a la hidrólisis, tal y como otros autores han descrito^[22]. La posterior hidrólisis del celobitol desprenderá una unidad de glucosa y otra de sorbitol. Este nuevo mecanismo que nos ayuda a explicar el intermedio encontrado plantea dos secuencias de reacción posibles (Figura 10), en función de que la hidrólisis ocurra en primer lugar o viceversa. La preferencia por que ocurra una reacción en primer lugar depende de la

química del catalizador y de las condiciones de reacción. La etapa de hidrólisis vendrá influenciada por factores como la temperatura de la reacción, que favorece la generación de protones en el agua (disolvente de la reacción), la acidez de las CNF_{ox} impartida por los grupos funcionales oxigenados y el spill-over generado por ciertos metales^[13,25]. El efecto spill-over consiste en la adsorción del H_2 sobre la superficie metálica y posterior rotura del enlace H-H. Si estos tres factores cobran relevancia desplazarían la reacción hacia el camino que dicta la hidrólisis en primer lugar, sin embargo si el catalizador muestra gran capacidad de hidrogenación, como es en este trabajo, desplazará la reacción hacia la hidrogenación en primer lugar.

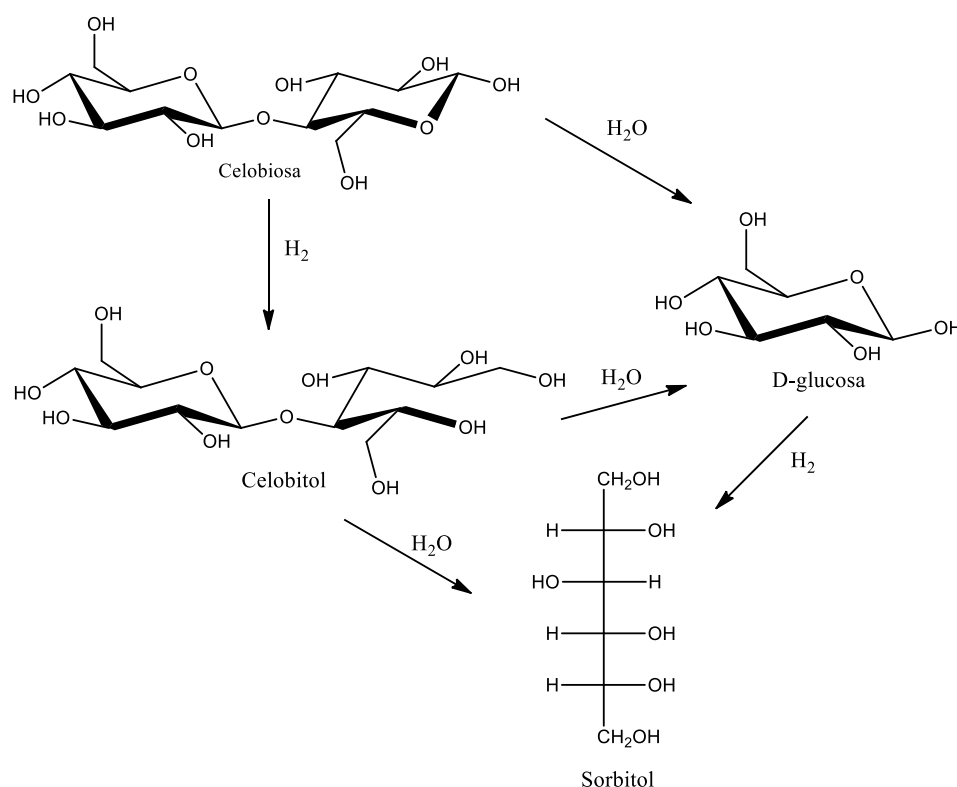


Figura 10. Mecanismo de reacción del proceso de conversión de celobiososa *one-pot*.

Con el fin de mejorar la velocidad de hidrólisis, se efectuaron dos ensayos a mayor temperatura (190°C y a 200°C) con dos objetivos diferentes: a) evaluar la posibilidad de que la velocidad de hidrólisis supere a la de hidrogenación, y b) obtener mayores rendimientos de sorbitol a partir de celobitol para un mismo tiempo de reacción. Efectivamente, el aumento de temperatura mejoró la productividad a sorbitol, pasando de un 43,90% de sorbitol a los 180°C a un 60,92% a los 190°C y un 65,80% a los 200°C después de 3h (Figura 11). En este último caso, la temperatura es demasiado alta y el sorbitol se comienza a degradar a partir de la 1,5h, momento en el que alcanza un máximo del 77,58%.

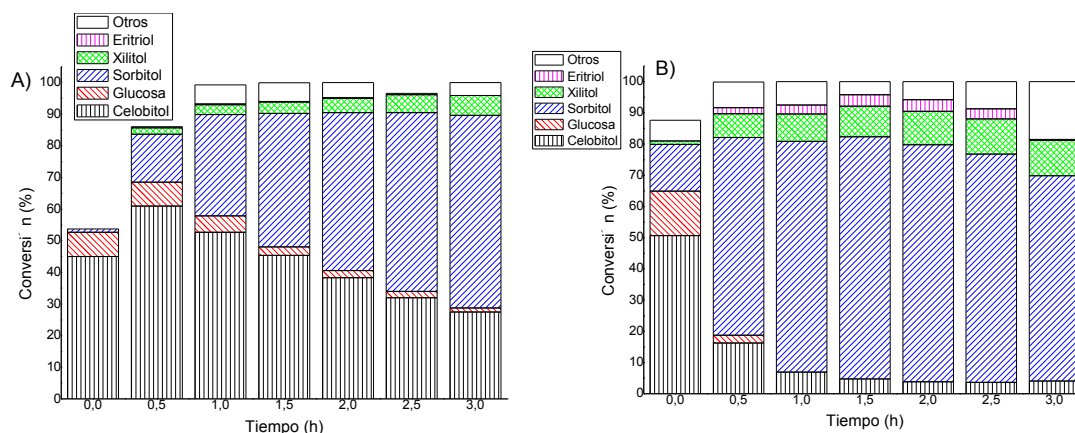


Figura 11. Test de hidrogenación para NiPt/CNF_{ox}, A) 190°C y B) 200°C

Sin embargo, la aparición de celobitol a tiempos cortos mantiene el orden hidrogenación→hidrólisis como la ruta de reacción predominante, debido a la alta capacidad hidrogenante de nuestros catalizadores y la acidez media del soporte, haciendo que la velocidad de la reacción de hidrogenación supere a la velocidad de la hidrólisis.

3.2.3 Test de reciclabilidad

Por último, se realizaron ensayos de reciclabilidad del catalizador bimetalico con mejor actividad catalítica (NiPt/CNF_{ox}), para saber si su aplicación es válida para varios usos seguidos. Para ello se realizaron dos test sucesivos en las mejores condiciones (190°C, dónde no hay degradación del sorbitol). Como la cantidad de catalizador a usar fue menor, por perdidas en las operaciones de carga y descarga del reactor, las cantidades de celobiosa y de disolvente se reajustaron conforme a la cantidad de catalizador recuperada, con la finalidad de respetar en todos los test la misma relación entre sustrato y catalizador.

En la Figura 12 se muestran dichos resultados, haciéndose evidente la desactivación del catalizador a lo largo de tres ciclos sucesivos (caída del rendimiento de sorbitol del 60,92% al 9,53%). La posibilidad de desactivación del catalizador por oxidación de la fase metálica se descarta tras una etapa de reactivación con H₂ a 450°C durante 2h. Los resultados continúan reflejando que el catalizador ha quedado inactivo.

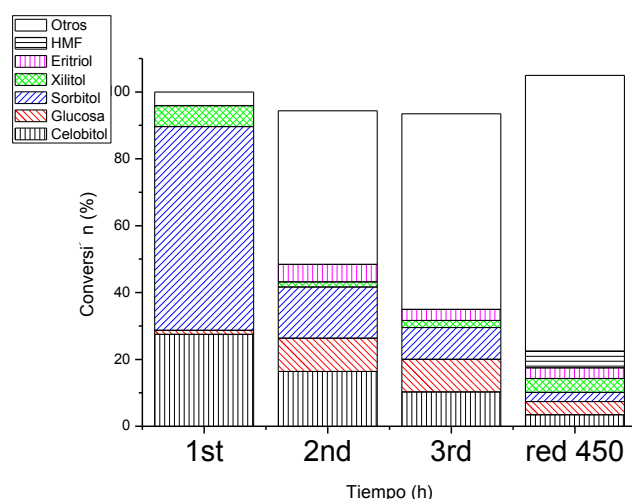


Figura 12. Test de reciclabilidad para el catalizador bimetalico NiPt (1^{er}, 2^o, 3^{er} uso y red 450°C con H₂)

El lixiviado del metal a fase acuosa se determinó por un análisis ICP del medio de reacción al final de cada test. Los resultados de los análisis nos dan una pequeña pérdida metálica de Ni en la muestra del catalizador (6.88% después del primer uso, 2,35% y 2,41% tras el 2^o y 3^{er} ciclo) y despreciable de metal noble, siendo esta pérdida un posible factor de desactivación, pero no es suficiente cantidad de metal para explicar la caída de actividad del catalizador. El factor para esta desactivación es el sinterizado de las partículas metálicas, tal y como queda demostrado mediante XRD: en la comparación de la Figura 13 se puede observar que el tamaño de las partículas aumenta considerablemente, observando picos de mayor tamaño, reduciendo su superficie activa y llevando al catalizador a un estado de mínima actividad catalítica.

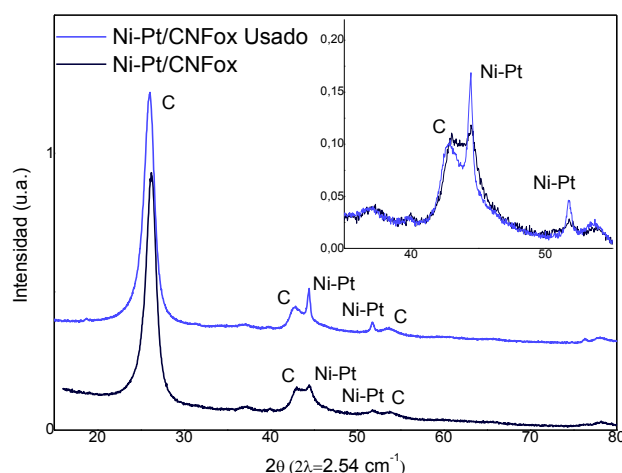


Figura 13. Perfiles del XRD para el catalizador Ni-Pt/CNFox antes (inferior) y después de la reacción (superior)

4. Parte Experimental

Consideraciones generales. Tanto la preparación de los catalizadores mono- y bimetalicos, como las reacciones de conversión se llevaron a cabo con el uso de agua mili-Q (conductividad=14.8 μ S) dispensada por un equipo de filtración Millipore. Todos los gases usados (en los test de hidrogenación, preparación de catalizadores y análisis de productos) son de alto grado de pureza: Nitrógeno premiere X50S (99,9992%, Air Liquid), Hidrogeno premiere plus X50S (99,9992%, Air Liquid), He premiere X50S (99,9992%, Air Liquid), Aire sintético premiere X50S (20.9% $O_2 \pm 1\%$, 99.995%, Air Liquid), Argón premier X50S (99,9992%, Air Liquid). Para la realización de los ensayos de actividad catalítica se usó D-(+)-Celobiosa (Sigma Aldrich) como sustrato, con un contenido en humedad del 3% aproximadamente.

4.1. Preparación de catalizadores.

Los catalizadores heterogéneos están constituidos por nanopartículas metálicas soportadas sobre nanofibras de carbono oxidadas de tipo fishbone (CNF_{ox}). En total se prepararon un conjunto de tres catalizadores bimetalicos, con una carga teórica nominal del 3% Ni y 0.5% metal noble (Ru, Pt, Pd), y cuya actividad se compara con sus respectivos catalizadores monometalicos. Como precursores de Ru, Pt, Pd y Ni se utilizaron, cloruro de rutenio (III) ($RuCl_3 \cdot H_2O$, Reagent Plus[®] (Sigma Aldrich), hexacloro platinato (IV) de hidrogeno hidratado ($H_2PtCl_6 \cdot H_2O$, 8wt% en H_2O , Sigma Aldrich), cloruro de paladio (II), ($PdCl_2$, 99.999%, Acros Organics), y nitrato de níquel (II) hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98% (Alfa Aesar).

La preparación de los catalizadores consta de dos etapas: síntesis del soporte del catalizador y formación de nanopartículas metálicas:

4.1.1. Síntesis del soporte del catalizador.

La síntesis de las CNF se llevó a cabo por descomposición catalítica de biogás (CH_4-CO_2 , 50/50, vol%, 150 L/h) sobre un catalizador de Ni:Co:Al₂O₃, (33,5:33,5:33), (30 L/(g_{cat}.h) en un reactor de lecho rotatorio a 650°C durante 4h^[25]. Las nanofibras resultantes se funcionalizaron en dos etapas en serie: la primera de ellos es el tratamiento con HCl (37%, 60°C, 4h bajo ultrasonidos) eliminando la mayoría del material catalítico de la formación de las nanofibras; la segunda etapa consiste en la oxidación con HNO₃ (65%, en reflujo a 130°C, 1h), para la creación de grupos funcionales, que facilitan el anclaje y la dispersión de la fase metálica^[26].

4.1.2. Formación de nanopartículas metálicas

La formación de nanopartículas metálicas se realiza por el método de impregnación vía seca de los precursores metálicos y posterior reducción con H_2 ^[27]. Este método consiste en la preparación de una disolución acuosa de la sal precursora. La concentración del precursor en la disolución se calcula para ajustar a una carga teórica del metal del 3% en masa de Ni y de 0,5% en masa del resto de metales en un volumen de agua igual al volumen de mojabilidad de la CNF_{ox} , definido como el volumen necesario para rellenar todos los poros de las CNF_{ox} y determinado experimentalmente con un valor de 2,7 ml H_2O/g CNF_{ox} . En el caso de los catalizadores bimetalicos se realiza la coimpregnación de ambos precursores metálicos, con la finalidad de que al acabar el proceso se obtenga una aleación formada por los dos metales. Una vez impregnado todo el soporte se lleva a ultrasonidos (10 min, T^aamb) y posteriormente a evaporación en estufa para eliminar todo el agua de la disolución. Para realizar la descomposición térmica de los precursores y reducción de los catalizadores se hace uso de un

reactor tubular de cuarzo de lecho fijo (75x1.5cm), con unas condiciones de descomposición del precursor de 75ml/min N₂, con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta la temperatura deseada y sostenida durante 1h. La temperatura de descomposición coincide con la de reducción, y se estableció en base a los perfiles del TPR-H₂ para cada metal. Después del tratamiento de descomposición, comienza el tratamiento térmico de reducción, (100 ml/min H₂, 2h), el tiempo suficiente para la reducción del catalizador. Por último se realiza el enfriamiento a T^a amb con N₂ (75 ml/min) y se pasiva (20 ml/min de una mezcla de gases O₂/N₂, 1/99, vol%, una noche, T^a amb.) de esta manera se controla la oxidación que pudiera darse con el oxígeno atmosférico.

4.2. Caracterización de los catalizadores.

La temperatura de reducción específica para cada uno de los catalizadores se consigue mediante el estudio por Reducción a Temperatura Programada (TPR-H₂); estos análisis se han realizado en un equipo AutoChem II 2920 (Micromeritis). Para ello, una muestra de catalizador fresco (20 mg), estabilizada a 110°C con un gas inerte, es sometida a una rampa de calentamiento de 10°C/min desde 45°C hasta los 600°C bajo una corriente de H₂ (H₂/Ar, 10/90 vol%, 50cm³/min) mientras un Detector de Conductividad Térmica (TCD), mide el consumo de hidrogeno a lo largo de todo el ensayo.

La presencia y el tamaño de fases cristalinas en los catalizadores se analizaron mediante difracción de rayos X (XRD). El patrón de difracción se adquiere con un difractometro Bruker (Modelo D8 Advance, Series 2) con un modo de escaneo por etapas (rango de ángulo 2 θ =5°-80°, tamaño de paso =0.05°, tiempo de conteo=4s/paso), usando como fuente de rayos X un ánodo de cobre (λ =1.54 Å) y un monocromador secundario de grafito, operado a 40.0 kV y 30.0 mA. Para el procesamiento de los datos y la asignación de las fases cristalinas, se utilizó el software adjunto Diffract Plus Eva 8.0 (Bruker) y la base de datos ICDD.

El análisis de la superficie del catalizador se llevó a cabo por espectroscopia fotoelectronica de rayos X (XPS), mediante un sistema Omicron ESCAPlus, equipado con un analizador de energía de electrones hemisférico, con un ánodo no monocromatizado de Mg (λ =1253.6 eV) como fuente de radiación, operado a 15 mA y 15 kV, a vacío (<5·10⁻⁹ torr). El escaneo (1 barrido/200 ms) fue adquirido entre 1000 y 0 eV, con un analizador de energía de paso de 50 eV (20 eV para los análisis de alta resolución). Los valores de las energías de enlace se referenciaron al pico del grafito, C 1s (284.5 eV). El espectro fue procesado e interpretado usando el software XPS CASA.

Para la obtención de información morfológica y el tamaño de las nanopartículas metálicas se utilizó la microscopia electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes HRTEM son obtenidas por un microscopio Tecnai F30 (FEI company) operado en modos TEM y STEM, con una aceleración del voltaje de 300 kV. El instrumento está equipado con un emisor de campo y lentes SuperTwin[®] que permiten una resolución máxima de 1.5 Å. Un espectrómetro acoplado de dispersión de energía de rayos X (EDS microanalysis, Oxford Instruments Inca) aporta la información sobre la composición puntual del catalizador. Previo a los análisis, las muestras se preparan por dispersión en etanol mediante ultrasonidos. Después, una gota de la disolución resultante es depositada y evaporada sobre una rejilla de cobre cubierta por una película de carbono amorfo. Se usó el software ImageJ para procesar las imágenes obtenidas. Se midieron al menos 100 nanopartículas metálicas para estimar el tamaño medio de estas.

La determinación de la carga metálica en cada catalizador se realiza por espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) usando un espectrómetro Spectroblue (Ametek). La digestión de la muestra se realiza mediante fusión con peróxido de sodio (Na_2O_2).

4.3. Test de actividad catalítica.

El reactor donde se realizaron los test de actividad catalítica consiste en un autoclave de 300 ml (Parr Instruments Co.), equipado con un controlador de temperatura y agitación (modelo 4836) Foto 1. La metodología a seguir para los test de actividad catalítica es la siguiente: sobre un liner de teflón, se prepara una disolución de celobiosa (375mg) y el catalizador (187,5mg), relación en masa 2:1, en 150 ml de agua mili-Q. El reactor se cierra, se purga con N_2 e H_2 y presuriza con H_2 hasta 40 bar (T^a amb). La reacción se lleva a cabo a 180°C durante 3 h, tomando muestras cada 30 min, (tras cada muestreo se repondrá la posible pérdida de H_2). Transcurrido el tiempo de reacción, el catalizador se recupera por filtración, y los productos solubles en agua son derivatizados y analizados por cromatografía de gases (GC) y HPLC. La representatividad del muestreo se verifica por comparación de la muestra tomada a las 3h y la final total. También se toma muestra de los gases a la salida y se mide el pH de todas las muestras, cómo un indicador de la posible formación de productos ácidos).

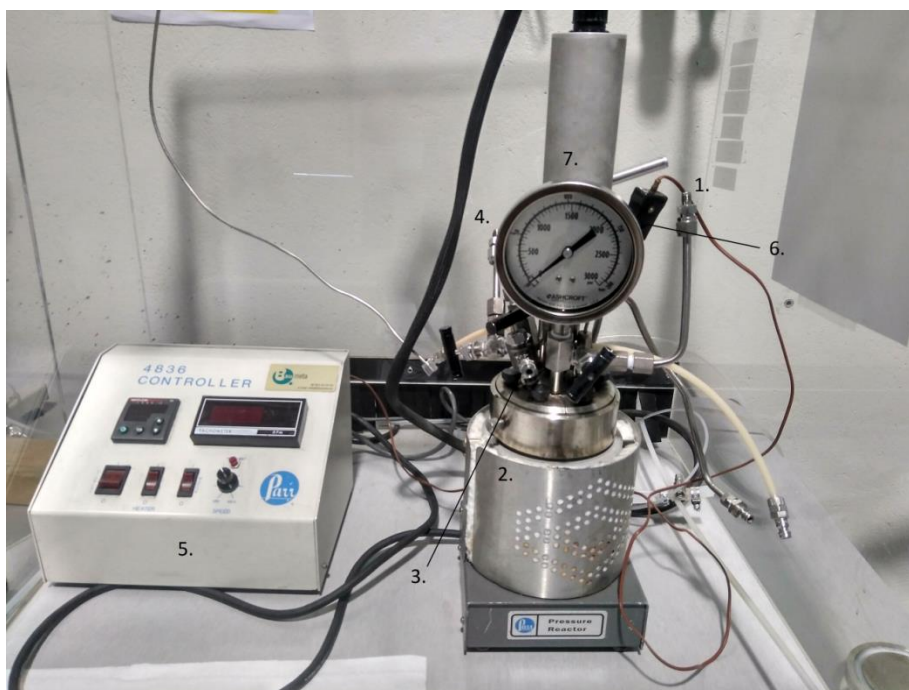


Foto 1. Reactor autoclave. 1. Salida de gases. 2. Manta calefactora. 3. Salida de líquidos. 4. Entrada de gases. 5. Controlador. 6. Termopar. 7. Agitador.

El estudio se complementa con dos ensayos adicionales, utilizando el catalizador con mejor comportamiento catalítico: a) test de estabilidad, dónde el catalizador recuperado se somete a dos usos sucesivos y se evalúa su reciclabilidad. Ante una posible desactivación por oxidación, también se incluyó la posibilidad de su activación (reducción con H_2 a 450°C , 2h). En estos casos, la cantidad de celobiosa y agua se ajusta en función de la cantidad de catalizador recuperado, manteniendo así, la relación entre el sustrato y el catalizador y la concentración de la disolución, b) Efecto de las condiciones de proceso (temperatura). El efecto de la temperatura sobre el mecanismo de reacción se realiza con dos ensayos adicionales a 190°C y 200°C .

4.4. Determinación de los productos de reacción.

Los productos de reacción requieren una derivatización previa como requisito necesario para el análisis de estos por cromatografía de gases^[28]. Debido a la alta polaridad de los productos es necesario la derivatización de estos, confiriéndoles volatilidad y una mayor estabilidad al sustituir los numerosos átomos de hidrogeno móviles de los OH por grupos menos polares (en nuestro caso, grupo Si(CH₃)₃).

El primer paso para comenzar con la derivatización es la evaporación de una cantidad conocida de muestra (3 ml) mediante el uso de rotavapor. Una vez evaporada el agua, se hace reaccionar los productos con una mezcla de derivatizante comercial, compuesto por trimetilclorosilano (TMCS) y hexametildi-silazano (HMDS) disueltos en piridina (HMDS + TMCS + Pyridine, 3:1:9, SylonTM HTP, Supelco). TMCS y HMDC se encargan de sililar todos los grupos polares que poseen nuestras moléculas producto. La reacción de derivatización que da lugar se puede apreciar en la Figura 14. Se ha elegido esta mezcla de reactivos en concreto debido a su alta versatilidad para sililar todos los grupos polares. Por otro lado, la piridina se encargará de ser el disolvente de la reacción y de capturar los protones libres que se generan de la reacción, evitando la formación de un medio ácido (generación de HCl, por unión de los H⁺ y Cl⁻ resultantes del TMCS), también formaremos NH₄Cl proveniente del NH₃ generado de la reacción con HMDS con los H⁺ libres y los Cl⁻, que precipita y se eliminara por filtración.

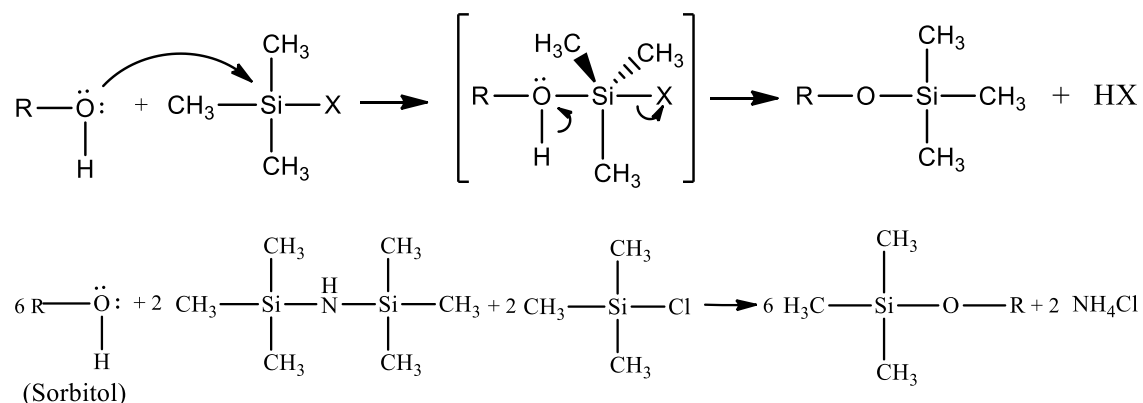


Figura 14. Reacción genérica de sililación (superior) y con nuestro reactivo comercial (inferior).

La reacción de derivatización se lleva a cabo durante 30 minutos, a 60°C bajo ultrasonidos. La relación entre derivatizante y productos será de 10:1 aproximadamente, un exceso de derivatizante para asegurar que todos los grupos polares de los productos se han sililado. Estas condiciones de derivatización siguen una optimización ya realizada con anterioridad para el análisis de esta clase de productos. La disolución compuesta por el reactivo y nuestros productos sililados se evapora nuevamente, esta vez mediante arrastre con una corriente de N₂, arrastrando el exceso de derivatizante y la piridina (su presencia dejaría colas en los picos del cromatograma) y dejando los productos sililados como sólidos. El residuo resultante de la evaporación es disuelto en una cantidad conocida de tolueno (1ml). La muestra se filtra (separación del NH₄Cl) y se analiza por cromatografía de gases, para la determinación de las concentraciones de los productos y con ellas permitiéndonos calcular las conversiones, selectividades y rendimientos catalíticos correspondientes.

Para el análisis por cromatografía de gases se hace uso de un equipo (Perkin Elmer Gas Chromatograph Clarus®580), dispuesto con una columna Elite-5 (Crossbond 5% diphenil-95% dimethyl polioxane, 30 m, diámetro interno=0,25mm, diámetro fase estacionaria=0,25µm). Las condiciones usadas para el análisis son: $V_{\text{inyección}}$: 0.5µl, relación de split: 11. $T_{\text{inyección}}$: 275°C, y He como gas carrier (36ml/min), el programa de calentamiento del horno se inicia a 40°C (T^a mantenida durante 2,5 min), seguida de una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 330°C (y sostenida durante 1 min). Los productos son detectados con un detector FID (330°C), alimentado con una mezcla de H₂ (45 ml/min) y Aire sintético (450ml/min).

Para determinar aquellos productos más volátiles que pudiesen ser evaporados durante la etapa de eliminación del agua (etilenglicol, hexano, hidroximetil furfural...), una alícuota de la muestra es diluida en metanol (1:4) y pinchada directamente en el cromatografo. La dilución en metanol ayudará a la volatilización de la muestra. Por otro lado, las muestras gaseosas extraídas al final de los test de actividad catalítica se analizan mediante cromatografía de gas con un micro GC Varian CP4900 equipado con dos columnas empaquetadas (Molecular Sieve y Porapak) junto a un detector TCD. Las condiciones usadas para el análisis son: $T_{\text{inyección}}$: 110°C. T_{columna} : 110°C. P_{columna} : 150KPa. Carrier: Ar/He. Este análisis permitirá detectar la posible formación de CO, CO₂ o CH₄.

El análisis de productos es posteriormente confirmado por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con la siguiente configuración: una bomba Jasco PU-2085 Plus, un detector de índice de refracción (RI) (Jasco RI-2031 Plus Intelligent RI Detector) y una columna dispuesta con una resina de intercambio catiónico formada por el entrecruzamiento del copolímero estireno-divinilbenceno sulfonado, de aproximadamente 9 µm de diámetro. Las condiciones usadas para el análisis son: $V_{\text{inyección}}$: 50µl. T_{columna} : 80°C. T_{detector} : 30°C. Fase móvil: Agua mili-Q (0.5 ml/min)

En cuanto a los resultados numéricos, el cálculo de la conversión se realiza mediante la diferencia entre la celobiosa cargada y recuperada al principio y al final de la reacción (% masa). El rendimiento de la reacción se expresa como rendimiento en masa calculado como la masa de un producto (obtenida del análisis por cromatografía) entre la masa de celobiosa al inicio de la reacción. La selectividad hacia un producto se calcula como el rendimiento del producto entre la conversión de la reacción.

5. Conclusiones

Este Proyecto explora diferentes nanopartículas bimetálicas basadas en Ni-metal noble (Pt, Ru, Pd) soportadas sobre nanofibras de carbono como fases activas en la reacción de hidrogenación de celobiosa a hexitoles (sorbitol). Los tres catalizadores bimetálicos sintetizados muestran propiedades mejoradas con respecto al Ni monometálico, en términos de reducibilidad (mayor resistencia a la desactivación por oxidación, y mayor concentración de especies de H activas en las inmediaciones del Ni para participar en la reacción de hidrogenación) y dispersión (disminución del tamaño de partícula y mayor superficie catalítica), lo cual supuso una mejora en la actividad catalítica (rendimiento de productos de hidrogenación (sorbitol y celobitol) del 61,18%, 84,51% y 91,58% para las combinaciones de NiPd/CNF_{ox}, NiRu/CNF_{ox} y NiPt/CNF_{ox}, respectivamente, comparado con el 32,91% que resulta del Ni monometálico Ni/CNF_{ox}). El rendimiento en productos de hidrogenación supera la actividad de los compuestos puros por separado en todos los casos, excepto para el Ru/CNF_{ox} que muestra alta capacidad de hidrogenación por como catalizador individual (93,03%).

Las condiciones de trabajo (temperatura media, agua como disolvente y acidez del soporte moderada) resultaron en una actividad de hidrólisis moderada (39,48% a 180°C) y el celobitol se encontró como intermedio de reacción mayoritario, indicando que la reacción de hidrogenación se adelanta a la etapa de hidrólisis. El aumento de la temperatura de reacción de 180°C a 200°C aumenta la velocidad de hidrólisis, y se puede aumentar el rendimiento a sorbitol, aunque también se favorecen reacciones de degradación. Los ensayos de reciclabilidad con el mejor catalizador bimetálico obtenido (NiPt/CNF_{ox}), muestran una pérdida de actividad irreversible con los usos repetidos, atribuida a la sinterización de las partículas, tal y como reveló el análisis XRD y las imágenes HRTEM.

En futuras investigaciones se buscara la manera de solventar el problema de la sinterización e las partículas metálicas.

6. Bibliográfia

- [1] Armaroli, N.; Balzani, V. The future of energy supply: Challenges and opportunities. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 52-66.
- [2] McKendry, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology.* **2002**, 83, 37-46.
- [3] Xi, J. Zhang, Y. Xia, Q. Liu, X. Ren, J. Lu, G. Wang, Y. Direct conversion of cellulose into sorbitol with high yield by a novel mesoporous niobium phosphate supported Ruthenium bifunctional catalyst. *App. Catalysis. A: General.* **2013**, 459, 52-58.
- [4] Romero, A. Nieto-Marquez, A. Alonso, E. Bimetallic Ru:Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of D-glucose into sorbitol. *App Catalysis A: General.* **2017**, 529, 49-59.
- [5] Pincu, M. Gerber, R. Hydration of cellobiose: Structure and dynamics of cellobiose – (H₂O)_n, n = 5-25. *Chemical Physics Letters.* **2012**, 531, 52-58.
- [6] Hu, L. Lin, L. Wu, Z. Zhou, S. Liu, S. Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. *App. Catalysis B: Environmental.* **2015**, 174, 225-243.
- [7] Negahdar, L. Delidovich, I. Palkovits, R. Aqueous-phase hydrolysis of cellulose and hemicelluloses over molecular acidic catalysts: Insights into the kinetics and reaction mechanism. *App. Catalysis B: Environmental.* **2016**, 184, 285-298.
- [8] Ribeiro, L. Órfao, J. Pereira, M. Comparative study of different catalysts for the direct conversion of cellulose to sorbitol. *Green Process synth.* **2015**, 4, 71-78.
- [9] Perrard, A. Gallezot, P. Joly, J. Durand, R. Baljou, C. Coq, B. Trens, P. Highly efficient metal catalysts supported on activated carbon cloths: A catalytic application for the hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol. *App. Catalysis A: General.* **2007**, 331, 100-104.
- [10] Murillo, L. Lopez, M. Fierro, J. Mariscal, R. Selective conversion of sorbitol to glycols and stability of nickel-ruthenium supported on calcium hydroxide catalysts. *App Catalysts B: Environmental.* **2016**, 185, 141-149.
- [11] Hoffer, B. Crezee, E. Devred, F. Mooijman, P. Sloof, W. Kooyman, P. Van Lnageveld, A. Kapteijn, F. Moulijn, J. The role of the active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol. *App. Catalysts A: General.* **2003**, 253, 437-452.
- [12] Deng, W. Tan, X. Fang, Q. Wang, Y. Conversion of cellulose into sorbitol over carbon nanotube-supported ruthenium catalyst, *Catal. Lett.* **2009**, 133, 167-174.
- [13] Fukuoka, A. Dhepe, P. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols, *Angew. Chem.* **2006**, 45, 5161-5163, 5285.
- [14] Luo, C. Wang, S. Liu, H. Cellulose conversion into polyols catalysed by reversible formed acids and supported ruthenium clusters in hot water, *Angew. Chem.* **2007**, 46, 7636-7639.
- [15] Déchamp, N. Gamez, A. Perrard, A. Gallezot, P. Kinetics of glucose hydrogenation in a trickle-bed reactor, *Catalysis Today.* **1995**, 24, 29-34.

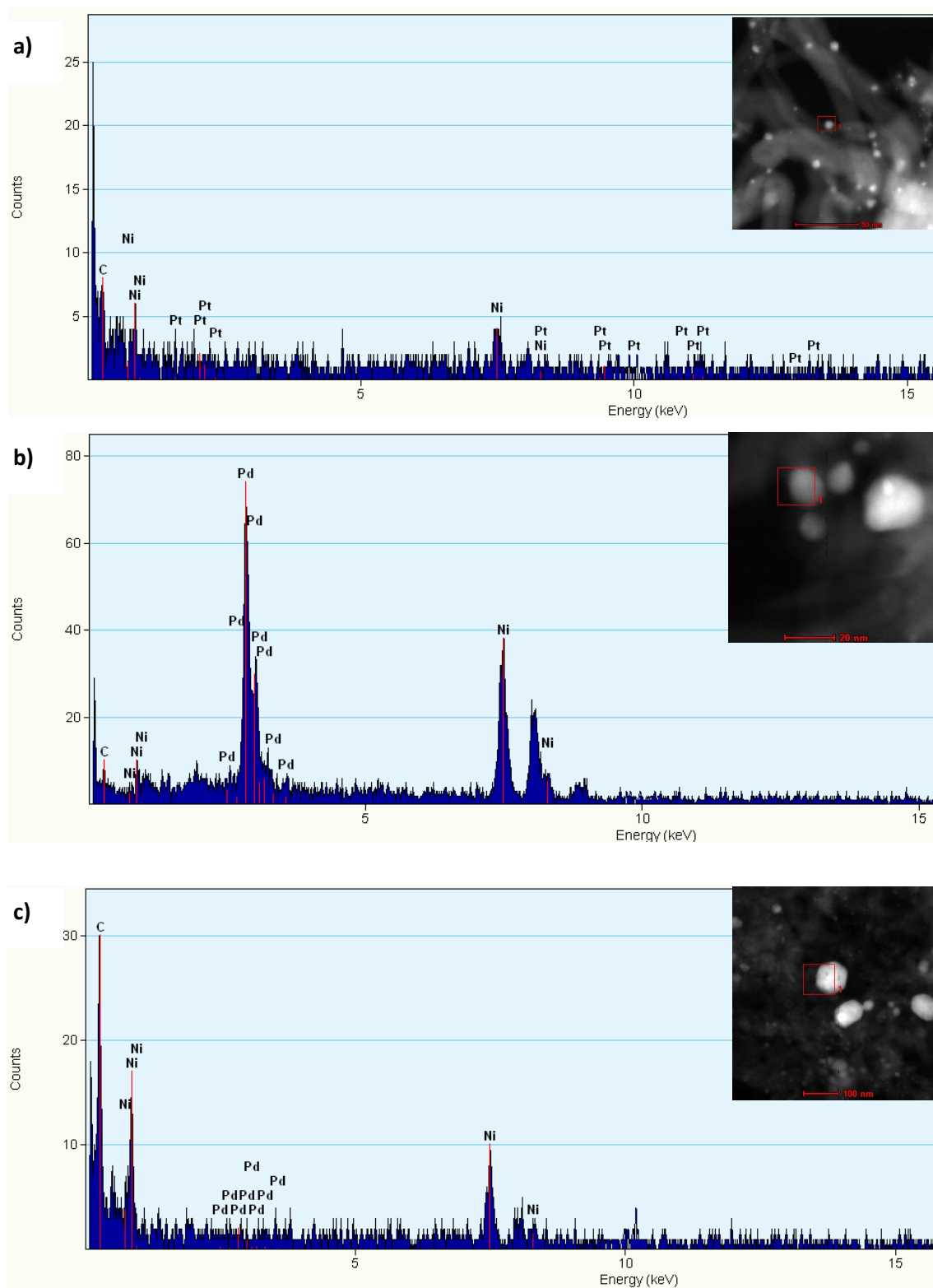
- [16] Auer, E. Freund, A. Pietsch, J. Tacke, T. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts, *App. Catalysis A: General*. **1998**, 173, 259-271.
- [17] Van Gorp, K. Boerman, E. Cavenaghi, C. Berben, P. Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production, *Catalysis Today*. **1999**, 52, 349-361.
- [18] Mikkola, J. Vainio, H. Salami, T. Sjöholm, R. Ollonqvist, T. Vayrynen, J. Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol, *App. Catalysis A: General*. **2000**, 196, 143-155.
- [19] Gallezot, P. Cerino, P. Blanc, B. Fleche, G. Fuertes, P. Glucose hydrogenation on promoted Raney-nickel catalysts, *Journal of Catalysis*. **1994**, 146, 93-102.
- [20] Hoffer, B. Crezee, E., Mooijman, P. Van Langeveld, A. Kapteijn, F. Moulijn, J. Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of D-glucose, *Catalysis Today*. **2003**, 79-80, 35-41.
- [21] Bizhanov, F. Sokolskiy, D. Popov, N. Malkina, N. Khisametdinov, A. Hydrogenation of glucose on Raney nickel. *Journal of catalysis*. **1968**, 10, 206-207.
- [22] Negahdar, L. Oltmanns, J. Palkovits, S. Palkovits, R. Kinetic investigation of the catalytic conversion of cellobiose to sorbitol, *App. Catalysis B: Environmental*. **2014**, 147, 677-683.
- [23] Op de Beeck, B. Dusselier, M. Geboers, J. Holsbeek, J. Morré, E. Oswald, S. Giebler, L. Sels, B. Direct catalytic conversion of cellulose to liquid straight-chain alkanes. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 230-240.
- [24] Ribeiro, L. Delgado, J. Órfao, J. Pereira, M. Carbon supported Ru-Ni bimetallic catalysts for the enhanced one-pot conversion of cellulose to sorbitol. *App. Catalysis B: Environmental*. **2017**, 217, 265-274.
- [25] Lazaridis, P. Karakoulia, S. Delimitis, A. Coman, S. Parvulescu, V. Triantafyllidis, K. D-glucose hydrogenation/hydrogenolysis reactions on noble metal (Ru, Pt) activated carbon supported catalysts. *Catalysis Today*. **2015**, 257, 281-290.
- [26] Pinilla, J. Utrilla, R. Lázaro, M. Suelves, I. Moliner, R. Palacios, J. A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2009**, 34, 8016-8022.
- [27] Van de Vyver, S. Geboers, J. Schutyser, W. Dusselier, M. Eloy, P. Dornez, E. Seo, J. Courtin, C. Gagneaux, E. Jacobs, P. Sels, B. Tuning the Acid/Metal Balance of Carbon Nanofiber-Supported Nickel Catalysts for Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose *ChemSusChem*. **2012**, 5, 1549-1558.
- [28] Cao, C. Yang, G. Song, W. Ju, X. Hu, Q. Yao, J. Selective adsorption of palladium complex for carbon-supported Pd/Mo electrocatalyst by the charge enhanced dry impregnation method. *Journal of Power Sources*. **2014**, 272, 1030-1036.
- [29] Ruiz, A. Hernandez, O. Rodriguez, S. Sanz, M. Martinez, I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC-MS analyses. *Journal of Chromatography B*. **2011**, 879, 1226-1240.

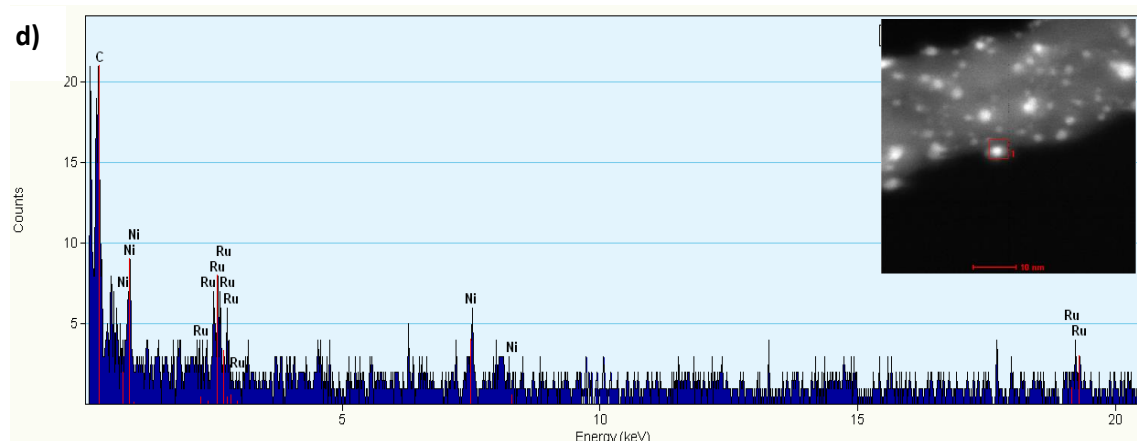
ANEXO:

EDS, perfiles XRD, perfiles XPS, cromatogramas,
tablas de concentraciones, modificación del patrón
XRD de los catalizadores antes y después de ser
usados

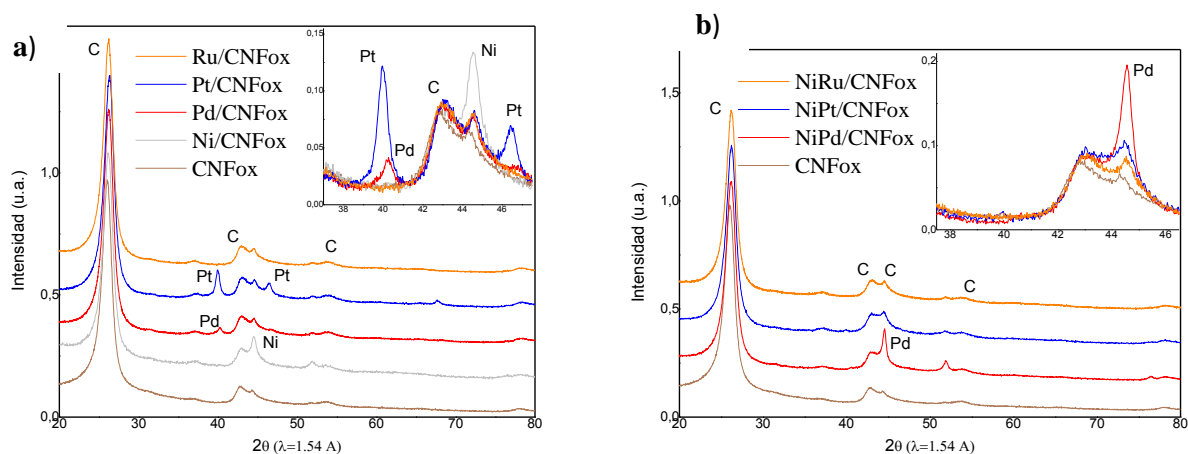
3.1. Caracterización de los catalizadores

Composición química por EDS: a) NiPt/CNFox, b) y c) NiPd/CNFox, d) NiRu/CNFox



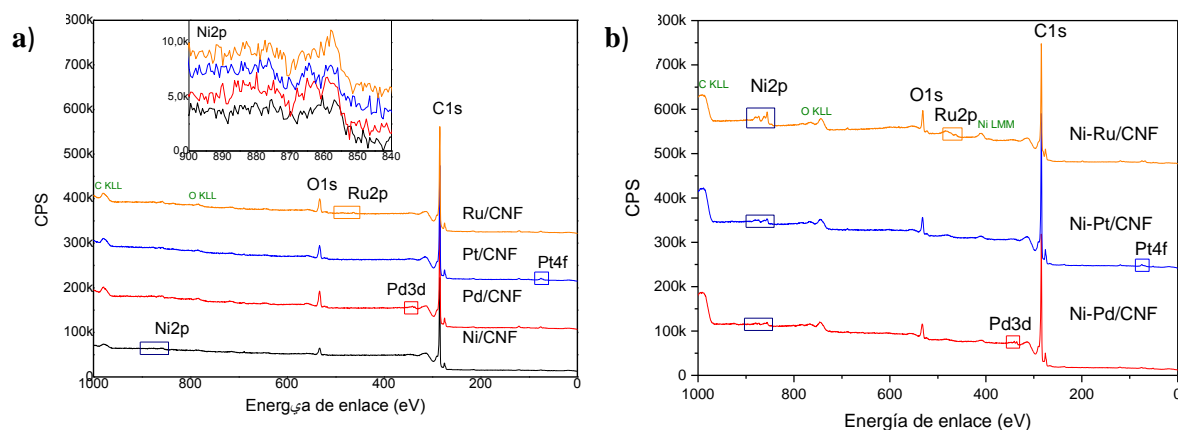


Perfiles XRD para los catalizadores a) monometálicos y b) bimetálicos.



Las señales obtenidas para la mayoría de las fases metálicas se encuentran cercanas al límite de detección, debido a las bajas cargas de metal y al pequeño tamaño de los cristales, en la mayoría de los casos menor a 3 nm. En todas las muestras se puede apreciar la señal correspondiente a la estructura gráfica del soporte (pico de mayor tamaño situado en un valor de $2\theta=26$, junto con otras señales menos intensas, $2\theta=42.5$, 44 y 54). Sólo las partículas de mayor tamaño (Ni, partículas de Pt de una sola fase y de Pd en los bimetálicos) mostraron sus planos de difracción característicos, aunque su baja intensidad dificulta cualquier determinación precisa.

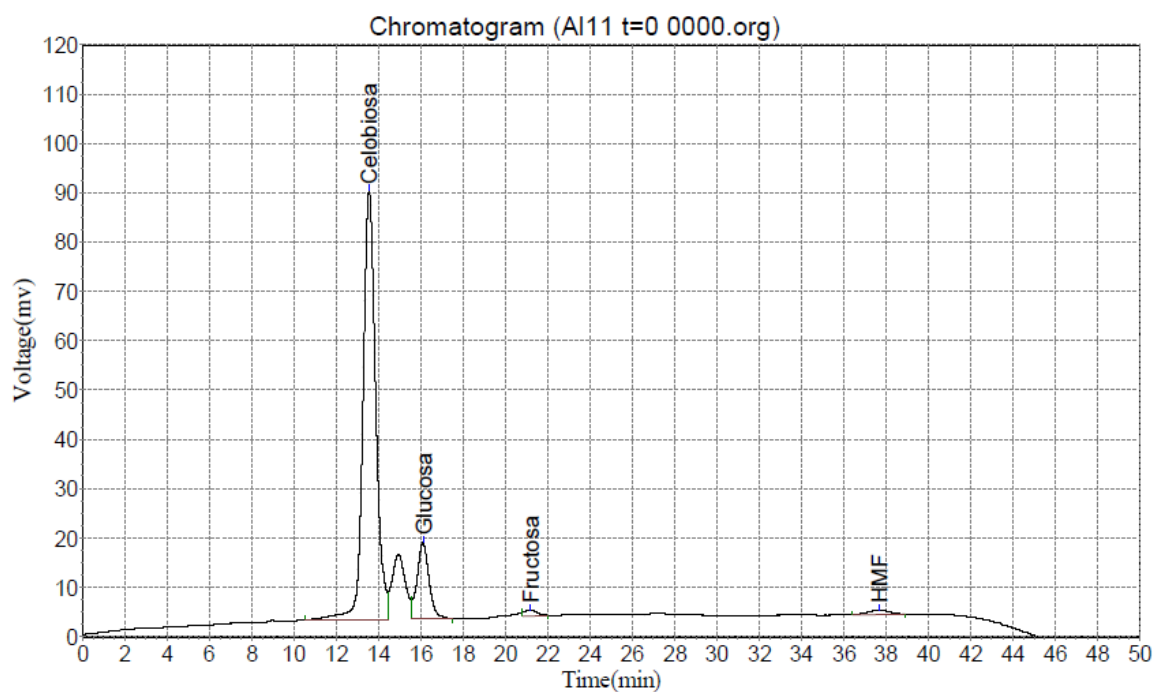
Perfiles del XPS para los catalizadores a) monometálicos y b) bimetálicos



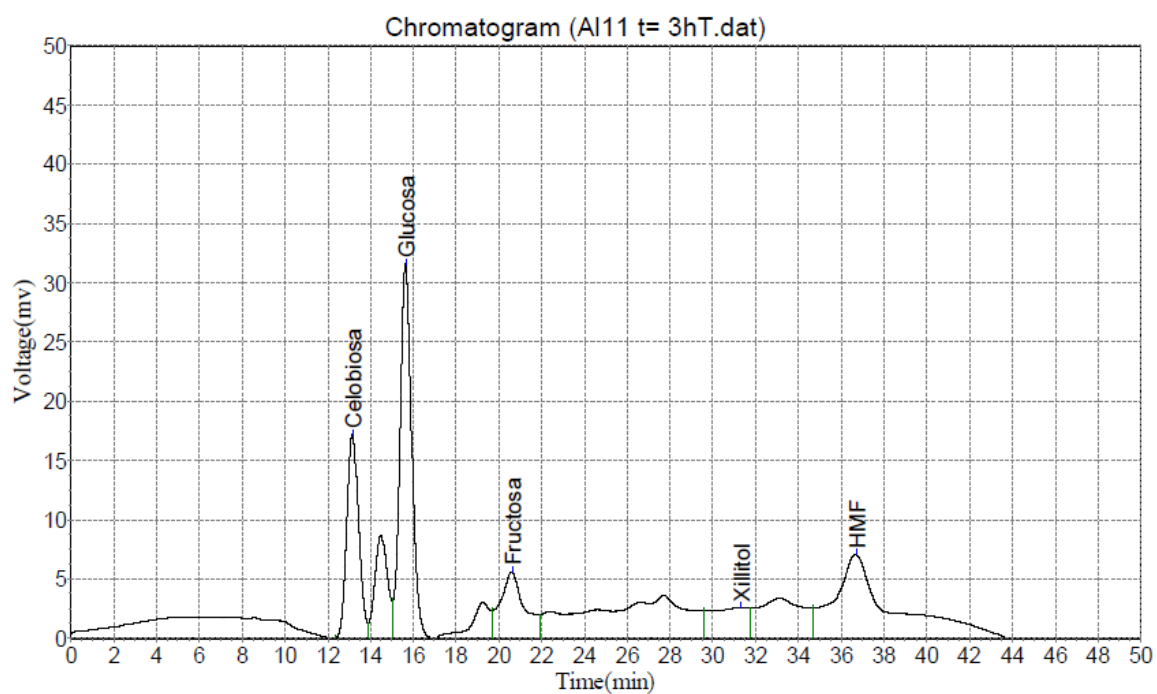
3.2. Actividad catalítica

Cromatogramas CNF_{ox}

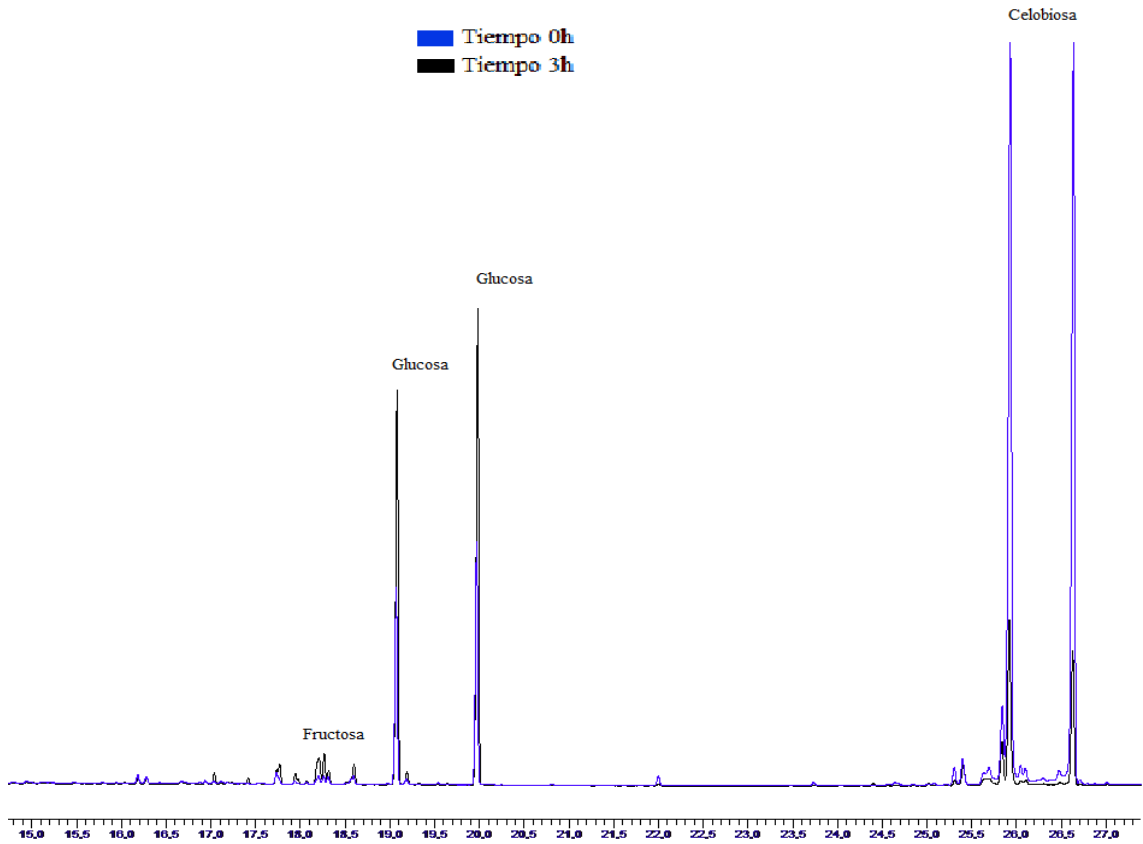
HPLC 0h



HPLC 3h

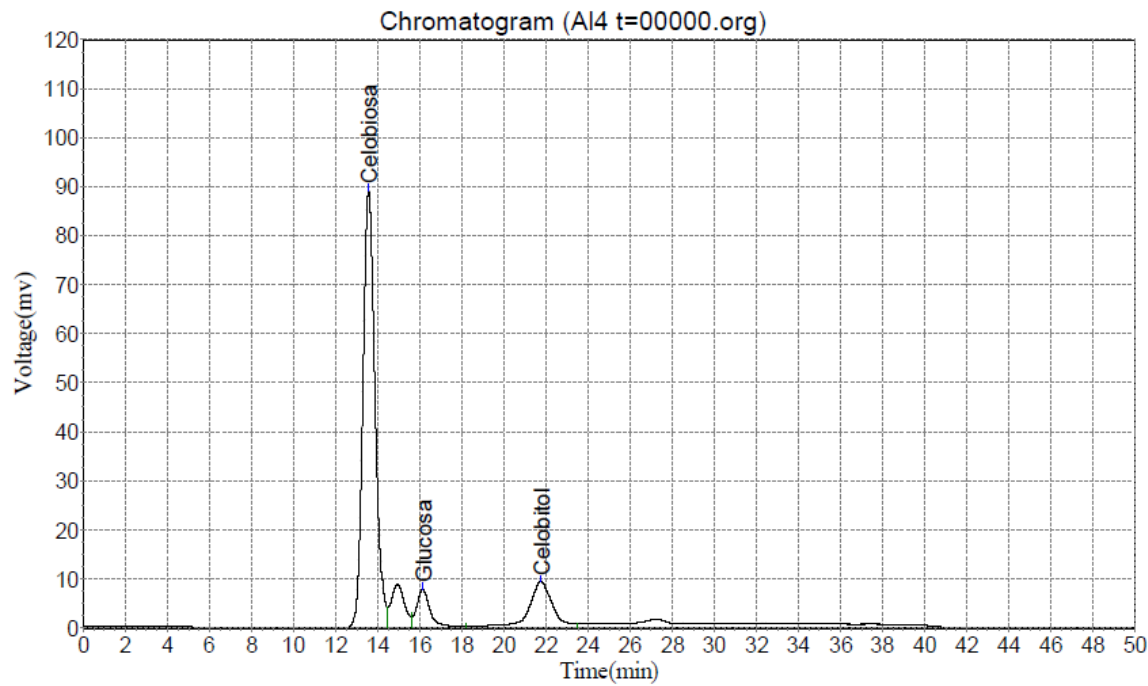


GC 0h y 3h

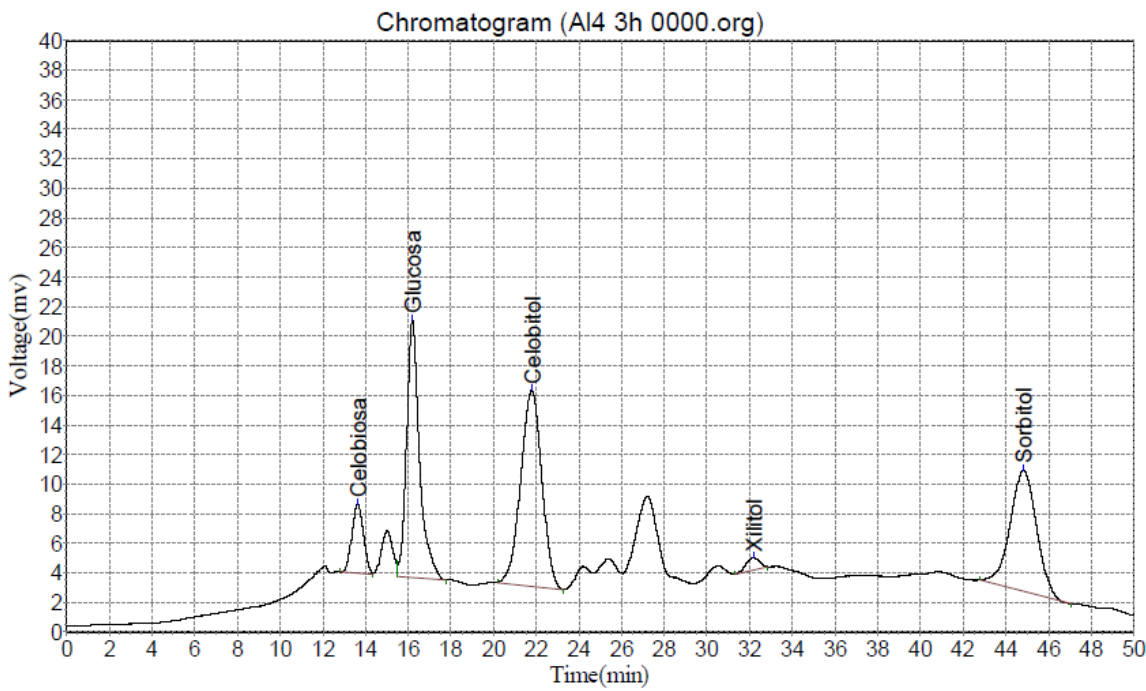


Cromatogramas Ni/CNF_{ox}

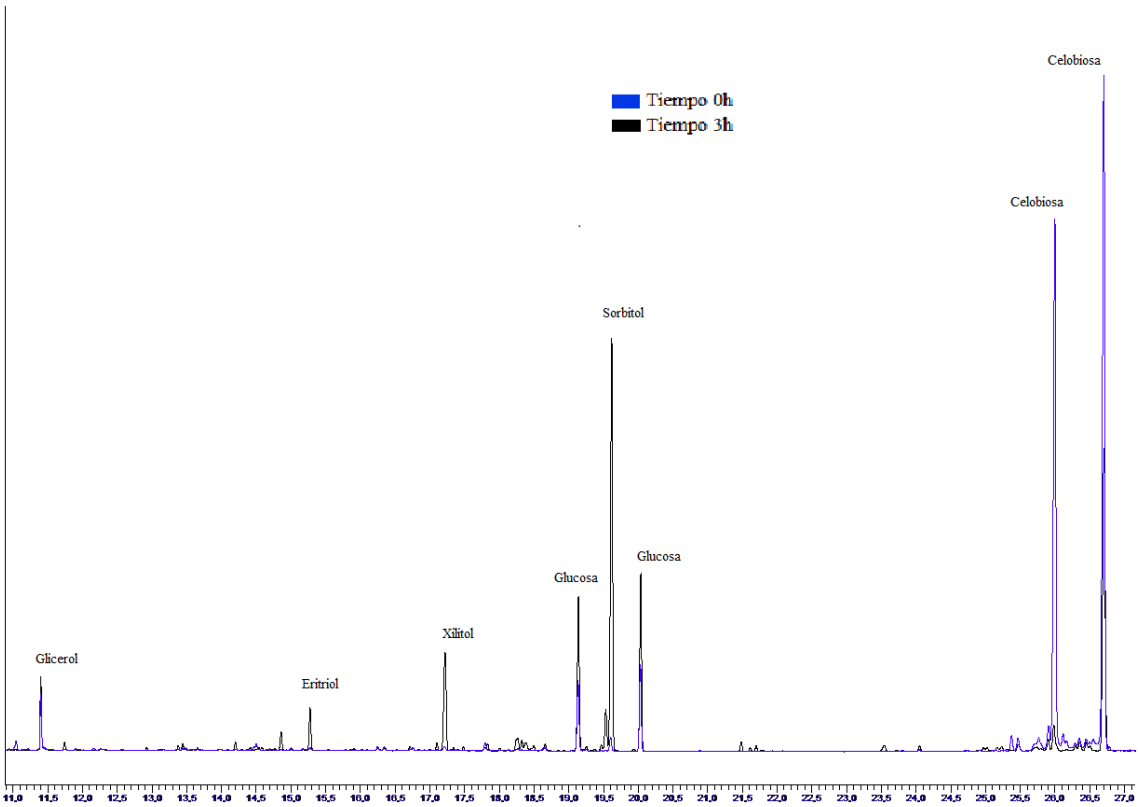
HPLC 0h



HPLC 3h

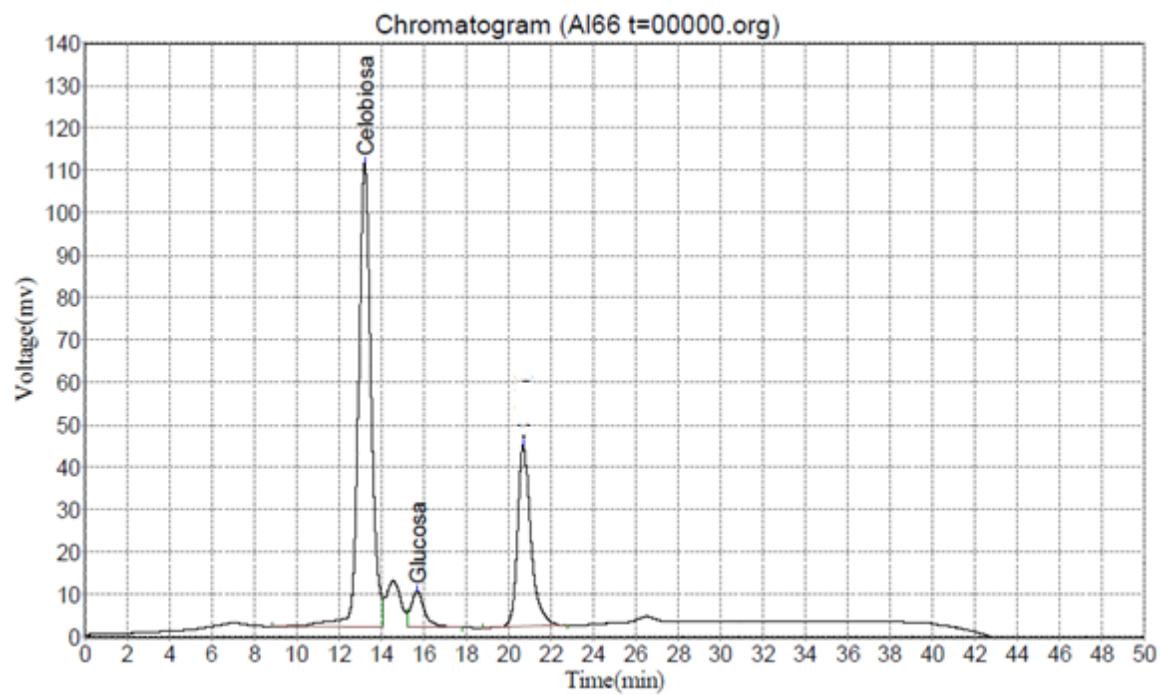


GC 0h y 3h

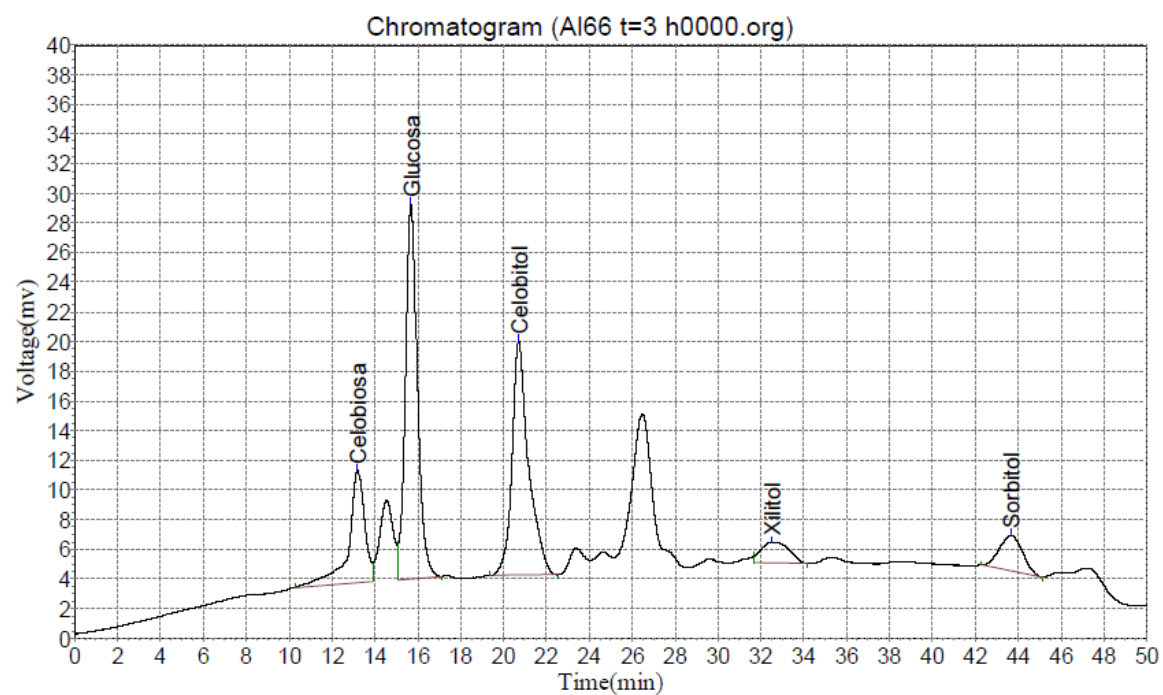


Cromatogramas Pd/CNF_{ox}

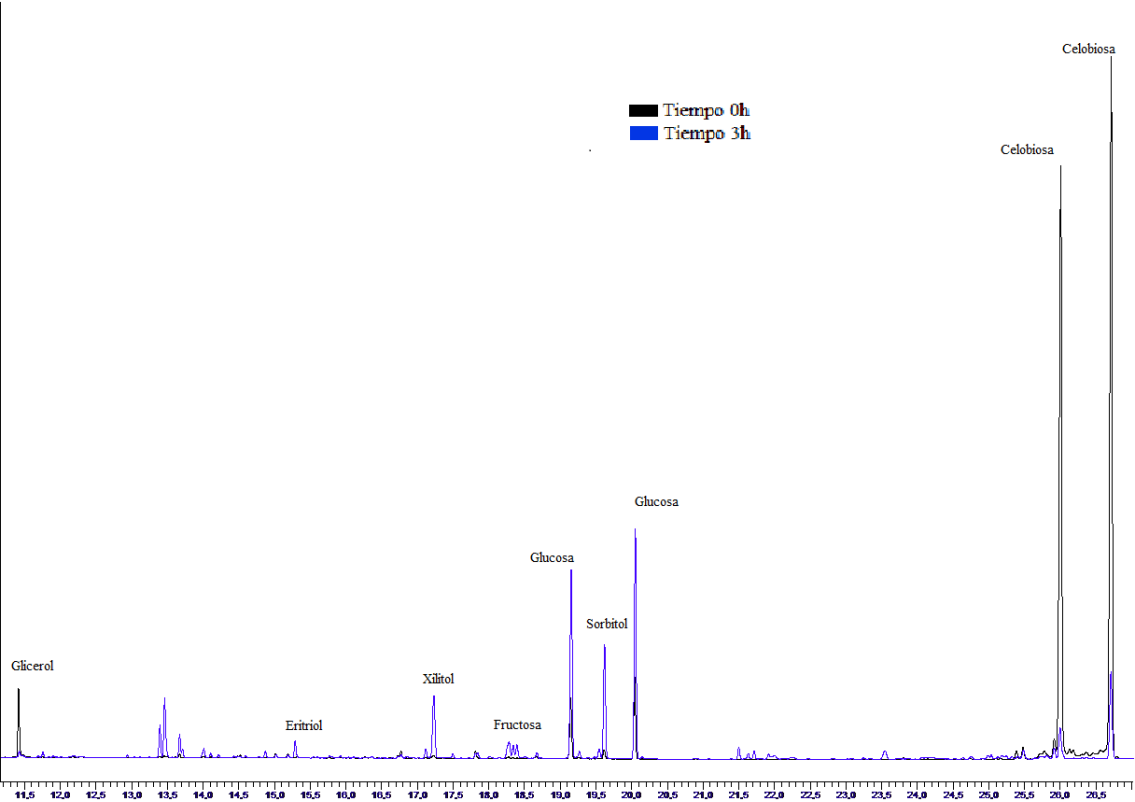
HPLC 0h



HPLC 3h

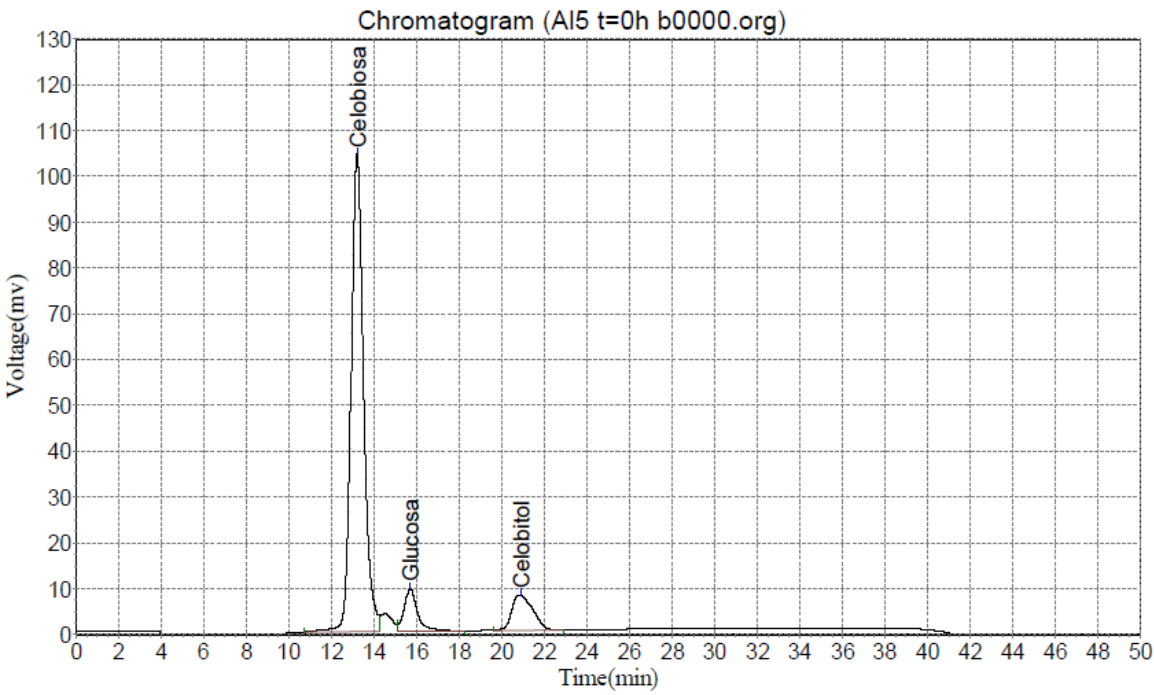


GC 0h y 3h

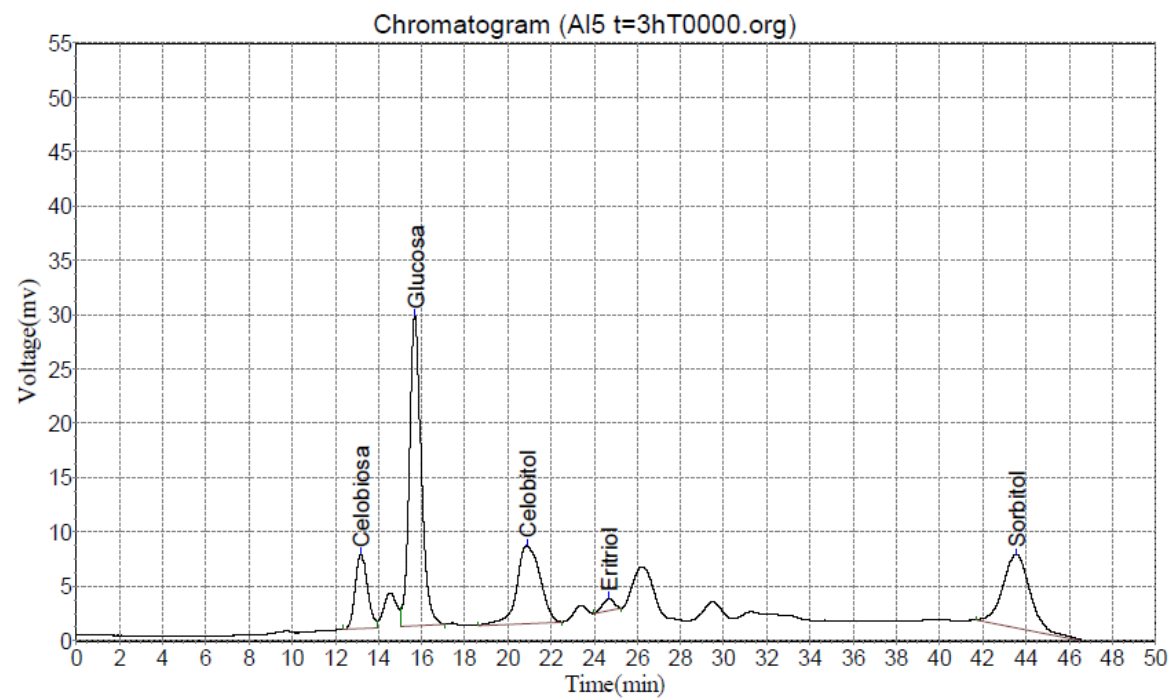


Cromatogramas Pt/CNF_{ox}

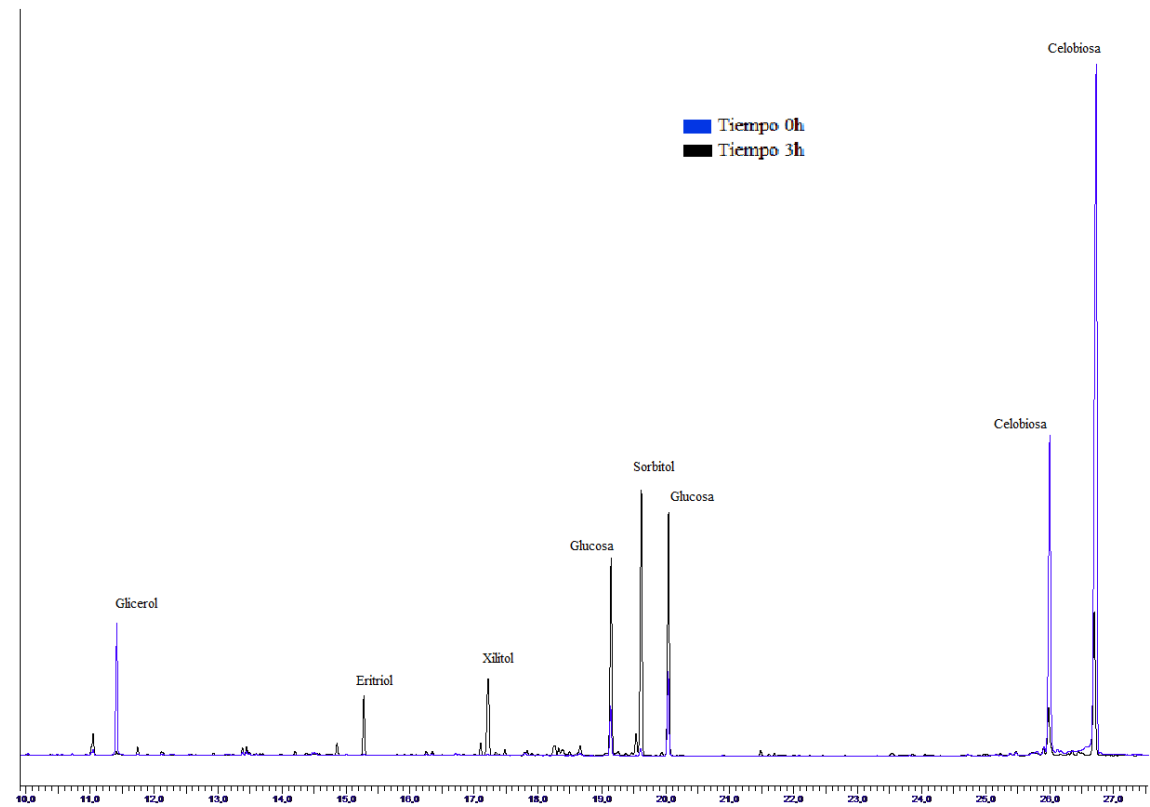
HPLC 0h



HPLC 3h

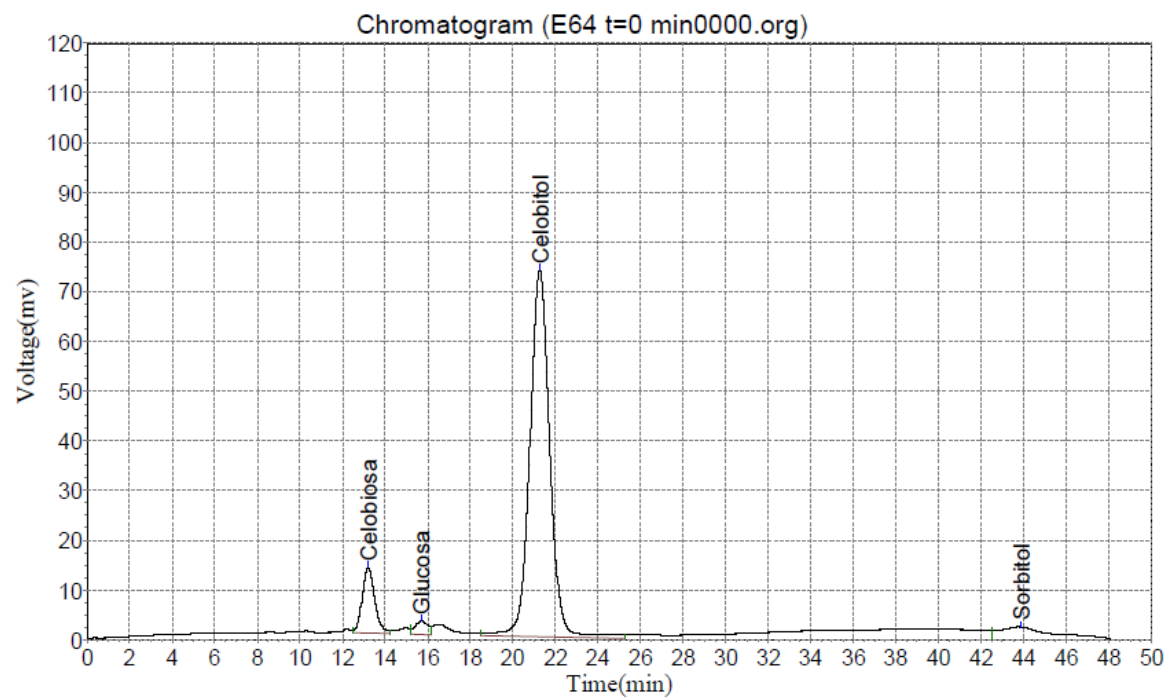


GC 0h y 3h

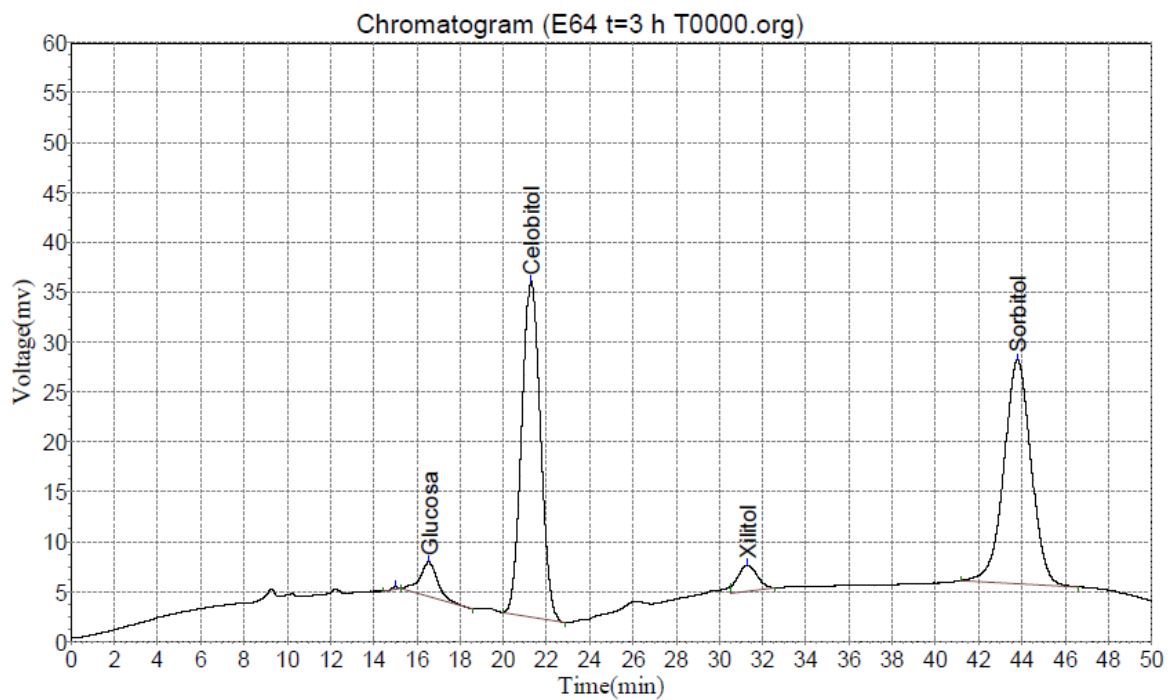


Cromatogramas Ru/CNF_{ox}

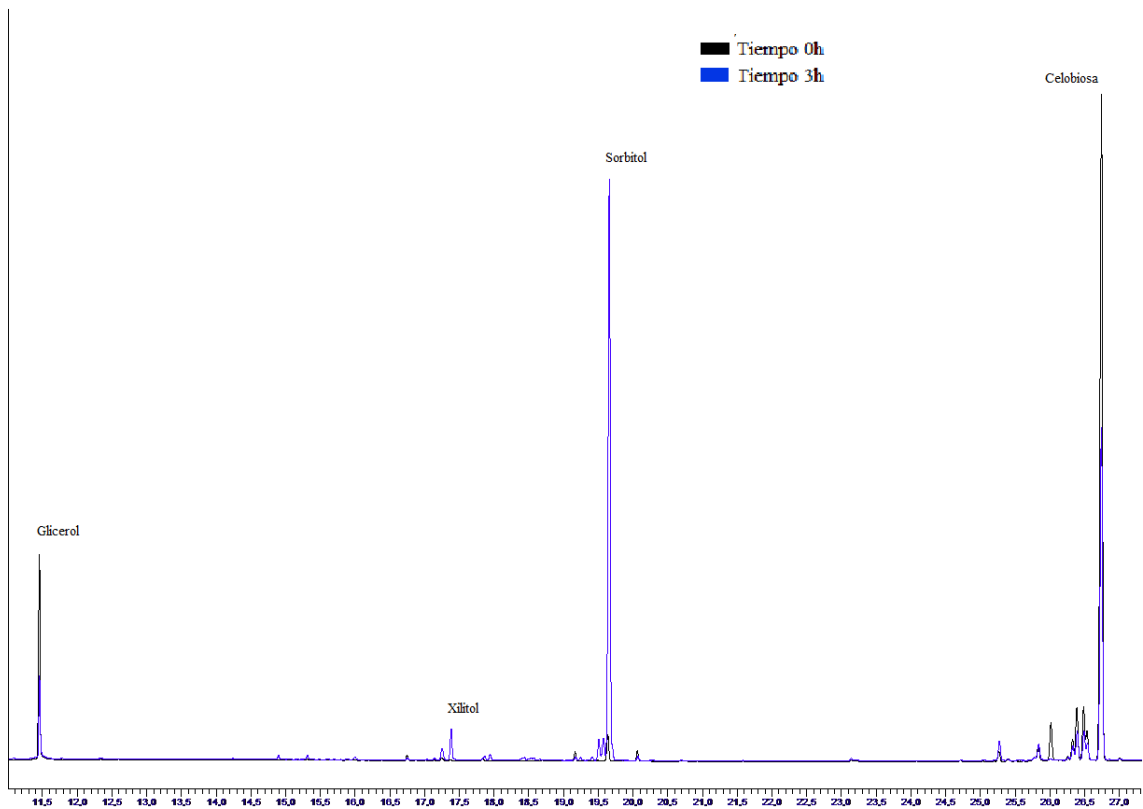
HPLC 0h



HPLC 3h

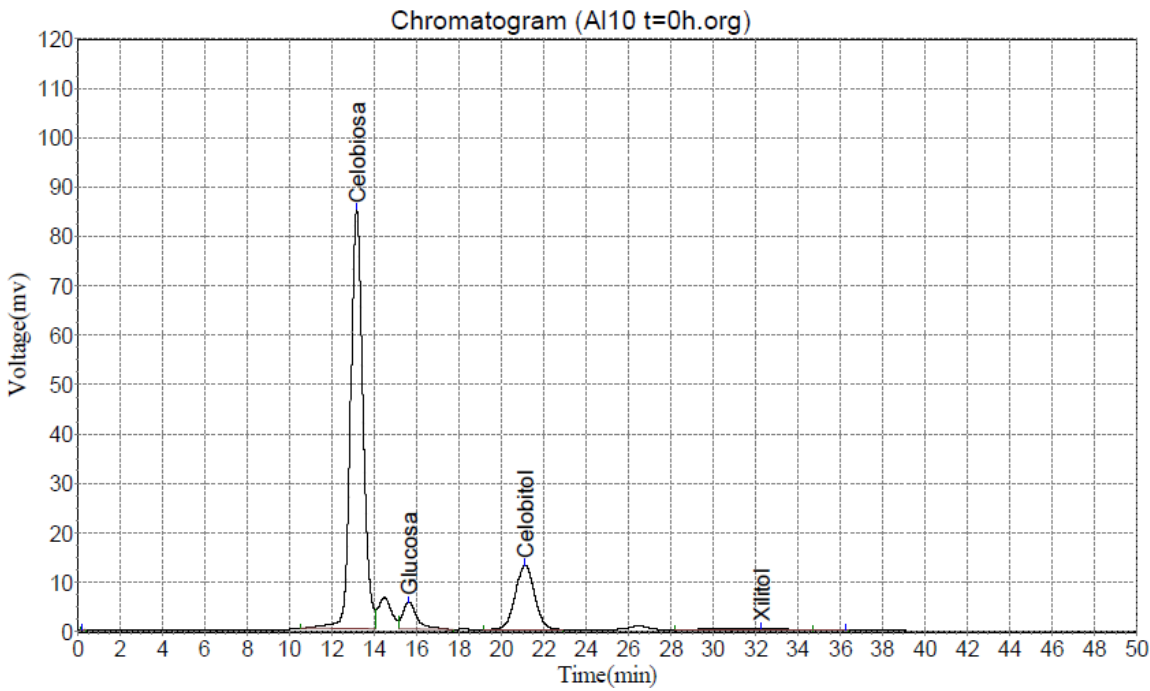


GC 0h y 3h

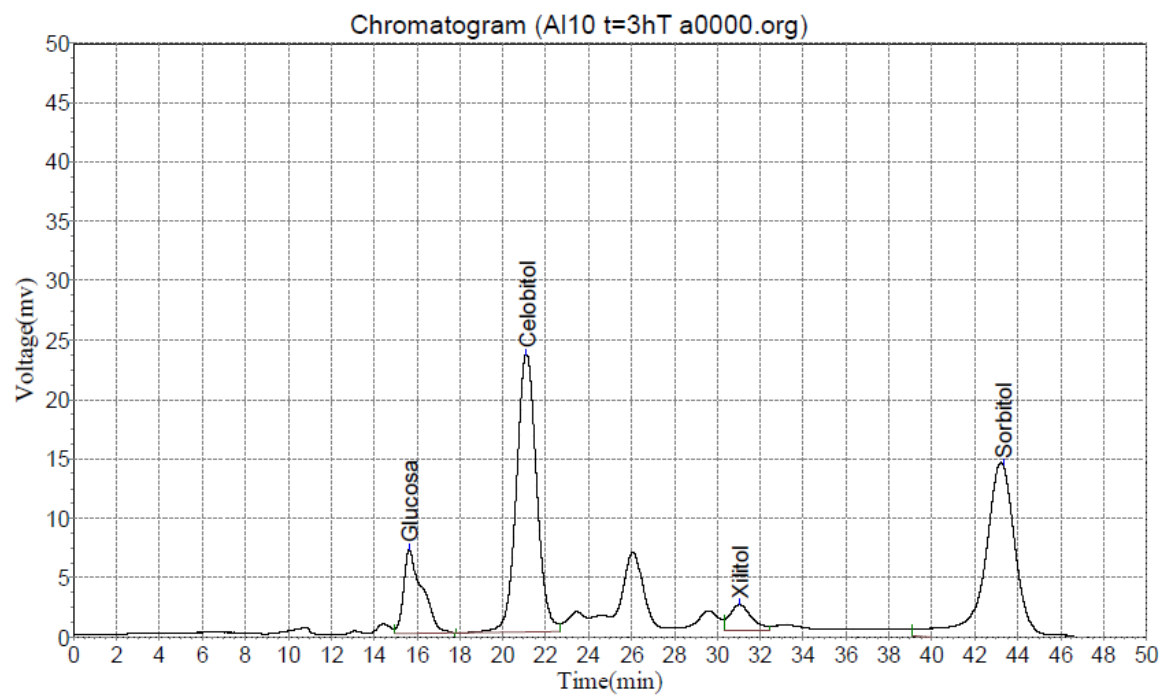


Cromatogramas Ni-Pd/CNF_{ox}

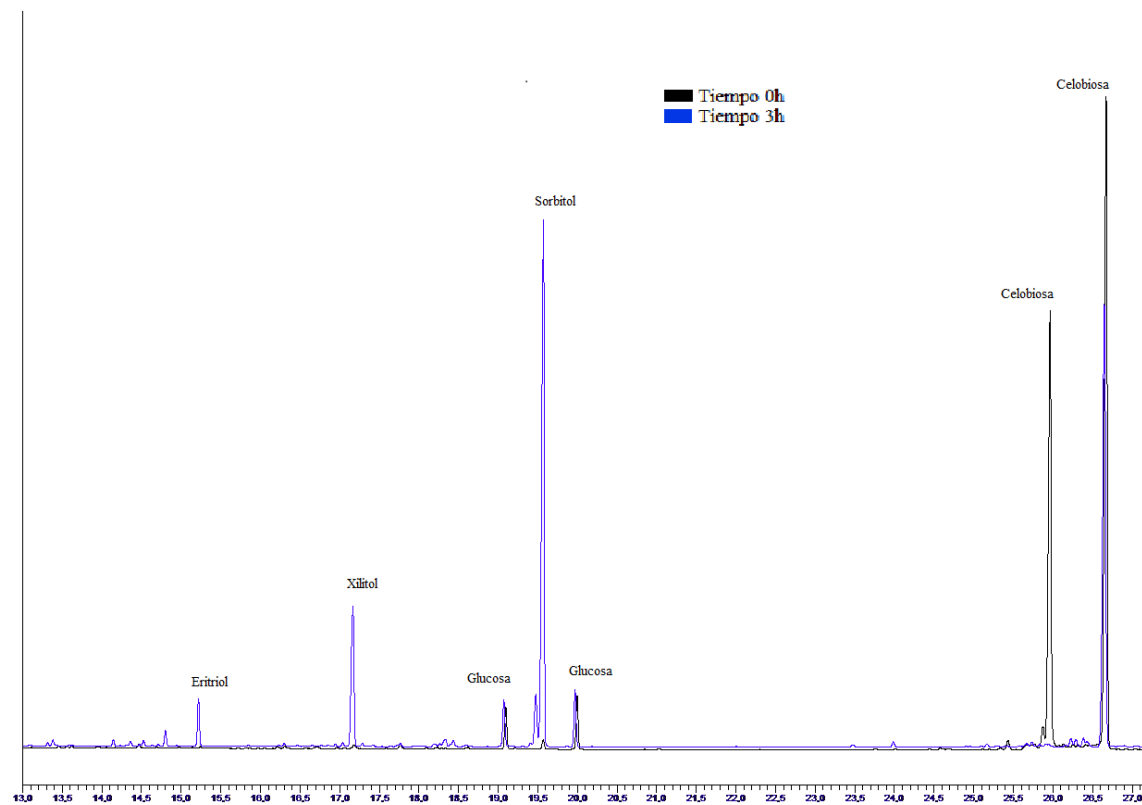
HPLC 0h



HPLC 3h

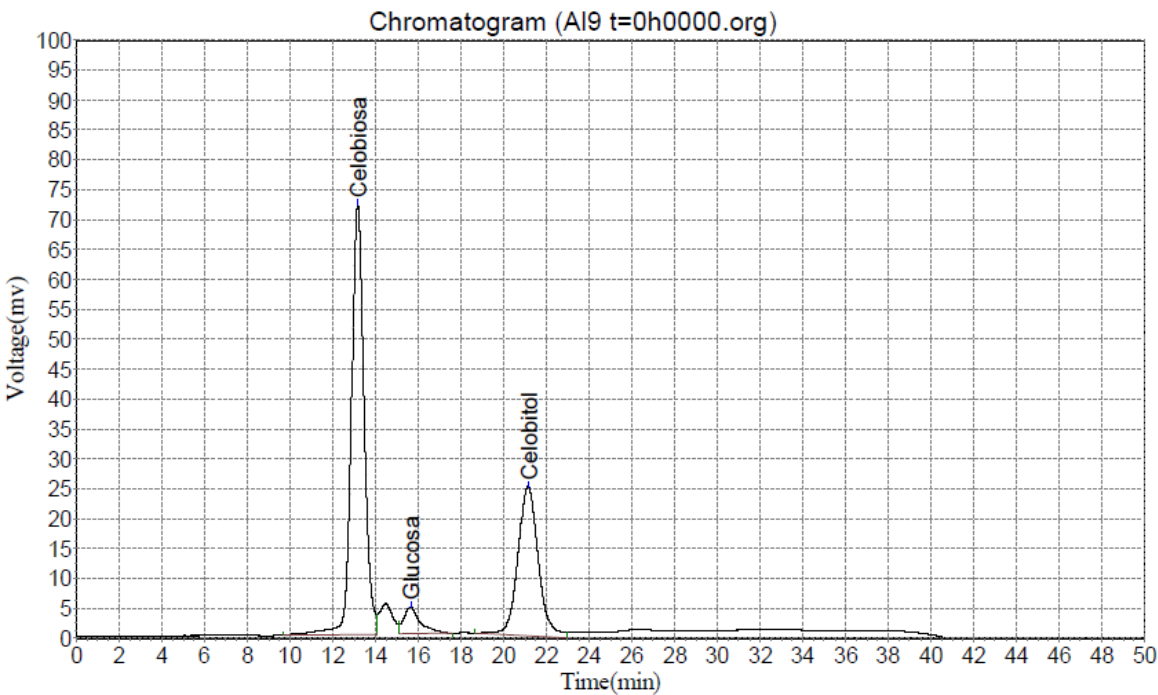


GC 0h y 3h

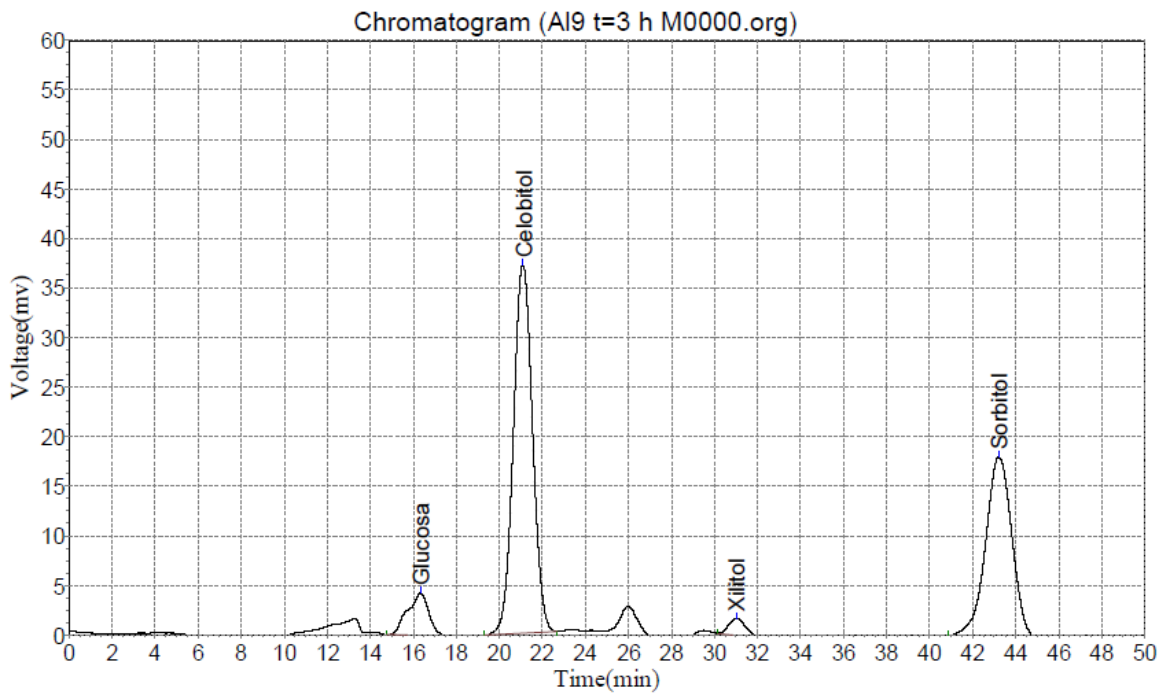


Cromatogramas Ni-Ru/CNF_{ox}

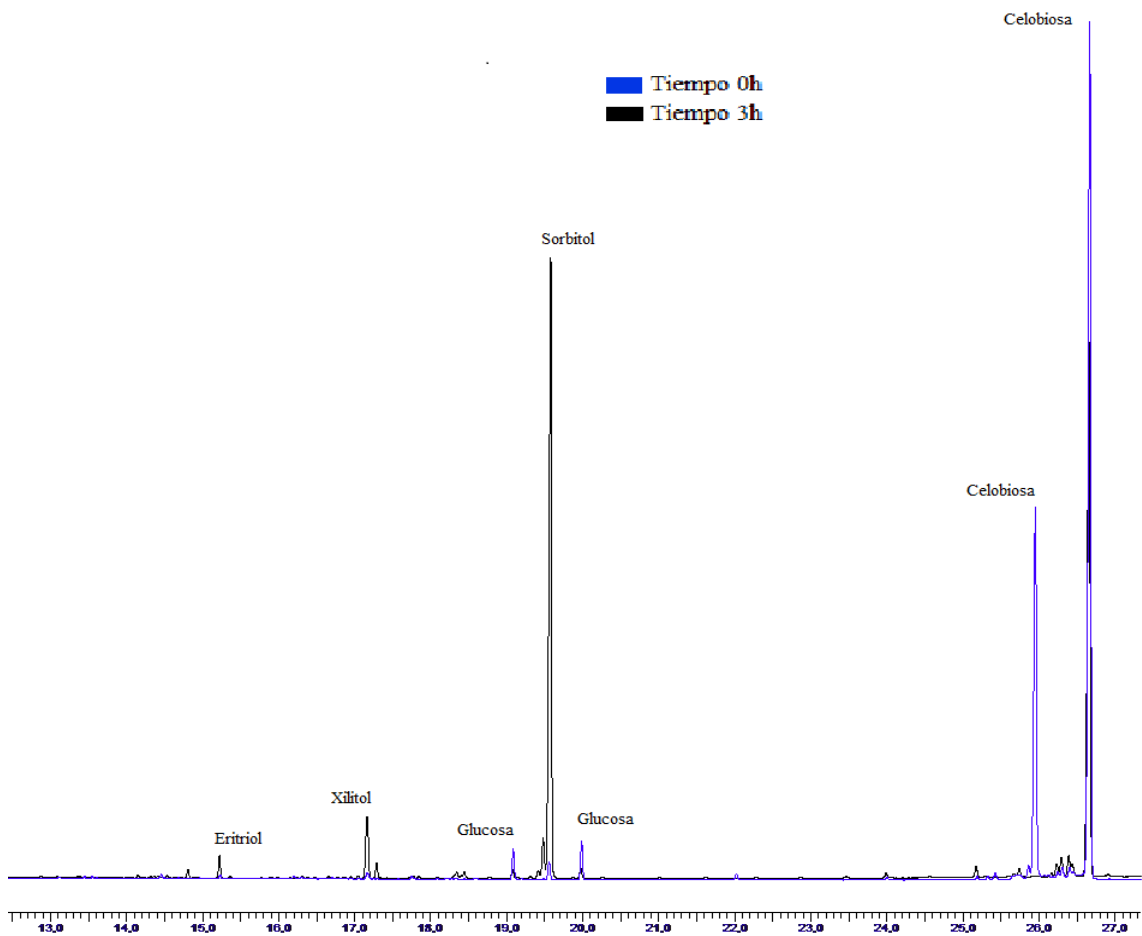
HPLC 0h



HPLC 3h

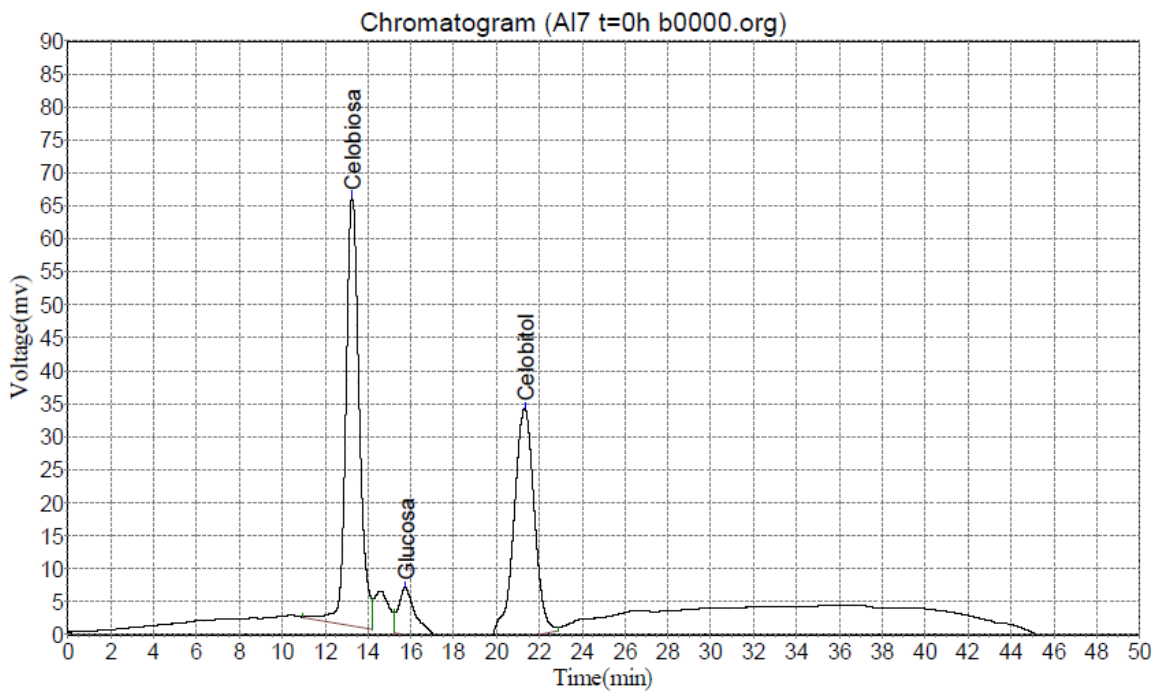


GC 0h y 3h

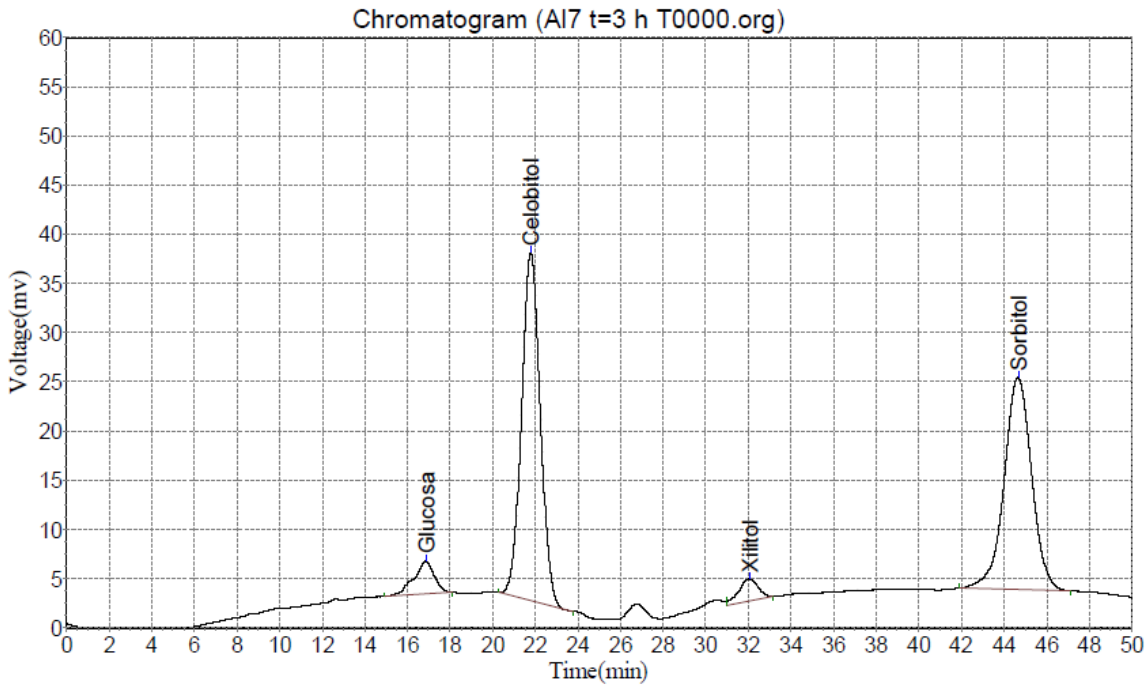


Cromatogramas Ni-Pt/CNF_{ox}

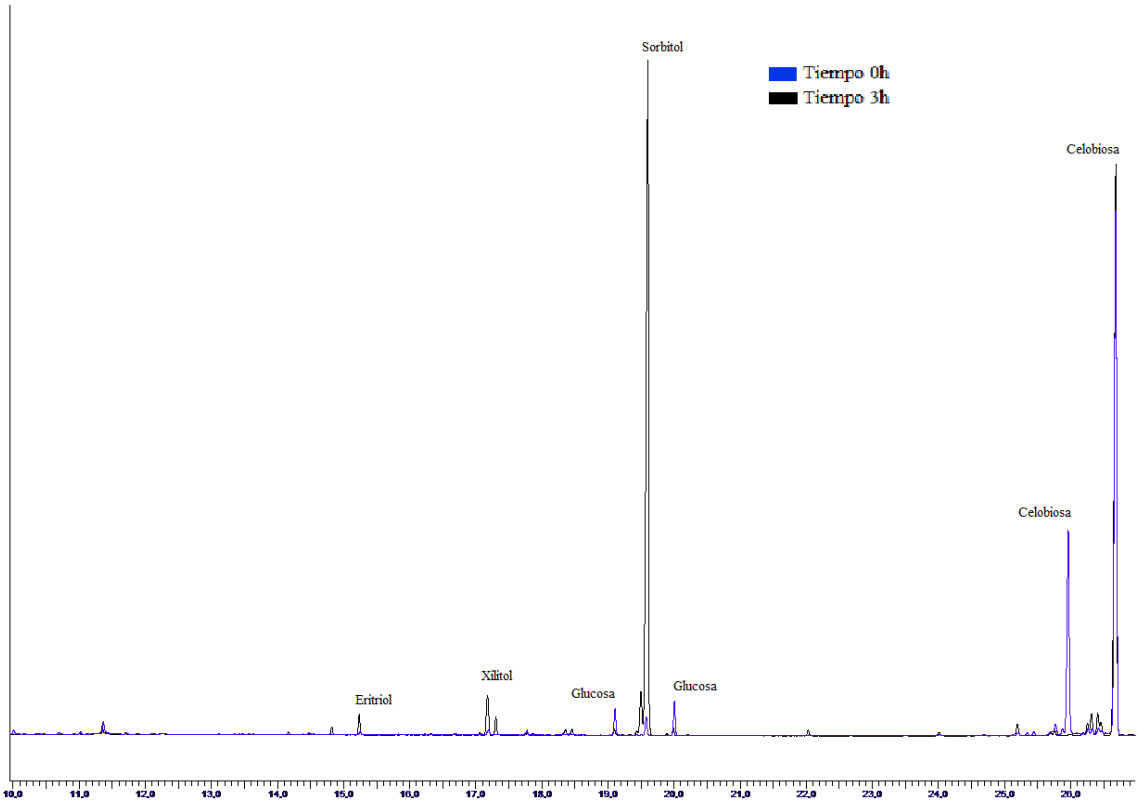
HPLC 0h



HPLC 3h

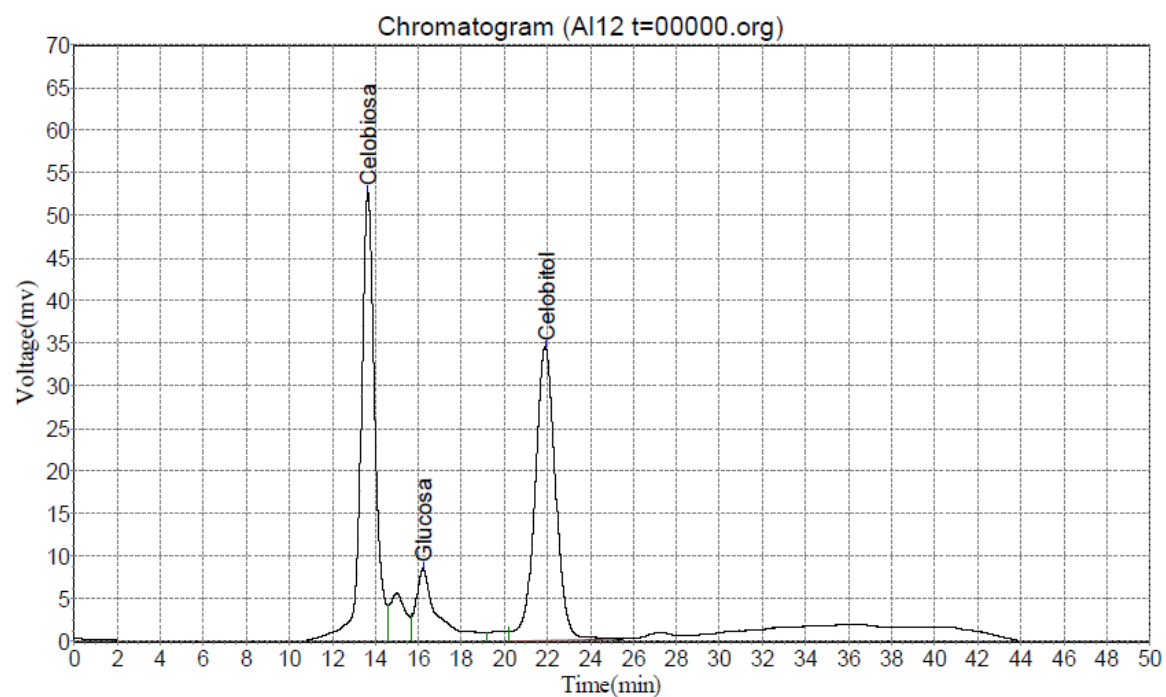


GC 0h y 3h

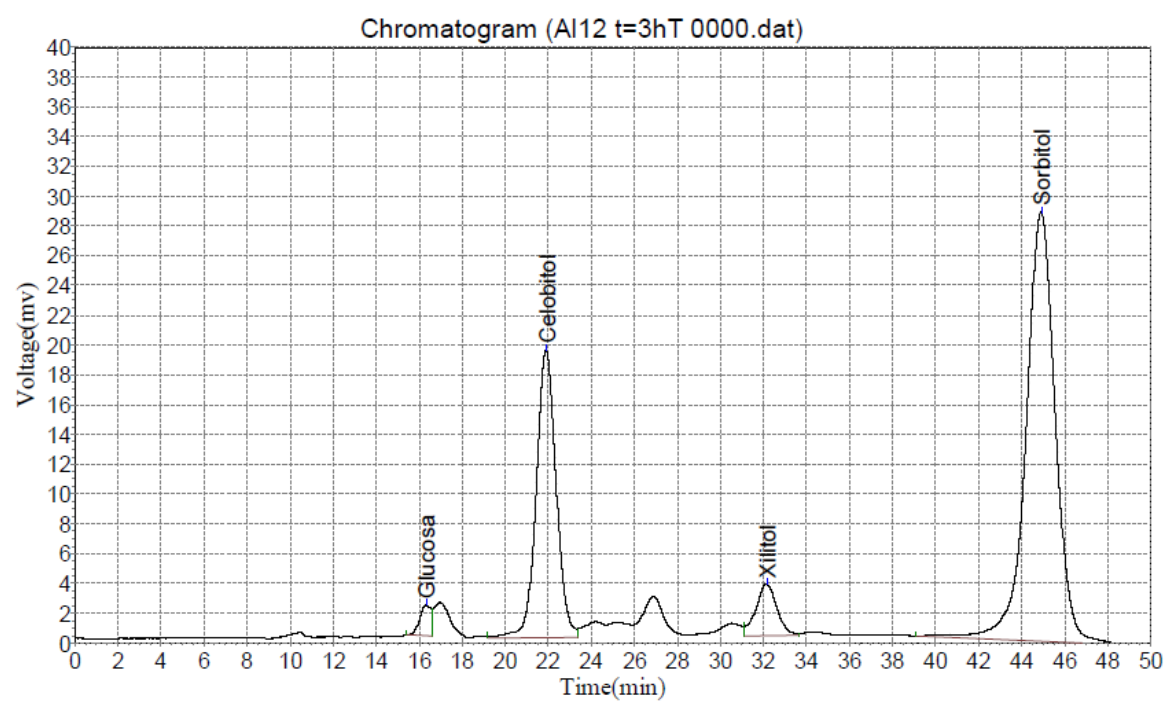


Cromatogramas Ni-Pt/CNF_{ox} 190°C

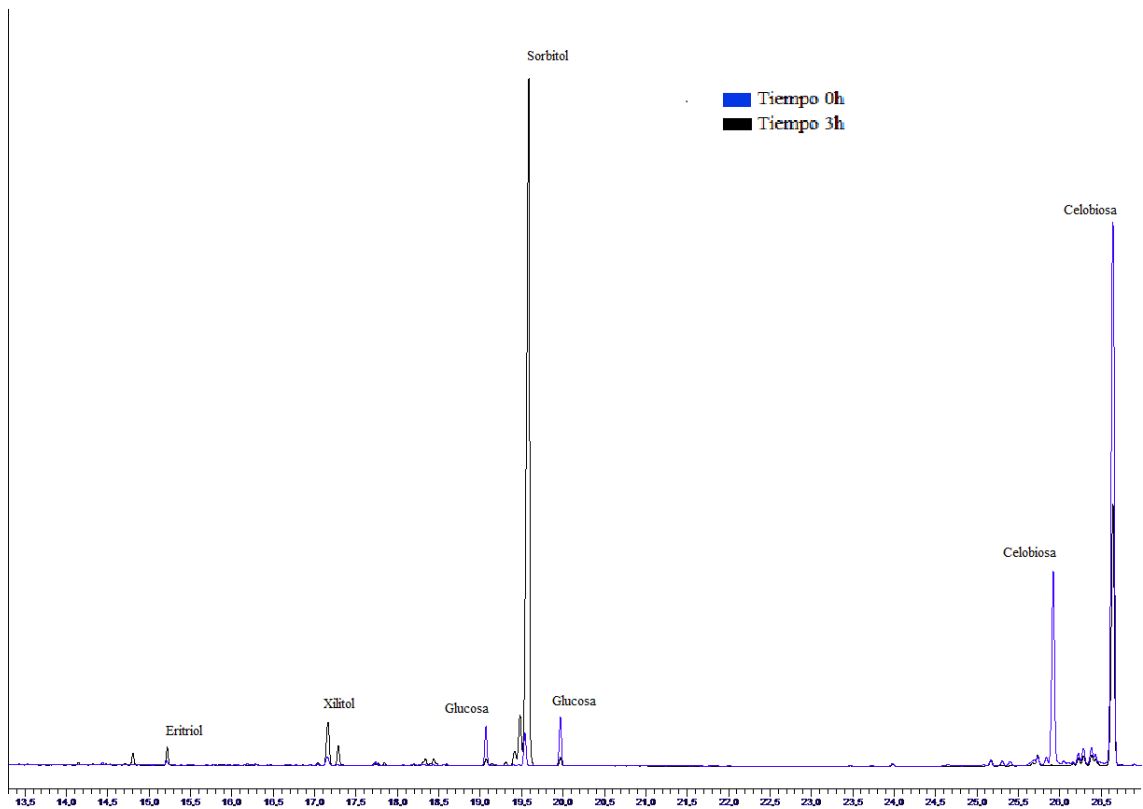
HPLC 0h



HPLC 3h

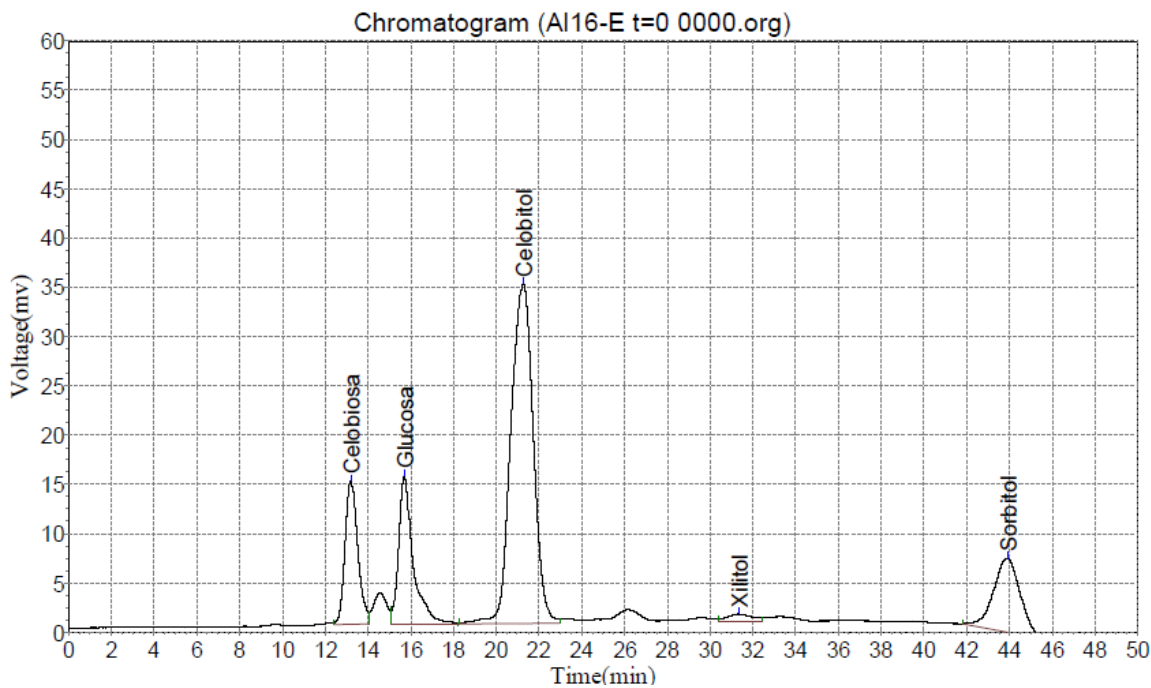


GC 0h y 3h

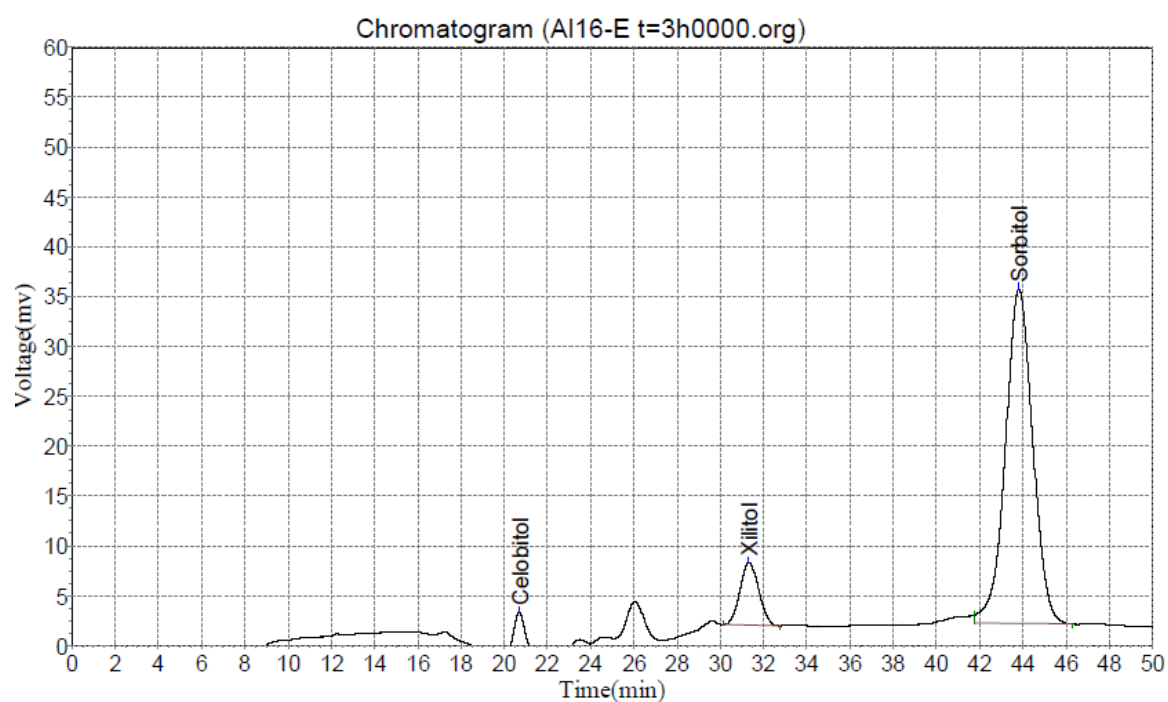


Cromatogramas Ni-Pt/CNF_{ox} 200°C

HPLC 0h

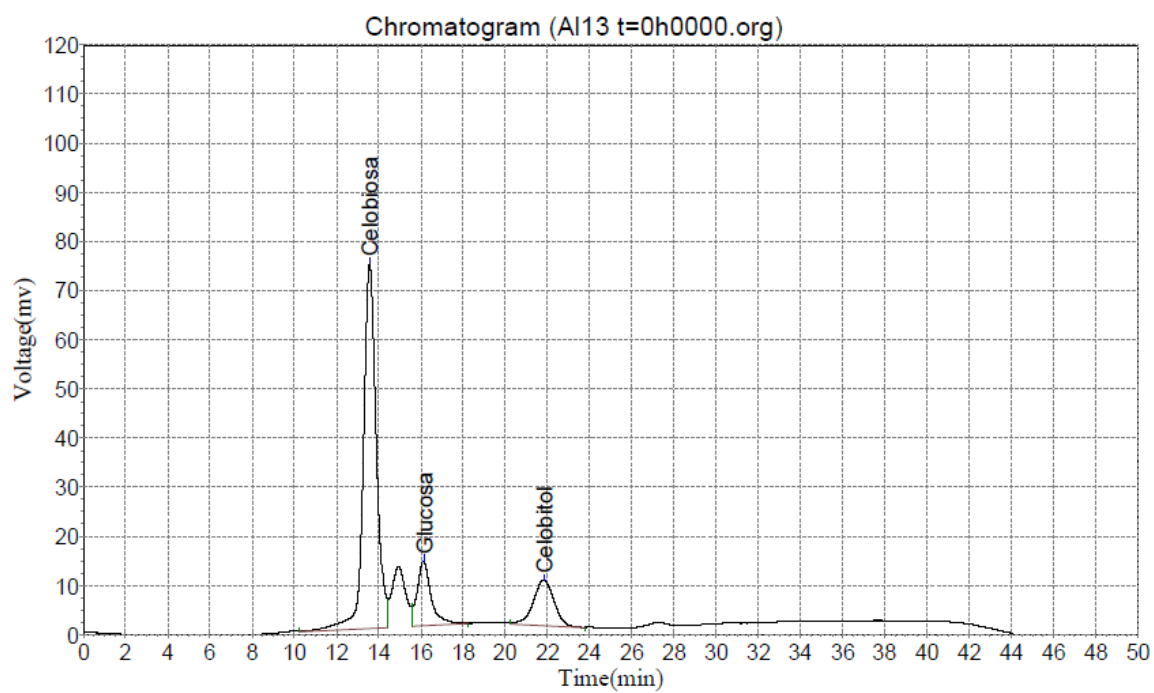


HPLC 3h

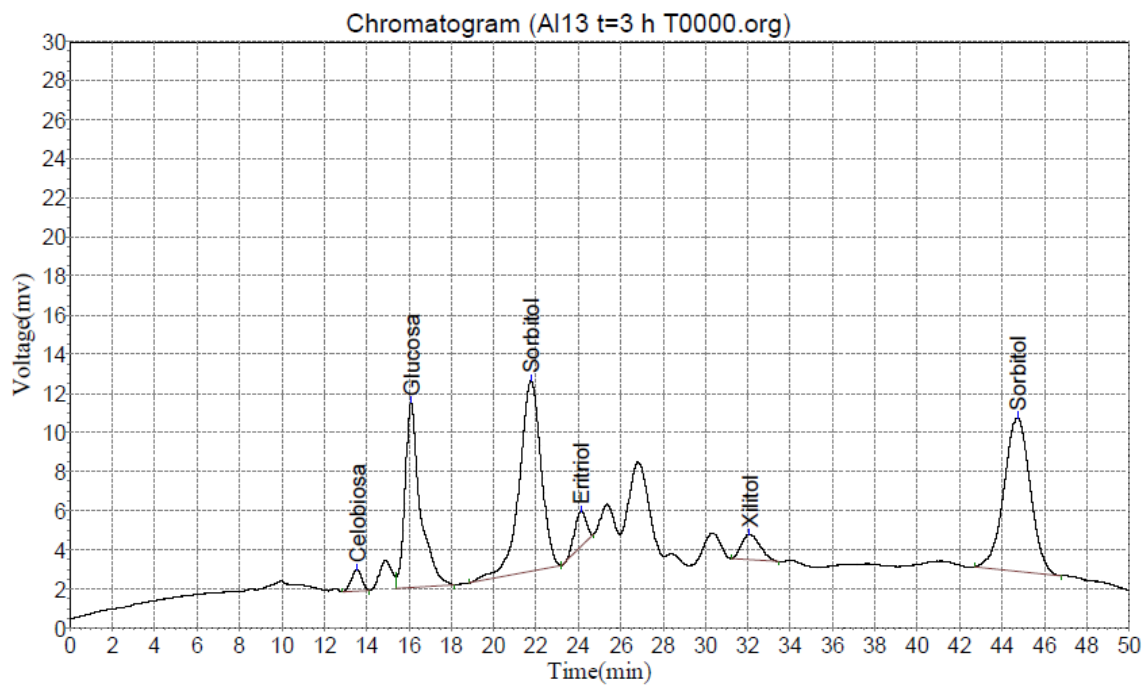


Cromatogramas Ni-Pt/CNF_{ox} 190°C 2°run

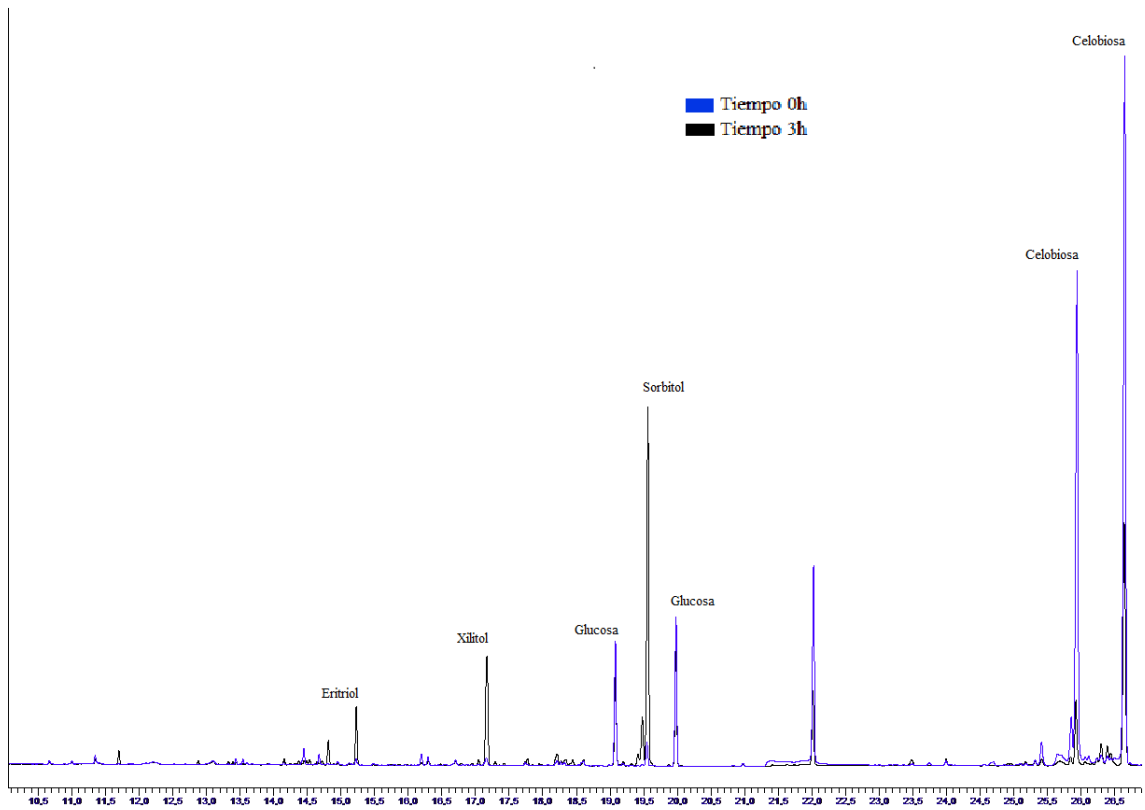
HPLC 0h



HPLC 3h

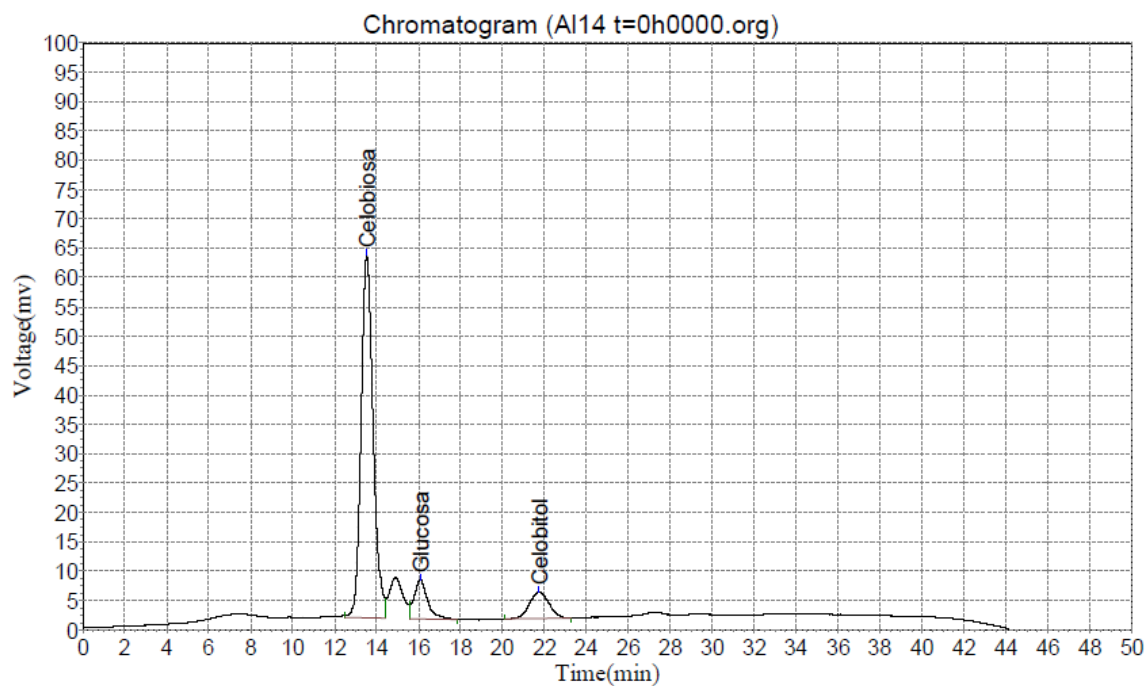


GC 0h y 3h

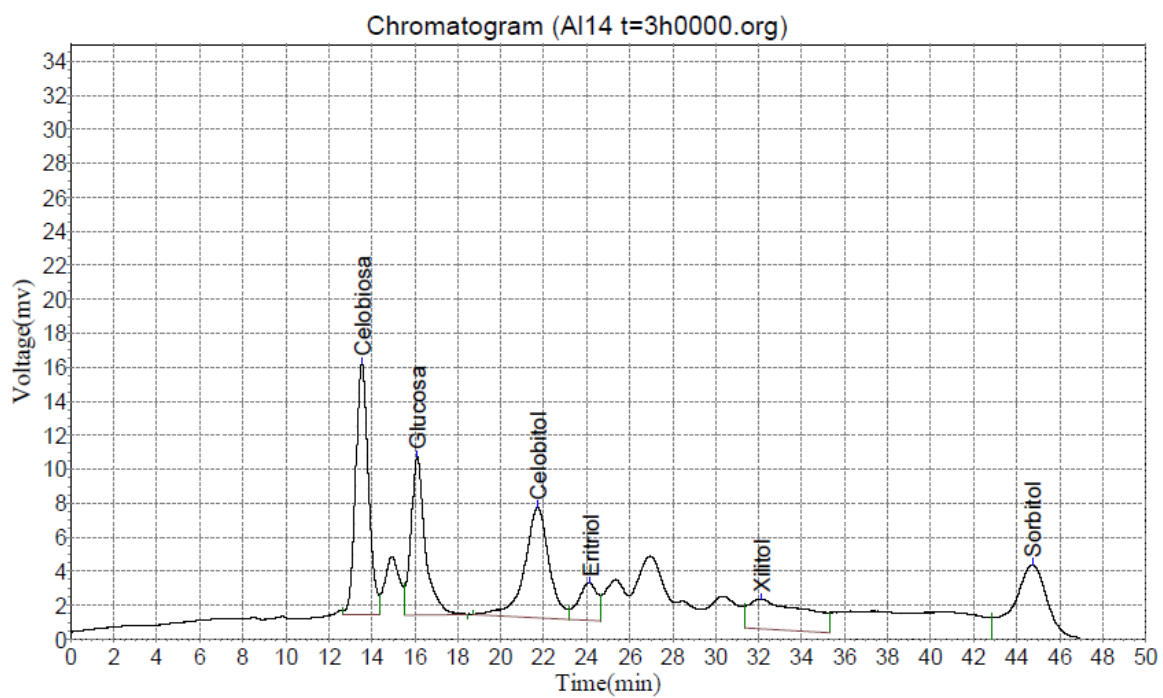


Cromatogramas Ni-Pt/CNF_{ox} 190°C 3°run

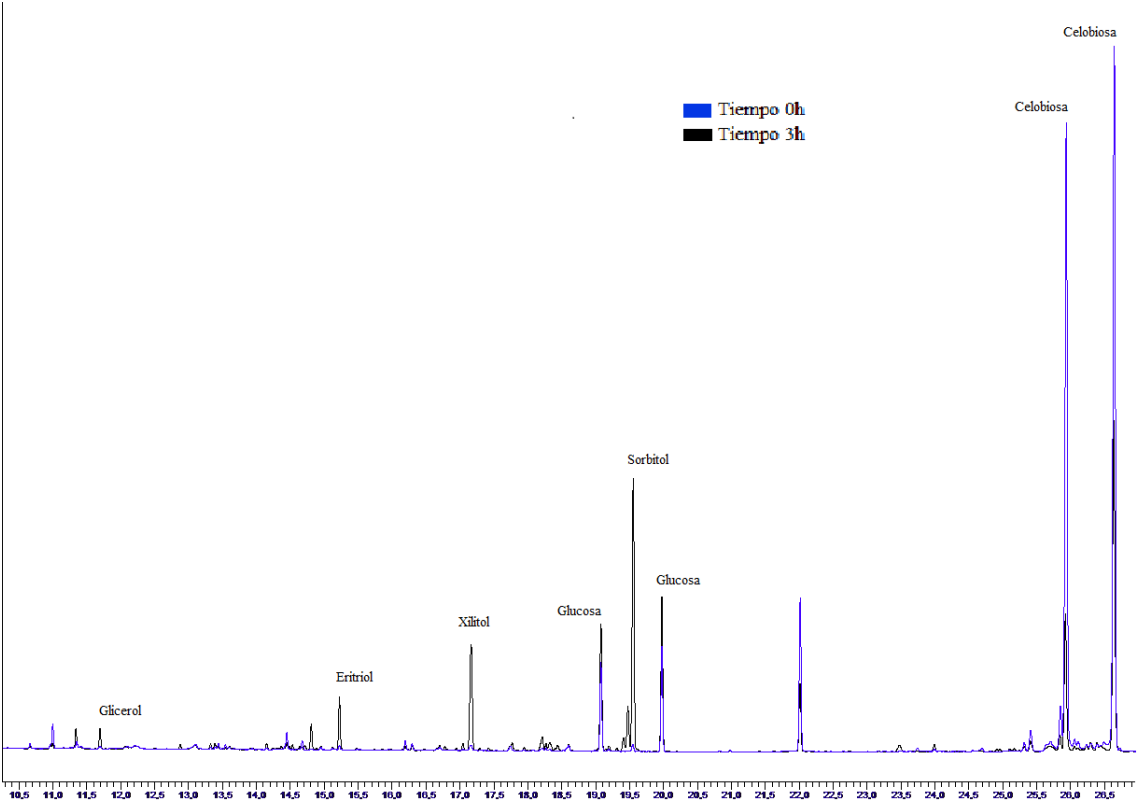
HPLC 0h



HPLC 3h

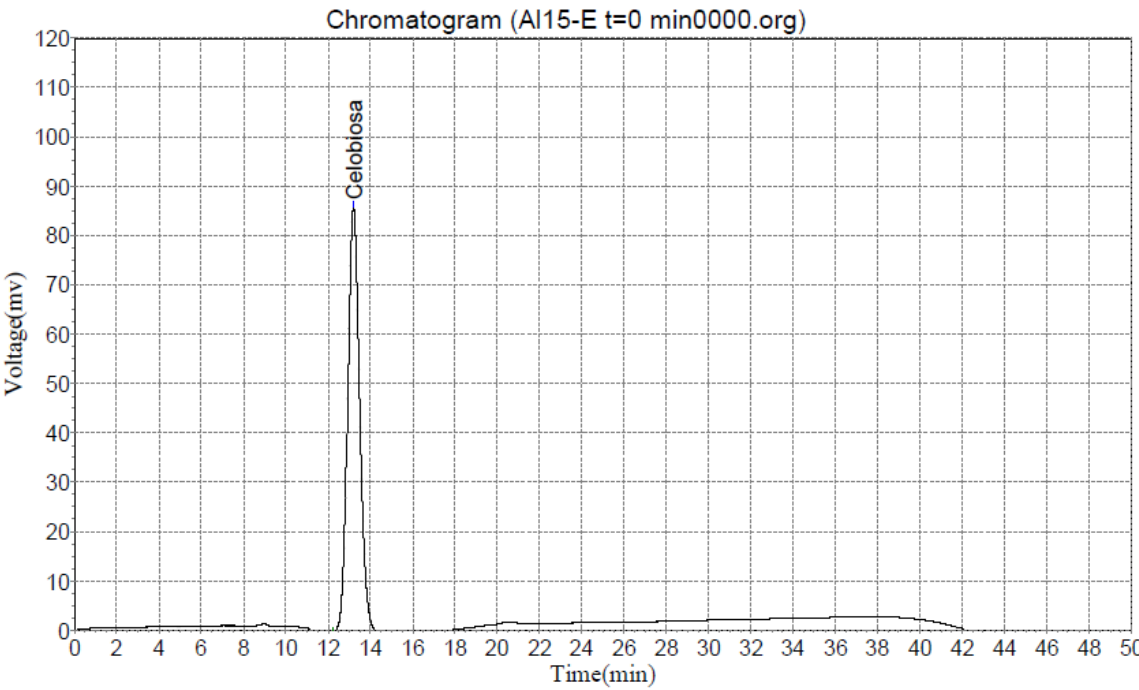


GC 0h y 3h



Cromatogramas Ni-Pt/CNF_{ox} 190°C reducido

HPLC 0h



	Catalizadores Bimetálicos					
	Ni-Pd/CNFox		Ni-Pt/CNFox		Ni-Ru/CNFox	
	HPLC	GC	HPLC	GC	HPLC	GC
Celobiosa	0,009	1,063	0,002	1,531	0,049	1,539
Celobitol	0,839	-	1,165	-	1,177	-
Glucosa	0,158	0,126	0,030	0	0,113	0,012
Sorbitol	0,693	0,566	1,067	0,852	0,911	0,771
Xilitol	0,101	0,164	0,100	0,049	0,067	0,084
Fructosa	0	0	0	0	0	0
Eritriol	0	0,040	0	0	0,005	0,021
Glicerol	0	0	0	0	0	0,150
HMF	0	0	0	0	0	0

Comparación XRD de catalizador/catalizador usado

Las señales cristalinas de los catalizadores monometálicos son idénticas antes y después de su uso, indicando que el tamaño de partícula no se altera en las condiciones de reacción. Sin embargo, todas las nanopartículas bimetalíticas usadas, independientemente de su composición, muestran señales más intensas que confirman su sinterización.

