



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Condensación de bio-compuestos orgánicos oxigenados
en fase acuosa catalizada por óxidos metálicos mixtos

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Rodríguez Gandara, Raquel

Tutor/a: Domine, Marcelo Eduardo

Director/a Experimental: Idriceanu, Madalina Georgiana

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

RESUMEN

Una alternativa sostenible a la utilización de fuentes fósiles para la producción de combustibles y productos químicos es la valorización de biomasa lignocelulósica y sus derivados. En este sentido, después de un tratamiento primario de la biomasa (por ejemplo, mediante pirolisis, licuefacción, hidrólisis, fermentación, etc.) se pueden obtener distintos intermediarios y bio-productos de interés, así como efluentes acuosos o fracciones residuales. El aprovechamiento de compuestos orgánicos oxigenados ligeros, que se encuentran en estos efluentes acuosos procedentes de tratamientos primarios de la biomasa es esencial en el plan de una biorrefinería integrada. La estrategia implica convertir estos compuestos orgánicos ligeros oxigenados (principalmente en el rango C₁-C₄) en mezclas de hidrocarburos y compuestos aromáticos útiles como componentes y/o aditivos en combustibles líquidos. Se han estudiado en literatura algunos materiales catalíticos basados en zeolitas y óxidos metálicos (algunos de ellos derivados de hidrotalcita) con propiedades multifuncionales para llevar a cabo las reacciones de condensación, cetonización, alquilación, entre otras, necesarias para este tipo de procesos. Sin embargo, su actividad catalítica en mezclas acuosas complejas y su estabilidad bajo condiciones de reacción más realistas industrialmente siguen siendo un desafío para su futura aplicación.

Con este propósito, y en base a resultados catalíticos previos obtenidos por el grupo del Dr. Marcelo E. Domine en el ITQ (UPV-CSIC), en este trabajo de Máster nos propusimos desarrollar catalizadores con propiedades estructurales, texturales y características ácidas controladas, que además exhibieran una elevada estabilidad en reacciones de condensación, especialmente en condiciones que involucran la presencia de ácidos orgánicos y grandes cantidades de agua. Para ello, se realizaron ensayos preliminares de condensaciones consecutivas de compuestos orgánicos oxigenados en una mezcla acuosa modelo (simulando una fracción o efluente acuoso de biorrefinería) utilizando catalizadores sólidos ácidos comerciales basados en óxidos de metales de transición. En particular, se evaluaron SnO₂, TiO₂, Nb₂O₅ y CeZrO_x, este último empleado como catalizador de referencia. También, se prepararon y estudiaron en la misma reacción de condensación consecutiva óxidos metálicos mixtos basados en Sn/Nb y Sn/Ti con distintas relaciones Sn/Metal. A partir de estos resultados, se procedió a la síntesis de nuevos materiales sólidos del tipo óxidos tri-metálicos mixtos basados en Sn, Nb, y un tercer metal (Ga, W o Zr) incorporado en pequeñas cantidades durante la síntesis del

material. La actividad catalítica de estos últimos se evaluó y comparó con la observada para los materiales bi-metálicos y mono-metálicos, así como con el catalizador de referencia CeZrO_x.

ABSTRACT

A sustainable alternative to the use of fossil sources to produce fuels and chemicals is the valorization of lignocellulosic biomass and its derivatives. After primary treatment of the biomass (e.g. pyrolysis, liquefaction, hydrolysis, fermentation, etc.), various interesting intermediates and bio-products can be obtained, as well as aqueous effluents or residual fractions. The utilization of light oxygenated organic compounds, which are found in these aqueous effluents from primary biomass treatments, is essential in the plan for an integrated biorefinery. The strategy involves converting this light oxygenated organic compounds (mainly in the C₁-C₄ range) into mixtures of hydrocarbons and aromatic compounds useful as components and/or additives in liquid fuels. Some catalytic materials based on zeolites and metal oxides (some of them derived from hydrotalcite) with multi-functional properties have been studied in the literature to carry out the condensation, ketonization, alkylation and other reactions necessary for this type of processes. However, their catalytic activity in complex aqueous mixtures and their stability under more industrially realistic reaction conditions remain a challenge for their future application.

With this purpose, and based on previous catalytic results obtained by Dr. Marcelo E. Domine's group at the ITQ (UPV-CSIC), in this Master's thesis we aimed to develop catalysts with controlled structural, textural and acidic properties, which also exhibit high stability in condensation reactions, especially under conditions involving the presence of organic acids and large amounts of water. For this purpose, preliminary tests of consecutive condensations of oxygenated organic compounds in a model aqueous mixture (simulating a biorefinery aqueous fraction or effluent) were carried out using commercial solid acid catalysts based on transition metal oxides. In particular, SnO₂, TiO₂, Nb₂O₅ and CeZrO_x were evaluated, the latter used as a reference catalyst. Also, mixed metal oxides based on Sn/Nb and Sn/Ti with different Sn/Metal ratios were prepared and studied in the same consecutive condensation reaction. From these results, new solid materials of the mixed tri-metallic oxides type based on Sn, Nb, and a third metal (Ga, W or Zr) incorporated in small quantities during the synthesis of the material were synthesized. The catalytic activity of the latter was evaluated and compared with that observed for the bi-metallic and mono-metallic materials, as well as with the reference catalyst CeZrO_x.

RESUM

Una alternativa sostenible a la utilització de fonts fòssils per a la producció de combustibles i productes químics és la valorització de biomassa lignocelulósica i els seus derivats. En aquest sentit, després d'un tractament primari de la biomassa (per exemple, mitjançant pirolisis, líquuefacció, hidròlisi, fermentació, etc.) es poden obtenir diferents intermediaris i bio-productes d'interès, així com efluents aquosos o fraccions residuals. L'aprofitament de compostos orgànics oxigenats lleugers, que es troben en aquests efluents aquosos procedents de tractaments primaris de la biomassa és essencial en el pla d'una biorrefineria integrada. L'estratègia implica convertir aquests compostos orgànics lleugers oxigenats (principalment en el rang C₁-C₄) en mescles d'hidrocarburs i compostos aromàtics útils com a components i/o additius en combustibles líquids. S'han estudiat en literatura alguns materials catalítics basats en zeolites i òxids metàl·lics (alguns d'ells derivats de hidrotalcita) amb propietats multi-funcionals per a dur a terme les reaccions de condensació, cetonització, alquilació, entre altres, necessàries per a aquesta mena de processos. No obstant això, la seua activitat catalítica en mescles aquoses complexes i la seua estabilitat sota condicions de reacció més realistes industrialment continuen sent un desafiament per a la seua futura aplicació. Amb aquest propòsit, i sobre la base de resultats catalítics previs obtinguts pel grup del Dr. Marcelo E. Domine en el ITQ (UPV-CSIC), en aquest treball de Màster ens vam proposar desenvolupar catalitzadors amb propietats estructurals, texturals i característiques àcides controlades, que a més exhibiren una elevada estabilitat en reaccions de condensació, especialment en condicions que involucren la presència d'àcids orgànics i grans quantitats d'aigua. Per a això, es van realitzar assajos preliminars de condensacions consecutives de compostos orgànics oxigenats en una mescla aquosa model (simulant una fracció o efluent aquós de biorrefineria) utilitzant catalitzadors sòlids àcids comercials basats en òxids de metalls de transició. En particular, es van avaluar SnO₂, TiO₂, Nb₂O₅ i CeZrO_x, aquest últim empleat com a catalitzador de referència. També, es van preparar i van estudiar en la mateixa reacció de condensació consecutiva òxids metàl·lics mixtos basats en Sn/Nb i Sn/Ti amb diferents relacions Sn/Metall. A partir d'aquests resultats, es va procedir a la síntesi de nous materials sòlids del tipus òxids tri-metàl·lics mixtos basats en Sn, Nb, i un tercer metall (Ga, W o Zr) incorporat en xicotetes quantitats durant la síntesi del material. L'activitat catalítica d'aquests últims es va avaluar i va comparar amb l'observada per als

materials bi-metàl·lics i mico-metàl·lics, així com amb el catalitzador de referència CeZrO_x .

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Principios de la química verde	1
1.2. Valorización de biomasa lignocelulósica	3
1.3. La biorrefinería	6
1.3.1. Conversión termoquímica de biomasa a energía.....	10
1.3.1.1. La combustión	10
1.3.1.2. La gasificación.....	11
1.3.1.3. La torrefacción.....	11
1.3.1.4. La pirólisis.....	12
1.4. Pirólisis rápida de biomasa para la producción de bio-aceites	13
1.5. Métodos de mejora del bio-aceite de pirolisis de biomasa	16
1.5.1. Hidrodesoxigenación (HDO) e hidrocrqueo (HC)	16
1.6. Valorización catalítica de efluentes acuosos	16
1.6.1. Reacciones enlaces C-C.....	17
1.6.1.1 Reacción de cetonización.....	18
1.6.1.2. Reacción de condensación aldólica	19
1.6.1.3. Reacción de esterificación.....	20
2. OBJETIVOS	22
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
3.1. Reactivos y disolventes	23
3.2. Catalizadores comerciales y precursores metálicos	24
3.3. Síntesis de catalizadores	25
3.3.1. Síntesis de óxidos metálicos mixtos por co-precipitación	25
3.4. Técnicas de caracterización de los catalizadores	26
3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	26
3.3.2. Espectroscopía de plasma con acoplamiento inductivo (ICP)	27
3.3.3. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH ₃)	28
3.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope)	28
3.3.5. Análisis textural. Isotermas de adsorción (S _{BET}).....	29
3.5. Test catalítico	31
3.5.1. Sistema de reacción	31
3.5.2. Procedimiento general para las reacciones de condensación.....	32

3.6. Análisis de los productos de reacción.....	36
3.6.1. Metodología analítica para la fase líquida	36
3.6.2. Cálculo de los factores de respuesta	36
3.6.3. Cuantificación de los reactivos y productos en la fracción líquida	37
3.6.4. Cálculos de conversión, rendimientos y balances de carbono	40
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	41
4.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.....	41
4.1.1. Caracterización del material SnTi-O	41
4.1.2. Caracterización de materiales SnNb-O.....	43
4.1.3. Caracterización de los óxidos mixtos tri-metálicos.....	45
4.2. Actividad catalítica de óxidos mixtos en la condensación catalítica de compuestos oxigenados ligeros presentes en mezclas acuosas	49
4.2.1. Reacciones de condensación con mezcla acuosa modelo	49
4.2.2. Reacciones de condensación con mezcla modelo acuosa compleja.....	60
5. CONCLUSIONES	66
6. REFERENCIAS.....	68
ANEXOS.....	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de pirolisis y sus principales características	13
Tabla 2. Comparación entre las principales propiedades físicas y químicas del bio-aceite de pirolisis de biomasa y de crudo del petróleo. ²⁹	15
Tabla 3. Reactivos y disolventes para su estudio.....	23
Tabla 4. Catalizadores comerciales empleados durante esta investigación	24
Tabla 5. Precursores metálicos empleados para la síntesis de los catalizadores	24
Tabla 6. Composición de los tres catalizadores mixtos tri-metálicos.	26
Tabla 7. Principales parámetros experimentales en las reacciones de condensación catalítica	32
Tabla 8. Gradiente de temperatura empleado para la separación por GC-FID.	37
Tabla 9. Principales propiedades texturales y fisicoquímicas de los óxidos de SnTi.O sintetizados.	42
Tabla 10. Principales propiedades texturales y fisicoquímicas de los óxidos de SnNb-O sintetizados.	44
Tabla 11. Principales propiedades texturales y fisicoquímicas de los óxidos mixtos tri-metálicos de SnMNb sintetizados.....	45
Tabla 12. Resultados catalíticos de óxidos metálicos comerciales comparados con CeZrO _x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en mezcla acuosa modelo a 200 °C.	51
Tabla 13. Resultados catalíticos de óxidos metálicos comerciales comparados con CeZrO _x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en mezcla acuosa modelo a 180°C.	52
Tabla 14. Resultados catalíticos de óxidos mixtos de Sn/Ti comparados con CeZrO _x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en la mezcla acuosa modelo a 180°C.	53
Tabla 15. Resultados catalíticos de óxidos mixtos de Sn/Nb comparados con CeZrO _x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en la mezcla acuosa modelo a 180°C.	54
Tabla 16. Resultados catalíticos de óxidos mixtos tri-metálicos calcinados 1 día antes en comparación con CeZrO _x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en la mezcla acuosa modelo a 180°C.....	55

Tabla 17. Resultados catalíticos de óxidos mixtos tri-metálicos calcinados 1 semana antes comparando con CeZrO_x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en la mezcla acuosa modelo a 180°C	57
Tabla 18. Resultados catalíticos de óxidos mixtos tri-metálicos calcinados 1 semana antes comparando con CeZrO_x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en la mezcla acuosa modelo a 200°C durante 7h.	59
Tabla 19. Resultados catalíticos de los óxidos tri-metálicos SnWNb y SnGaNb comparando con CeZrO_x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en la mezcla acuosa modelo más diluida.	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Concepto de biomasa	4
Figura 2. Composición de la biomasa lignocelulósica: celulosa, hemicelulosa y lignina	5
Figura 3. Representación esquemática de rutas de obtención de productos y emisión de CO ₂ : Refinería vs Biorrefinería.....	7
Figura 4. Procesos de conversión de la biomasa en la biorrefinería.....	10
Figura 5. Principales grupos o familias de compuestos orgánicos presentes en el bioaceite.	14
Figura 6. Estequiometría de la reacción HDO por Mahfud et al; 2007 ³²	16
Figura 7. Diagrama de flujo del proceso de valorización de efluentes acuosos mediante la formación de enlaces C-C y el reformado de la fase acuosa (APR).....	17
Figura 8. Reacción de cetonización de dos moléculas de ácido orgánico.....	19
Figura 9. Reacción de condensación aldólica de dos moléculas con grupo carbonilo. ..	19
Figura 10. Reacción general de formación de ésteres.....	20
Figura 11. Reacción general de formación de acetales.	21
Figura 12. Tipos de isotermas de adsorción. Gráficos extraídos de ⁵¹	30
Figura 13. Sistema de reacción y principales componentes.	31
Figura 14. Separación espontánea de productos de la fase acuosa tras el uso de catalizadores sólidos multifuncionales.....	33
Figura 15. Reacción de cetonización del ácido acético	34
Figura 16. Reacción de esterificación del ácido acético y etanol.	34
Figura 17. Reacción de condensación aldólica del propanal y acetol.....	34
Figura 18. Reacción de auto-condensación aldólica del propanal.....	35
Figura 19. Reacción de segunda condensación aldólica.	35
Figura 20. Reactivos de la mezcla acuosa y los productos principales de las reacciones de esterificación, cetonización y condensación aldólica e intermedios.....	35
Figura 21. Moléculas representativas usadas para estimar los factores de respuesta de los productos C ₅ -C ₈ y C ₉ -C ₁₀₊	37
Figura 22. Cromatogramas obtenidos por CG-FID con una columna capilar de TRB-624 a) mezcla modelo a t=0h, y b) mezcla de reacción después de 3h de reacción.....	39
Figura 23. Patrones de Difracción de Rayos-X de materiales SnTi-O: a) SnO ₂ comercial; b) SnTi-0,18; c) TiO ₂ comercial.	42

Figura 24. Perfiles de DRX de catalizadores SnNb-O: a) SnO ₂ comercial; b) SnNb-0,50; c) SnNb-0,58; d) Nb ₂ O ₅ comercial	44
Figura 25. Patrones de difracción de rayos X de: SnO ₂ comercial (negro); SnGaNb (rojo); SnZrNb (verde); SnWNb (azul oscuro); SnNb-0,58 (azul claro); Nb ₂ O ₅ (rosa).....	46
Figura 26. Perfiles de medidas de TPD-NH ₃ de los materiales tri-metálicos SnGaNb (rojo), SnZrNb (azul) y SnWNb (verde).	47
Figura 27. Imágenes SEM de materiales tri-metálicos seleccionados: a) SnGaNb y b) SnWNb.....	48
Figura 28. Imágenes del mapeo y espectro con sus composiciones medias (% en peso) medidas por SEM-EDS de los materiales: a) SnGaNb y b) SnWNb.....	49
Figura 29. Rendimientos de productos de condensación en el rango C ₅ -C ₈ y C ₉ -10+ y de productos totales en la reacción de condensación de compuestos oxigenados ligeros en mezcla acuosa modelo. Condiciones de reacción: 3 g de mezcla acuosa; 150 mg de catalizador; a 180°C y 13 bar de N ₂ ; durante 3h.....	58
Figura 30. Influencia de la temperatura y el tiempo de reacción en la separación de las fases orgánica y acuosa durante la condensación de compuestos oxigenados en mezcla acuosa modelo con óxidos tri-metálicos: a) a 180°C durante 3h y b) a 200°C durante 7h.	60
Figura 31. Reactivos de la mezcla acuosa más diluida y los productos principales formados.....	61
Figura 32. Cromatogramas obtenidos por CG-FID con una columna capilar de TRB-624 para: a) mezcla acuosa modelo compleja a t=0h, y b) mezcla de reacción tras condensación catalítica durante 7h.	62
Figura 33. Espectro de masas obtenido después de 7h de reacción.....	64
Figura 34. Polímero con una m/z=135. Imagen extraída del artículo ⁵⁵	64

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Principios de la química verde

El ser humano siempre ha utilizado la química para satisfacer sus necesidades y mejorar la calidad de vida. En la actualidad, la industria química es un sector relevante en la mayoría de los países, el cual impulsa el desarrollo económico, crea empleos y brinda una amplia gama de productos. No obstante, en ocasiones puede llegar a contaminar el medio ambiente y consumir recursos naturales no renovables.¹

Desde finales del siglo XIX, con el uso del carbón y sus derivados, la química ha experimentado un crecimiento significativo. Al principio, el uso del carbón como fuente de energía presentó un progreso con respecto al uso de otros combustibles (como el aceite de ballena). A pesar de que los niveles elevados de azufre en el carbón comenzaron a presentar riesgos significativos para la salud debido a los altos niveles de contaminación, el uso de productos derivados del petróleo como el butano y el propano, y más recientemente, el gas natural o el metano, solucionó este problema. La base de este desarrollo ha sido la industria del petróleo y sus derivados, que fueron las materias primas más utilizadas durante el siglo XX.^{1,2}

Al principio de la Revolución Industrial, nadie habría imaginado que el impacto directo sobre el clima sería causado por la combustión de combustibles fósiles. Algunos efectos positivos de la industrialización incluyen una mejor educación, una mejor tecnología de transporte, una mejor esperanza de vida y precios más bajos para los productos. Aunque también ha causado algunos efectos negativos, como la carencia de viviendas o el empleo infantil en las fábricas.³

En estos últimos años, la intensificación de la crisis energética, los problemas ambientales relacionados con el uso de recursos fósiles y nuestra fuerte dependencia hacia estos recursos para el suministro de materiales y energía, ha representado un obstáculo importante para alcanzar un desarrollo más sostenible, tal como lo definen los Objetivos de Desarrollo Sostenible y el Acuerdo de París.⁴ Esto ha resultado en un aumento de los esfuerzos para entender y mejorar la relación entre la tecnología y el medio ambiente, así como para promover el concepto de desarrollo sostenible.⁵

Se espera que las demandas de energía basadas en combustibles aumenten en un 28% para el año 2040. Sin embargo, en la actualidad, aun el petróleo sigue siendo una de las principales fuentes de energía (alrededor del 90% se utiliza para producir energía).²

Como se mencionó anteriormente, las industrias químicas, petroquímicas y de refinería, así como las de producción de energía desempeñan un papel significativo en el crecimiento de la economía global. Por otro lado, se han convertido en los principales contaminantes del mundo y en los mayores consumidores de recursos naturales. Las emisiones de CO₂, gas de efecto invernadero que contribuye al cambio climático son causadas tanto por el uso de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón) y por fuentes de energía no renovables, como por la naturaleza de las materias primas utilizadas.^{1,2}

Por todo eso, el objetivo principal de la química verde es prevenir la generación de emisiones y armonizar la química con los recursos naturales para promover una química limpia al servicio de la humanidad y en armonía.¹

Según la definición anterior, Anastas y Warner presentaron doce principios fundamentales que podrían ayudar a explicar el concepto de química verde.^{1,6}

- 1) Evitar la producción de desechos es mejor que tratar de limpiarlos una vez que se han formado.
- 2) Los procesos de síntesis deben diseñarse para incorporar todos los materiales utilizados en el proceso final.
- 3) Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y producir sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad para el ser humano y el medio ambiente.
- 4) Los productos químicos deberán ser diseñados para mantener su eficacia mientras disminuyen su toxicidad.
- 5) En la medida de lo posible, se evitará el uso de sustancias auxiliares (disolventes, reactivos de separación) y, si se utilizan, se asegurará de que sean lo más inocuas posible.
- 6) Se clasificarán los requerimientos energéticos en función de su impacto en el medio ambiente y la economía, reduciéndolos lo más posible. Se intentará realizar las técnicas de síntesis en condiciones de temperatura y presión ambiente.
- 7) Siempre que sea viable desde un punto de vista técnico y económico, es preferible que la materia prima sea renovable en lugar de agotable.
- 8) Se evitará en lo posible la derivatización innecesaria de grupos de bloqueo, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos.
- 9) En lugar de reactivos estequiométricos, se utilizarán catalizadores (lo más selectivos posible).

- 10) Los productos químicos se diseñarán de tal manera que cuando se agoten, se transformen en productos de degradación inocuos.
- 11) Previo a la formación de sustancias peligrosas, se desarrollarán métodos analíticos para permitir la monitorización y control en tiempo real del proceso.
- 12) Las sustancias utilizadas en los procesos químicos se seleccionarán de manera que se reduzca el riesgo de accidentes químicos como emanaciones, explosiones e incendios.

En este trabajo se consideran y aplican varios de los doce principios de la química verde: la catálisis se emplea para convertir flujos de desechos de materias primas renovables en productos de mayor valor, maximizando de esta manera la "economía atómica" mediante reacciones que ocurren bajo condiciones suaves de temperatura y presión, sin el uso de disolventes adicionales. Por esta razón, en los siguientes apartados se tratará la valorización de la biomasa lignocelulósica.

1.2. Valorización de biomasa lignocelulósica

La biomasa fosilizada, como el carbón o el petróleo, se utiliza como combustible, mientras que el almidón y el azúcar se emplean en alimentación.⁷ Sin embargo, debido al creciente agotamiento de los combustibles fósiles y sus efectos negativos para el transporte, tales como las emisiones de gases de efecto invernadero, la contaminación, el agotamiento de recursos y los desequilibrios en la oferta y la demanda, en las próximas décadas, las fuentes de energía como el petróleo, gas natural y carbón serán reemplazadas por tecnologías más ecológicas que utilizan fuentes renovables como la biomasa, energía eólica, solar, mareomotriz, y geotérmica.⁸ Entre ellos, la biomasa, y en particular la biomasa lignocelulósica, es la única que se basa en carbono y puede ser utilizada tanto como fuente de energía como materia prima para la producción de materiales y productos químicos. Su producción global se estima que supera los 120 mil millones de toneladas anuales (con un peso base seco de alrededor de 10 mil millones de toneladas), conteniendo $2,2 \times 10^{21}$ J de energía.^{9,10} Esto es según la definición de la UE11 *“la biomasa es la fracción biodegradable de los productos, residuos y desechos de origen biológico procedentes de actividades agrarias, incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal, de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos, incluidos los residuos industriales y municipales de origen biológico.”* Estos residuos de origen biogénico se pueden emplear como materia prima para la obtención de biocombustibles y productos

químicos, así como para la producción de calor y electricidad en sistemas de generación de energía.¹²



Figura 1. Concepto de biomasa.

La biomasa lignocelulósica es la más abundante de los diferentes tipos de biomasa y está presente en casi todas las plantas y cultivos vegetales. La mayoría de los cultivos energéticos y la biomasa residual que se consideran para la producción de energía están hechos de materias primas lignocelulósicas, tales como pasto o hierba, desechos agrícolas, desechos municipales y desechos del procesamiento de la madera, entre otros. Además, los materiales lignocelulósicos, como los desechos agrícolas y forestales, así como los cultivos herbáceos y leñosos, pueden ser lo suficientemente abundantes como para proporcionar un recurso crucial para la fabricación de productos básicos.¹⁴

La biomasa lignocelulósica normalmente está constituida de hemicelulosa (25 –35%), celulosa (40 – 50%) y lignina (15 – 20%). Estas estructuras se ilustran en la Figura 2.⁸

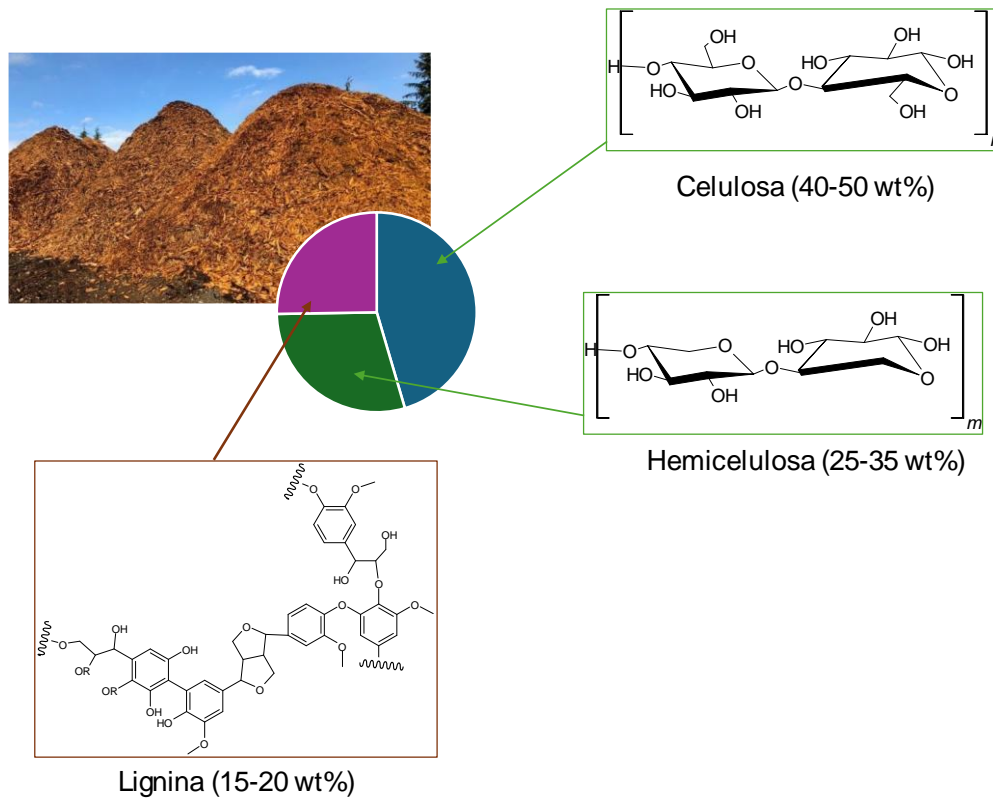


Figura 2. Composición de la biomasa lignocelulósica: celulosa, hemicelulosa y lignina.

El polímero de hemicelulosa se compone de diferentes azúcares C₅ y C₆, como D-xilosa, D-galactosa, D-arabinosa, D-glucosa y D-manosa, siendo la xilosa (C₅) la mayoritariamente presente. A partir de la fracción de hemicelulosa, se puede obtener un polisacárido llamado xilano, cuyo contenido oscila entre el 5 y 30%. Este polisacárido puede despolimerizarse en su monómero, la xilosa, mediante un proceso de hidrólisis ácida diluida.⁷ Por otro lado, la lignina se compone de unidades de fenilpropano y alcoholes aromáticos como el alcohol coniferílico, el alcohol sinapílico y el alcohol p-cumarílico. La red de lignina es compleja y tridimensional. Además, se encuentra generalmente en forma de masa amorfa rodeando las fibras de celulosa y hemicelulosa.⁷

Por último, la celulosa es un polímero compuesto por unidades de glucosa unidas por enlaces de β -glicosídicos con unas cadenas lineales altamente cristalinas y sin poros.⁷ A pesar de ser el recurso material vegetal más abundante, su estructura rígida y su naturaleza compuesta han limitado su explotación. La mayoría de las técnicas para convertir material lignocelulósico en productos químicos y combustibles se enfocan en un pretratamiento efectivo para liberar la celulosa del compuesto de lignina y romper su estructura rígida.¹³ Cuando se ha aislado, la celulosa se puede hidrolizar en monómeros de glucosa en condiciones más drásticas, a altas temperaturas y empleando ácido sulfúrico como

catalizador.¹³ Como se mencionó anteriormente, la biomasa lignocelulosa es la más abundante de entre los distintos tipos de residuos biogénicos, en la mayoría de los casos no es comestible, es económica y por lo tanto servirá como una excelente fuente de combustibles y productos químicos sin comprometer el suministro de alimentos.^{3,13}

En los últimos años, los sistemas de producción de bio-energía y bio-combustibles han recibido una gran atención como solución porque: I) pueden ser reemplazos de los sistemas limitados de combustibles no renovables debido a que absorben CO₂ durante el crecimiento y reducen la entrada de este gas a la atmósfera durante el ciclo del transporte. II) Los biocombustibles pueden suplir a los combustibles fósiles en la flota de transporte sin necesidad de cambios en los motores de combustión.¹² Aunque la valorización de la biomasa es un método importante y una alternativa viable para reemplazar los recursos fósiles actualmente empleados, convertir la biomasa en biocombustibles o productos de interés requiere una serie de desafíos que deben superarse, que incluyen una serie de pasos o etapas como la deconstrucción, la conversión catalítica, la separación y la purificación, lo cual conlleva condiciones difíciles de procesado que pueden resultar en una variedad de problemas ambientales.¹⁵ En este contexto, la catálisis heterogénea presenta un gran potencial para superar las barreras científicas y de ingeniería, haciendo que las rutas de producción de bio-combustibles a partir de biomasa lignocelulósica sean técnica y económicamente viables. Por ello, el desarrollo de catalizadores sólidos y su posible aplicación en procesos de valorización de biomasa lignocelulósica y sus derivados, ha adquirido una gran relevancia en los últimos años.¹⁶

1.3. La biorrefinería

El objetivo principal de la industria química es transformar las materias primas en productos de valor añadido, combustibles, moléculas plataforma, polímeros, materiales y productos farmacéuticos. Los recursos fósiles han sido la fuente principal de muchos procesos y transformaciones químicas en las últimas décadas. Sin embargo, debido al considerable agotamiento de estos, la sostenibilidad se está convirtiendo en una necesidad mundial, y tanto los sectores académicos como industriales han estado promoviendo el modelo de la "biorrefinería" como una solución para el desarrollo sostenible (Figura 3), cuyo progreso pretende sustituir la actual industria energética y química basada en el refinado de petróleo, presentando grandes perspectivas.^{9,17} Como concepto "*La biorrefinación es el procesamiento sostenible de biomasa para convertirla en un espectro de productos y energía comercializables*" o también una instalación que integra

tecnologías y equipos que pone en práctica la conversión de la biomasa utilizando procesos mecánicos, químicos, bioquímicos y termoquímicos en una variedad de bio-productos que pueden ser vendidos. Estos incluyen alimentos, piensos, materiales, productos químicos, bioquímicos y bioenergía.^{18,19}

Para ello, las materias primas renovales (biomasa, distintos tipos de residuos, etc.) son las que se refinan o mejoran para producir energía, combustibles y productos químicos mediante tecnologías de conversión.^{8,17} El principal desafío en la conversión de biomasa a combustibles o vectores energéticos es encontrar la manera de eliminar eficientemente el oxígeno de las materias primas y producir moléculas con elevada densidad energética y excelentes propiedades de combustión. En los procesos de conversión, el oxígeno se elimina en forma de CO₂ y H₂O. El primer paso consiste en la descomposición de los sólidos lignocelulósicos en productos hidrófilos más pequeños. Durante el segundo paso de conversión, se elimina más oxígeno de estos materiales hidrófilos, transformando la biomasa en el producto combustible, CO₂ y H₂O.¹⁶ Por consiguiente, la conversión de la biomasa requiere procesos químicos que ocurren en varias etapas. El producto o biocombustible ideal debería ser compatible con la infraestructura actual y tener características similares a la gasolina, el diésel y el combustible para aviones o incluso para barcos. Además, el proceso de conversión ideal permitiría obtener el mayor rendimiento posible de biocombustibles a un costo lo más bajo posible.¹⁶

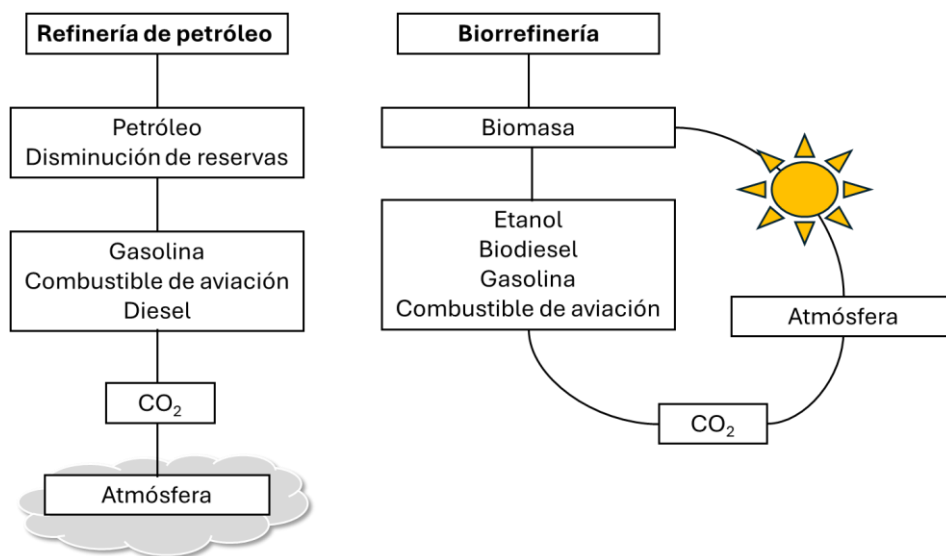


Figura 3. Representación esquemática de rutas de obtención de productos y emisión de CO₂: Refinería vs Biorrefinería.

Las biorrefinerías en ocasiones se comparan con las refinerías convencionales. Las principales diferencias entre ambas son: el petróleo se encuentra en forma líquida en la naturaleza y se identifica por un bajo contenido de oxígeno, en cambio, las materias primas que utilizan las biorrefinerías suelen ser sólidas y estar constituidas en gran medida por moléculas oxigenadas.¹⁷ La transformación de estas materias primas en productos valiosos puede anticiparse a través de conversiones posteriores de un conjunto de moléculas derivadas de la biomasa, conocidas como moléculas plataforma, tales como polioles (glicerina, sorbitol, xilitol, glicerol), ácidos orgánicos (ácido succínico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido láctico) u otras moléculas como el etanol, entre muchas otras.¹³

Además, las biorrefinerías pueden clasificarse de distintas maneras, atendiendo a las materias primas y los procesos de conversión que utilizan, así como a las moléculas plataforma y los productos que se obtienen.¹⁹ En primer lugar, en las biorrefinerías que emplean como materia prima biomasa de primera generación (1G), se obtienen biocombustibles 1G, principalmente biodiésel, bioetanol y biogás.²⁰ El inconveniente de las materias primas de biomasa 1G (maíz, trigo, cebada y caña de azúcar) es que compiten con la alimentación, además del uso de tierras agrícolas y agua.^{19,20} Esta problemática podría resolverse mediante la producción de biocombustibles a partir de desechos agrícolas y forestales, o de cultivos no alimentarios. Este es el caso del segundo tipo de biorrefinería que utiliza como materia prima la biomasa de 2G, produciendo biocombustibles de alta densidad energética (biocombustibles avanzados) en las biorrefinerías de 2G, ya que se emplean subproductos de otras industrias (paja de cereal, residuos forestales), desechos (materia orgánica de los desechos sólidos municipales) y materias primas específicas (otros cultivos energéticos) que no compiten con la alimentación.¹³ Por otro lado, el uso de algas como una fuente rica y sostenible de biocombustible, conocido como biocombustible de tercera generación (3G), fue el resultado de la búsqueda continua de fuentes alternativas para reducir la competencia por las tierras de cultivo alimentario. Las algas pueden cultivarse en lagunas poco profundas, estanques con canales en tierras marginales o estanques cerrados dando lugar a las biorrefinerías de tercera generación (3G).^{19,20} Por último, las biorrefinerías de cuarta generación (4G) utilizan algas, cianobacterias y cultivos genéticamente modificados. Antes de que puedan tener una aplicación comercial, todavía necesitan apoyo en varias etapas (investigación fundamental, investigación aplicada, prueba piloto o demostración),

sobre todo para aumentar el rendimiento final a productos que pueden obtenerse.¹⁹ Con el crecimiento de la industria de la biorrefinería en la última década, la atención se ha centrado prácticamente en su totalidad en operaciones que producen un único producto, como bioetanol (mediante fermentación) o biodiesel (mediante transesterificación de aceites vegetales o más recientemente hidrotreatmento catalítico de materias primas grasas). Como se conoce la estructura molecular del producto final, el diseño y evaluación de procesos de ingeniería es ideal para fijar objetivos de precios e identificar las tecnologías más prometedoras para la inversión en investigación. Sin embargo, estos métodos analíticos son menos efectivos en escenarios de producción de múltiples productos químicos, debido a las diferencias significativas entre la investigación de combustibles y de productos químicos.¹⁸

Por estas razones, la biorrefinería todavía escasea de competitividad con una refinería de petróleo. Sin embargo, esta se encuentra en el centro de la economía circular y los objetivos de sostenibilidad.¹⁹ En este sentido, el desarrollo de catalizadores y procesos catalíticos eficientes y sostenibles que permitan obtener uno o varios productos de interés a partir de la biomasa, y si es posible reduciendo los pasos reactivos o procesos posteriores de separación adquiere especial significado.⁵⁶

Actualmente, los principales procesos utilizados para convertir la biomasa en combustibles y productos químicos son las rutas termoquímicas que procesan la biomasa a altas temperaturas y presiones (por ejemplo, *la gasificación, la pirólisis y licuefacción*) (Figura 4). Tanto la gasificación como la pirólisis se ocupan de la biomasa completa, lo que conduce a plataformas e intermedios de gran interés, tales como el gas de síntesis y el bio-oil (o bio-aceite) de pirolisis.^{8,13} Por otro lado, la hidrólisis es un proceso más complejo que requiere de un tratamiento previo en el que la biomasa lignocelulósica se descomponga o separe en sus principales partes constituyentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) para luego realizar la hidrólisis y tratamientos posteriores para obtener los compuestos de interés (Figura 4). A continuación, se tratarán los diferentes métodos de conversión de la biomasa lignocelulósica mediante las rutas termoquímicas, cada una con sus propias vías tecnológicas.²¹

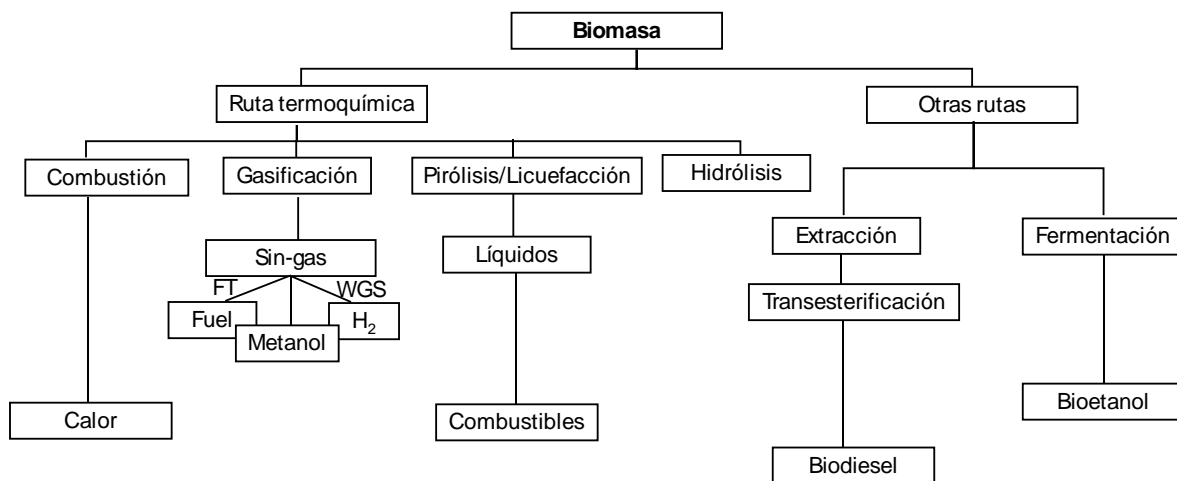


Figura 4. Procesos de conversión de la biomasa en la biorrefinería.

1.3.1. Conversión termoquímica de biomasa a energía

La conversión termoquímica implica la transformación de la biomasa en energía útil o fuentes de energía mediante el uso de calor. Este es un proceso de reforma a alta temperatura que rompe las macromoléculas de la biomasa y reforma la materia orgánica, convirtiendo la biomasa en una variedad de combustibles, como combustible directo (calor y energía), combustible sólido (bio-carbón o bio-char), combustible gaseoso (gas de síntesis) y combustible líquido altamente oxigenado (bio-aceite o bio-crudo). Las principales tecnologías de conversión termoquímica incluyen la combustión dirigida, la torrefacción, la gasificación (directa), la pirólisis y los procesos hidrotermales.²² Muchos factores, incluida la cantidad y el tipo de materia prima de tipo biomasa lignocelulósica, el tipo de energía o combustible y su uso final, las circunstancias financieras, los principios ambientales y los aspectos específicos del proyecto, afectan la elección de la tecnología de conversión más adecuada.²²

1.3.1.1. La combustión

La combustión de biomasa implica su quema con aire para convertir la energía en calor, potencia mecánica y/o electricidad utilizando diversos dispositivos como hornos, estufas y turbinas de vapor. Es factible únicamente para biomasa con menos del 50% de contenido de humedad, a menos que se pre-seque. La biomasa con altos niveles de humedad es más adecuada para métodos de conversión biológica. Las plantas de combustión pueden variar en tamaño desde muy pequeñas (como las utilizadas para calefacción doméstica) hasta grandes plantas industriales que van desde 100 a 3000 MW.²³ La co-combustión de biomasa en plantas de energía de carbón es una opción particularmente atractiva debido

a la alta eficiencia con la que estas plantas convierten la energía. Las eficiencias de conversión de bioenergía para plantas de energía que queman biomasa suelen estar entre el 20% y el 40%. Se logran aumentar al utilizar sistemas que superan los 100 MWe o cuando la biomasa se co-combustiona con carbón en plantas de energía. El ciclo Stirling, un tipo de ciclo de motor térmico, actualmente tiene limitaciones para su expansión más allá de bajas salidas de potencia a pesar de utilizar la combustión para entregar potencia de eje directamente.²³

1.3.1.2. La gasificación

Por otro lado, la gasificación de la biomasa con la posterior síntesis catalítica de Fischer-Tropsch son tecnologías eficaces para la obtención de biocombustibles de segunda generación para automóviles. No obstante, este proceso favorable combinado aún no ha llegado a la comercialización y en la actualidad solo existen plantas piloto, la mayoría de ellas ubicadas en Europa, debido a que se encuentran en continuas investigaciones.²¹ La gasificación es la transformación de la biomasa en una mezcla de gases combustibles mediante la oxidación parcial de la biomasa a elevadas temperaturas, generalmente entre 800 y 900°C. El gas de bajo poder calorífico (CV) generado es el gas de síntesis (CO + H₂) que puede quemarse directamente o usarse como combustible para motores y turbinas de gas. Además, se puede usar como materia prima para generar productos químicos como el metanol, entre otros.²² El ciclo combinado con gasificación integrada de biomasa (BIG/CC) es una tecnología prometedora que utiliza turbinas de gas para convertir combustible gaseoso en electricidad con alta eficiencia. El gas de síntesis se puede emplear como materia prima en diferentes procesos como “Fischer-Tropsch” y reacción de desplazamiento de gas de agua (“Water Gas Shift”), entre otros.²²

1.3.1.3. La torrefacción

La torrefacción es un método de pretratamiento termoquímico que se realiza a temperaturas de entre 200 y 300°C en atmósfera inerte. Este proceso elimina la humedad y seca la biomasa. La biomasa resultante experimenta cambios físicos, volviéndose más escamosa y ligera, lo que mejora su capacidad de molienda. La reducción en peso y densidad aparente facilita y abarata su embalaje y transporte.²⁴

Durante la torrefacción, la ruptura de los grupos OH hace que el material pierda su tendencia a absorber agua, manteniéndose estable e hidrófobo durante el almacenamiento. Esto da lugar a la formación de estructuras insaturadas (de naturaleza no polar), que es

crucial para proteger la biomasa torrefactada contra la degradación biológica. La biomasa torrefactada puede utilizarse como combustible sólido para aplicaciones domésticas e industriales, y también puede mezclarse con carbón en calderas de carbón pulverizado.²⁴

1.3.1.4. La pirólisis

La palabra proviene de los términos griegos "pyro", que significa fuego, y "lysis", que significa descomposición o ruptura en partes constituyentes.²⁴ La pirólisis es un proceso que convierte la biomasa en fracciones líquidas (bio-aceite o bio-crudo), sólidas y gaseosas al calentar sin aire a unos 350-500°C y llegar hasta 700-800°C.^{22,24} En estas condiciones, las largas cadenas de compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno en la biomasa se descomponen en moléculas más pequeñas, produciendo gases, vapores condensables (como alquitranes y aceites) y carbón vegetal sólido. La velocidad y el grado de descomposición de cada componente dependen de varios factores del proceso, como la temperatura del reactor, la velocidad de calentamiento de la biomasa, la presión, la configuración del reactor, el tipo de material utilizado, etc.²⁴ Para producir una mayor cantidad de bio-aceite, se emplea la pirólisis rápida, que permite convertir la biomasa en bio-crudo líquido con una eficiencia de hasta el 80%. Este bio-aceite puede utilizarse en motores y turbinas, y también se está evaluando su uso como materia prima en refinerías. Sin embargo, aún existen desafíos, como su naturaleza corrosiva y su menor estabilidad térmica. Para ciertas aplicaciones, es necesario mejorar los bio-aceites reduciendo su contenido de oxígeno y eliminando los álcalis mediante hidrogenación y craqueo catalítico del aceite.²² Además, este proceso ha despertado mayor interés en la producción de combustibles líquidos debido a sus ventajas en almacenamiento, transporte y versatilidad en aplicaciones como motores de combustión, calderas y turbinas. Cabe destacar que la gestión de biomasa sólida y residuos es complicada y costosa, lo que también impulsa su investigación. Sin embargo, esta tecnología aún se encuentra en una etapa temprana de desarrollo y necesita superar diversas barreras técnicas y económicas para competir con las técnicas tradicionales basadas en combustibles fósiles.²⁴

La pirólisis se puede clasificar en tres categorías principales dependiendo de las condiciones: convencional, rápida y ultrarrápida. Estas categorías se diferencian en la temperatura del proceso, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia de los sólidos, el tamaño de las partículas de biomasa, entre otros factores. Sin embargo, la

proporción de los productos generados varía según el tipo de pirólisis y los parámetros operativos, como se ilustra en la Tabla 1.²²

Tabla 1. Tipos de pirólisis y sus principales características.

Proceso de pirólisis	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento (K/s)	Temperatura (°C)	Productos obtenidos
Lento	5-30 min	Lenta	600	Gas, bio-oil y biochar
Rápido	0,5-5 s	Rápida	650	Bio-oil
Ultrarrápido	< 1 s	Muy Rápida	<650	Bio-oil

1.4. Pirólisis rápida de biomasa para la producción de bio-aceites

En especial, la pirólisis rápida implica la descomposición térmica de partículas de biomasa en ausencia de oxígeno que generalmente se lleva a cabo a temperaturas moderadas, entre 450 y 600°C y con tiempos de residencia cortos, entre 0,5-5 segundos. Los productos resultantes incluyen sólidos (como carbón vegetal o bio-char), gases no condensables (como óxidos de carbono y metano, entre otros) y una fase condensable que contiene principalmente compuestos orgánicos más o menos oxigenados y agua.²⁵ Este proceso ofrece el mayor rendimiento en la producción de combustibles líquidos y conserva la mayor parte de la energía de las materias primas (biomasa) en estos productos. La conversión de biomasa lignocelulósica mediante pirólisis rápida también está cerca de alcanzar la comercialización.²³

Después del enfriamiento y la condensación se recupera el bio-aceite, también conocido como aceite de pirólisis, un líquido orgánico de color marrón oscuro con una composición química variada que presenta un rendimiento de hasta del 75-80% en peso en forma seca, pero el cual presenta la mitad del poder calorífico que los combustibles fósiles.²⁶ Su composición es variada e incluye agua (10-30%), además de ácidos orgánicos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, azúcares, fenoles y oligómeros derivados de la lignina, diferenciándose así de los combustibles derivados del petróleo (Figura 5).^{23,26} Destacando que entre el 40 y 60% del carbono del bio-aceite está constituido por compuestos oxigenados ligeros que presentan 5 carbonos o menos como, por ejemplo: ácido fórmico (C₁); ácido acético (C₂); acetol (C₃); ácido butanoico (C₄); furfural (C₅), entre otros. Estos

son los compuestos más abundantes en este rango.²⁷ La degradación de la celulosa y la hemicelulosa es la principal fuente de azúcares y derivados, incluidos los furanos, mientras que la descomposición térmica de la lignina produce compuestos aromáticos oxigenados.²⁸

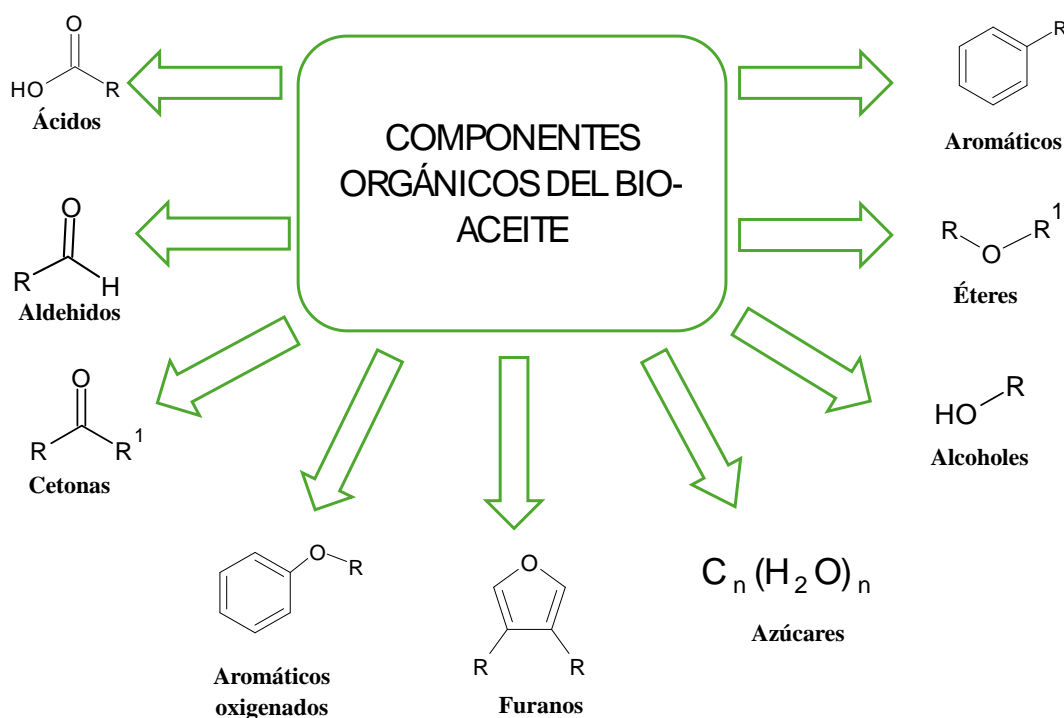


Figura 5. Principales grupos o familias de compuestos orgánicos presentes en el bio-aceite.

Aunque el bio-aceite es una fuente de energía alternativa prometedora, enfrenta diversas dificultades técnicas para su comercialización. Estas dificultades incluyen su alta acidez (pH = 2-3), principalmente relacionado con el contenido de ácido acético y ácido fórmico, alta viscosidad, alto contenido de humedad, bajo poder calorífico, corrosividad e inestabilidad química que se promueven durante el almacenamiento.^{23,29} En comparación con los combustibles fósiles, que tienen un poder calorífico de 40 a 45 MJ/kg, el bio-aceite presenta un menor poder calorífico (16,79-19,00 MJ/kg) debido a la gran cantidad de compuestos oxigenados y su elevado contenido de humedad, lo que limita su uso directo como combustible para el transporte. Las moléculas oxigenadas de bajo peso molecular, como alcoholes y aldehídos, contribuyen a la homogeneidad del bio-aceite al actuar como surfactantes para los compuestos de mayor peso molecular, que suelen ser apolares e inmiscibles en agua. Esto significa que el bio-aceite tiene una naturaleza polar debido a su alto contenido de agua, lo que lo hace inmisible con el petróleo crudo.²⁹

Por lo tanto, es necesario mejorar la calidad del bio-aceite para que cumpla con las especificaciones requeridas para su uso como combustible para el transporte. En la Tabla 2 se muestra la comparación entre las propiedades del bio-aceite de pirólisis rápida de biomasa y del crudo del petróleo.²³

Tabla 2. Comparación entre las principales propiedades físicas y químicas del bio-aceite de pirolisis de biomasa y de crudo del petróleo.²⁹

Propiedades físicas	Bio-aceite	Crudo del petróleo
Agua (% en peso)	15-30	0,1
pH	2,8-3,8	-
Densidad (kg/l)	1,05-1,25	0,86
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	16-19	44
Viscosidad (50°C) (cP)	40-100	180
C (%)	55-65	83-86
H (%)	5-7	11-14
O (%)	28-40	<1
N (%)	<0,4	<1
S (%)	<0,05	<4
Cenizas (% en peso)	<0,2	0,1

Para ello, se han empleado diversas rutas químicas como el craqueo catalítico, el reformado catalítico, la aromatización, la cetonzación/condensación aldólica y el hidrotratamiento. Además, se ha encontrado que una de las tecnologías más prometedoras para la producción de biocombustibles es la combinación de la pirólisis rápida de biomasa seguida de un hidrotratamiento catalítico tanto suave como profundo.³⁰

1.5. Métodos de mejora del bio-aceite de pirólisis de biomasa

1.5.1. Hidrodesoxigenación (HDO) e hidrocraqueo (HC)

Entre los métodos para mejorar los bio-aceites obtenidos mediante pirólisis rápida de biomasa, se utilizan con mayor frecuencia el hidrotratamiento catalítico, para eliminar el contenido de oxígeno (HDO) mediante H₂ a alta presión; y el hidrocraqueo catalítico (HC) a altas temperaturas, formando fragmentos pequeños a partir de grandes moléculas de bio-aceite.³¹

La hidrodesoxigenación (HDO) es una alternativa de hidrotratamiento interesante que se lleva a cabo en presencia de un catalizador e hidrógeno a temperaturas moderadas (300-600°C) donde el oxígeno se puede eliminar en forma de H₂O. (Figura 6)³²

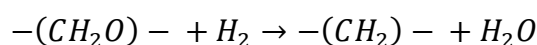


Figura 6. Estequiometría de la reacción HDO por Mahfud et al; 2007³²

En general, esta tecnología es efectiva para reducir considerablemente el contenido de oxígeno en los bio-aceites pirolíticos, mejorando así sus propiedades como combustible. Sin embargo, presenta algunas desventajas, como el consumo significativo de H₂ al hidrogenar numerosos compuestos ligeros y la generación de grandes cantidades de agua. Para aumentar la rentabilidad y eficacia del proceso, se pueden emplear tecnologías adicionales, como la extracción líquido-líquido empleando agua como disolvente verde y económico.

1.6. Valorización catalítica de efluentes acuosos

La producción de biocombustibles y productos químicos a partir de biomasa siempre implica la presencia de agua, la cual puede ser generada durante el proceso como consecuencia de la polimerización de derivados de lignina o, por otro lado, se adiciona para obtener la separación del bio-aceite en dos fases.²⁸ Esta última se denomina fraccionamiento primario, es un paso importante en la recuperación de productos químicos del bio-aceite, donde se añade agua (más del 30% en peso dependiendo de la composición del bio-aceite) provocando la separación en fracciones o mezclas menos complejas. De esta manera, se pueden diferenciar claramente una fase orgánica (rica en compuestos derivados de lignina) y otra fase acuosa (rica en compuestos derivados de la hemicelulosa y celulosa).^{33,34}

La mayoría de los compuestos orgánicos ligeros que contienen oxígeno (10-40%) son transferidos a la fase acuosa junto con los compuestos inorgánicos disueltos.²⁸ Estas fracciones acuosas, que contienen ácidos C₁-C₄ (como el ácido acético, fórmico...), aldehídos, cetonas, alcoholes, azúcares y pequeñas cantidades de compuestos más pesados solubles en agua, son actualmente identificadas como efluentes residuales en biorrefinerías.³⁵

Considerando la importancia actual y futura de los biocombustibles y la generación de energía de manera sostenible, se ha prestado especial atención a la valorización de estos efluentes acuosos que contienen compuestos de cadena corta y bajo valor. Por un lado, a partir del reformado de la fase acuosa (APR) en hidrógeno o gas de síntesis, desarrollado por Dumesic y colaboradores, a través de reformado con vapor.³⁴ Este proceso es interesante porque permite producir hidrógeno a partir del propio bio-aceite, siendo a la vez este hidrógeno necesario para la producción de biocombustibles.³⁴ Y, por otro lado, mediante reacciones de formación de enlaces C-C (cetonización, condensación aldólica y esterificación) (Figura 7), sobre las que se hará hincapié en los apartados posteriores.

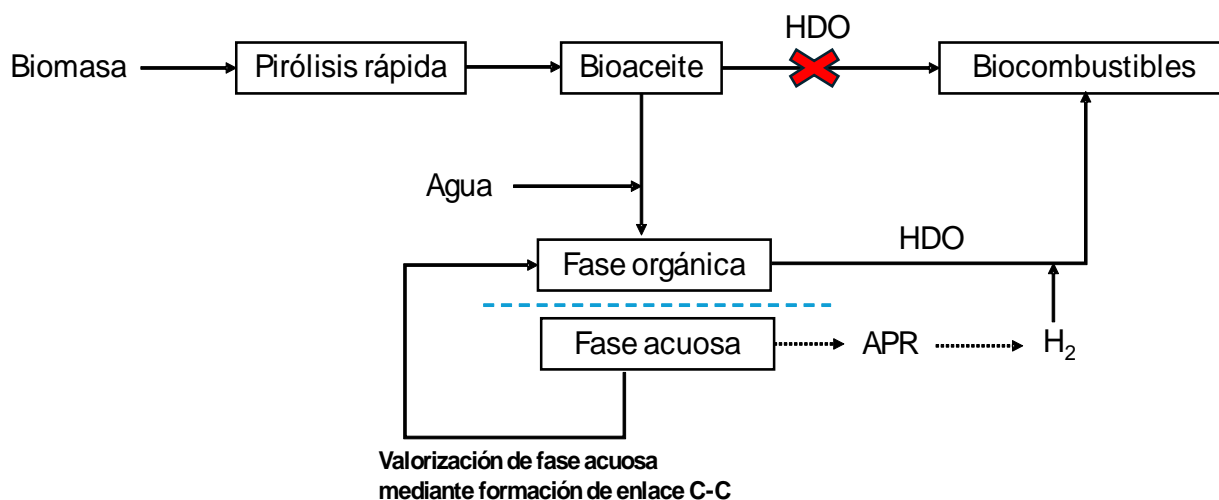


Figura 7. Diagrama de flujo del proceso de valorización de efluentes acuosos mediante la formación de enlaces C-C y el reformado de la fase acuosa (APR).

1.6.1. Reacciones enlaces C-C

Recientemente se ha destacado la transformación de estos compuestos solubles en agua como una estrategia alternativa y ventajosa a través de reacciones de formación de enlaces C-C “one pot”, tales como la condensación aldólica y la cetonización. La formación de enlaces carbono-carbono (C-C) es un proceso fundamental en la química orgánica para la

construcción de moléculas de interés. En este caso, las fases acuosas están constituidas principalmente de carbohidratos, por ejemplo, pentosas (C₅) y hexosas (C₆) que se pueden acoplar transformándose en intermediarios de larga cadena para su futura optimización en combustibles alternativos a la gasolina (C₆-C₉), al queroseno (C₉-C₁₅) o diésel (C₉-C₂₀).²³ Sin embargo, y como ya se ha mencionado previamente, los principales componentes de la fase acuosa obtenidas del bio-aceite o líquido de pirólisis son ácidos orgánicos, aldehídos, cetonas, alcoholes y otros compuestos oxigenados de cadena corta (C₁-C₄). De esta manera, la cetonización y la condensación aldólica juegan un papel importante en el proceso de valorización de estos compuestos en productos de mayor peso molecular mediante la formación de enlaces C-C anteriormente mencionado. A su vez, el uso de catalizadores heterogéneos puede hacer más sencillo el procedimiento, fomentar una producción ecológica y reducir el gasto de fabricación.³⁶

1.6.1.1 Reacción de cetonización

La cetonización, también denominada descarboxilación cetónica, es una reacción química en la que dos moléculas de ácido carboxílico reaccionan para generar una cetona lineal, CO₂ y agua (Figura 8).²⁷ Este es un proceso clave para transformar los oxigenados ligeros (C₁-C₄) debido a varias razones. En primer lugar, una característica atractiva de esta reacción es que no necesita hidrógeno para deshacerse del oxígeno. En segundo lugar, es posible llevarla a cabo con catalizadores de óxidos de metales de transición, los cuales son más económicos que los metales nobles necesarios para la hidrogenación.³⁷ Se conoce que los catalizadores basados en TiO₂ incluso exponiendo en la superficie del material diferentes caras o fases cristalinas, son activos para reacciones de condensación de carácter ácido.³⁷ Además, el Nb₂O₅ presenta estabilidad y propiedades ácidas, lo que lo convierte en un material de interés para la catálisis heterogénea en condiciones de altas temperaturas y en presencia de agua.³⁵ Por último, y destacando su importancia, la cetonización transforma los ácidos corrosivos en cetonas que pueden actuar como intermediarios más estables para formar enlaces C-C consecutivamente mediante condensación aldólica dando como resultado una cadena de carbono más extensa que se asemeja a la gasolina, queroseno y/o diésel.^{27,38} Así, por ejemplo, en la cetonización del ácido acético, la principal sustancia que se forma es la acetona.²⁷

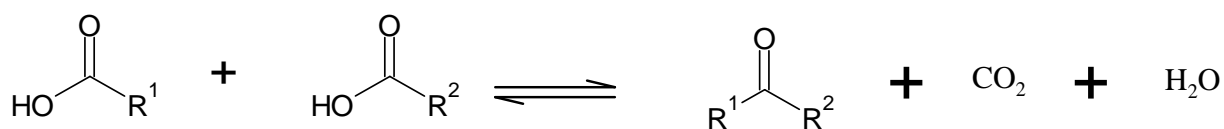


Figura 8. Reacción de cetonización de dos moléculas de ácido orgánico.

Edward L. Kunkes et al. han comprobado que los ácidos carboxílicos presentes en la mezcla de especies mono-funcionales derivadas de carbohidratos mencionada anteriormente pueden ser cetonizados con una eficiencia cercana al 100% utilizando un catalizador del tipo óxido mixto de CeZrO_x a temperaturas entre 623 y 673 K.³⁶

1.6.1.2. Reacción de condensación aldólica

Por otro lado, las reacciones de condensación aldólica son importantes en la síntesis de compuestos orgánicos de interés derivados de biomasa, ya que permiten la formación de diversas especies con grupos carbonilo a partir de carbohidratos y derivados, como furfuránicos, di-hidroxiacetona y acetona, entre otros.³⁹ Esta reacción consiste en la condensación de aldehídos y cetonas en medio básico formando aldoles que posteriormente se deshidratan por calentamiento para originar un carbonilo α,β -insaturado.⁴⁰ (Figura 9)

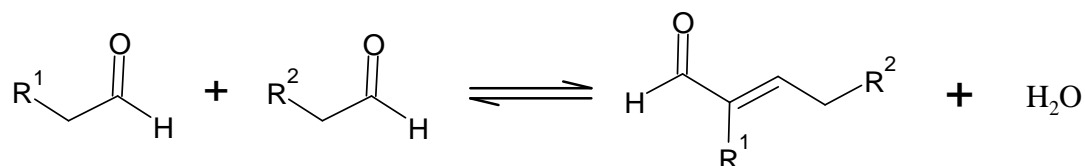


Figura 9. Reacción de condensación aldólica de dos moléculas con grupo carbonilo.

Para la condensación aldólica se emplean frecuentemente en la industria muchos catalizadores básicos homogéneos, como el hidróxido de calcio y de sodio. No obstante, estas actividades producen grandes volúmenes de aguas residuales que necesitan ser tratadas, lo que conlleva gastos extra para su eliminación. Por lo que crear un catalizador heterogéneo que sea activo y estable podría simplificar el procedimiento, fomentar una producción ecológica y reducir los gastos de producción. Algunos catalizadores heterogéneos efectivos para la condensación aldólica incluyen álcalis, óxidos alcalinotérreos, resinas de intercambio aniónico, fosfatos, MCM-41 e hidrotalcitas.³⁶

Hace poco tiempo se comprobó que los catalizadores heterogéneos pueden catalizar reacciones de condensación de manera efectiva a través de catálisis ácido-base

cooperativa. Dado que los ácidos y bases fuertes pueden desencadenar múltiples reacciones secundarias no deseadas en el bio-aceite, sería óptimo emplear un catalizador bi-funcional que facilite la participación de ácidos y bases suaves en la deseada condensación aldólica.⁴¹

En este trabajo, se estudiarán óxidos mixtos de metales de transición conteniendo Sn obtenidos por co-precipitación como posibles catalizadores ácido de Lewis en la reacción de condensación de compuestos oxigenados ligeros presentes en mezclas acuosas derivadas de tratamientos primarios de fracciones de biomasa. Específicamente, se examinará la combinación de estaño con otros metales de transición como Ti y Nb, para generar óxidos metálicos robustos como del tipo Sn-Ti y Sn-Nb, entre otros.⁵⁷

Diversos estudios han indicado que los catalizadores del tipo óxidos metálicos mixtos, que contienen sitios ácidos de Lewis y Brønsted, pueden ofrecer funcionalidades superiores a los ácidos inorgánicos convencionales. La eficacia de estos catalizadores podría estar relacionada con propiedades deseables, como una mayor estabilidad, no toxicidad y gran área superficial.⁴²

1.6.1.3. Reacción de esterificación

Como se ha mencionado en los apartados anteriores, los compuestos con grupos carboxílicos, como ácidos fórmico o acético, disminuyen el valor energético del bio-aceite y lo vuelven corrosivo y químicamente inestable. La esterificación de compuestos ácidos se presenta como un proceso sencillo que puede disminuir la acidez, el contenido de agua y la viscosidad de los efluentes acuosos del bio-aceite, además de potenciar su estabilidad química.^{25,34} Se ha comprobado que agregar disolventes orgánicos como el etanol (alrededor del 10% en peso) juntos con el uso de catalizadores ácidos (zeolitas, óxidos metálicos mixtos, resinas de intercambio, etc.) aumentan la estabilidad del aceite de pirólisis diez veces más (según el aumento potencial de la viscosidad), a través de dos mecanismos, la formación de ésteres (Figura 10) y la formación de acetales (Figura 11), respectivamente.^{25,34}

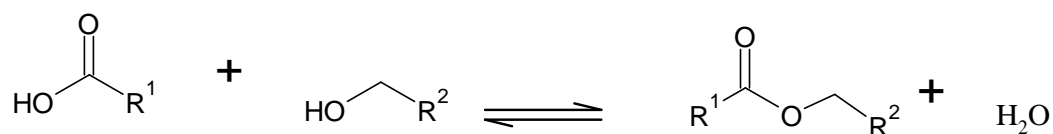


Figura 10. Reacción general de formación de ésteres.

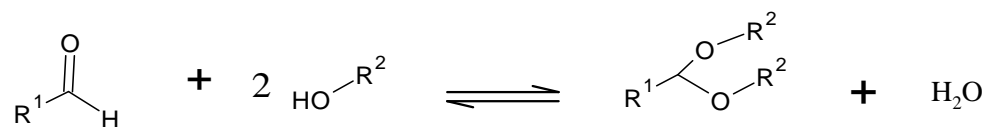


Figura 11. Reacción general de formación de acetales.

Debido a que la esterificación con ácidos orgánicos se ve restringida por el equilibrio termodinámico, la remoción de agua y/o éster es esencial para el progreso de la reacción. Una alternativa sugerida es la adsorción química en tamices moleculares. Una opción diferente es alcanzar altas eficiencias mediante destilación reactiva semi-continua, la cual facilita la remoción del producto mientras se está procesando.

Finalmente, y basándose en lo mencionado anteriormente, en este trabajo de TFM se llevará a cabo un estudio comparativo de diferentes catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos capaces de conducir la condensación de varios compuestos oxigenados ligeros representativos de los presentes en una fracción acuosa derivada del bio-aceite diluidos en agua (Mezcla Modelo). La investigación se centra en evaluar la influencia de la composición del catalizador u óxido metálico mixto sobre la actividad catalítica y la formación de productos condensados de mayor peso molecular, con el objetivo de desarrollar un material altamente eficiente, que ofrezca rendimientos superiores al catalizador de referencia y sea resistente a la desactivación en condiciones de reacción.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Máster en Química Sostenible es la valorización de los compuestos orgánicos oxigenados ligeros presentes en una fase acuosa procedente de un tratamiento primario de la biomasa (por ejemplo, pirólisis de biomasa lignocelulósica, deshidratación de azúcares, etc.) para obtener productos condensados que pueden ser utilizados como aditivos en combustibles líquidos, mediante reacciones de condensación catalítica consecutivas empleando catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos. Para ello se abordarán los siguientes puntos:

- 1) Se realizarán ensayos preliminares de condensación catalítica consecutiva de compuestos oxigenados ligeros presentes en una mezcla acuosa modelo con catalizadores heterogéneos, tales como óxidos comerciales de SnO_2 , Nb_2O_5 , TiO_2 anatasa, estudiando su actividad y estabilidad en las reacciones y comparando con el catalizador de referencia $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}$.
- 2) Se estudiarán como catalizadores en la condensación de compuestos oxigenados ligeros en agua óxidos metálicos mixtos de Sn/Nb y Sn/Ti previamente sintetizados en el grupo de investigación del ITQ mediante co-precipitación, evaluando la influencia de su composición en la actividad catalítica y el rendimiento a productos condensados de interés.
- 3) Se realizará la síntesis de óxido mixtos tri-metálicos del tipo SnGaNb, SnZrNb y SnWNb mediante el método de co-precipitación, se caracterizarán por diferentes técnicas analíticas con el fin de obtener materiales con propiedades estructurales, texturales y características ácidas controladas y que presenten una gran estabilidad en reacciones de condensación. Se evaluará su actividad catalítica en las reacciones de condensación en cuestión y se estudiarán las condiciones de reacción, con el objetivo de optimizar los rendimientos de los productos de interés.
- 4) Se seleccionarán los mejores catalizadores y se estudiará su actividad catalítica en la condensación catalítica consecutiva de compuestos oxigenados ligeros en agua empleando una mezcla modelo más diluida y compuesta por compuestos oxigenados diferentes a los antes empleados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos y disolventes

Durante esta investigación, se emplearon productos químicos de pureza (>90,0%) utilizados como reactivos mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Reactivos y disolventes para su estudio.

N°	Compuesto	Proveedor	Pureza (%)
1	Metanol	Scharlab	-
2	Etanol	Scharlab	96,0
3	Acetol	Sigma-Aldrich	90,0
4	Propanal	Sigma-Aldrich	-
5	Ácido acético	Sigma-Aldrich	99,8
6	Clorobenceno	Sigma-Aldrich	99,8
7	2-metil-2-pentenal	Merck Life Science S.L.U	97,0
8	2,3-hexanodiona	Merck Life Science S.L.U	90,0
9	2-heptanona	Sigma-Aldrich	98,0
10	Acetona	Merck Life Science S.L.	99,5
11	3-pentanona	Merck Life Science S.L.U	99,0
12	Acetato de etilo	Merck Life Science S.L.U	-
13	3-metilciclopentanona	Merck Life Science S.L.U	99,0
14	3-metilciclohexanona	Merck Life Science S.L.U	97,0
15	2-etilciclohexanona	ABCR	-
16	2,3,6-trimetilfenol	Merck Life Science S.L.U	97,0
17	4-terc-butilciclohexanona	Merck Life Science S.L.U	99,0
18	Ácido fórmico	Merck Life Science S.L.U	98,0
19	Formaldehído	Fisher	-
20	Acetato de metilo	Merck Life Science S.L.U	99,0
21	Dimetoximetano	Merck Life Science S.L.U	99,0
22	Metilformiato	Merck Life Science S.L.U	99,0
23	Acrilato de metilo	Merck Life Science S.L.U	99,0
24	1-propanol	Merck Life Science S.L.U	99,5

3.2. Catalizadores comerciales y precursores metálicos

En la primera parte del trabajo experimental, se han probado diversos catalizadores comerciales para observar su comportamiento en la condensación catalítica consecutiva con la mezcla acuosa modelo. De esta manera, los siguientes catalizadores comerciales, tales como SnO₂, TiO₂, Nb₂O₅ y CeZrO_x fueron usados en este estudio. (Tabla 4)

Tabla 4. Catalizadores comerciales empleados durante esta investigación.

Compuesto	Fabricante	Área superficial (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)
SnO ₂	Sigma-Aldrich	15	0,01
TiO ₂ anatasa	Sigma-Aldrich	100	0,20
CeO ₂ /ZrO ₂	Sigma-Aldrich	112	0,01
Nb ₂ O ₅	Sigma-Aldrich	15	0,01

Además, se sintetizaron catalizadores del tipo óxidos metálicos mixtos empleando distintos precursores metálicos para su preparación, como los que se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Precursores metálicos empleados para la síntesis de los catalizadores.

Compuesto	Fórmula molecular	Número CAS	Pureza (%)	Fabricante
Cloruro de estaño (IV) pentahidratado	SnCl ₄ · 5H ₂ O	10026-06-9	98	Sigma-Aldrich
Oxisulfato de titanio (IV) hidratado	TiOSO ₄ · xH ₂ O	13825-74-6	99,9	Riedel-de Haen
Oxalato de niobio monooxalato aducto	C ₁₀ H ₅ NbO ₂₀	21348-59-4	-	ABCR
Nitrato de galio	GaN ₃ O ₉ · xH ₂ O	69365-72-6	99,9	Sigma -Aldrich
Hidrato de oxinitrato de zirconio	N ₂ O ₇ Zr · xH ₂ O	14985-18-3	99	Sigma-Aldrich
Hidrato de metatungstato de amonio	H ₂₆ N ₆ O ₄₀ W ₁₂ · xH ₂ O	12333-11-8	85	Sigma-Aldrich

Tanto los catalizadores comerciales como los sintetizados en este trabajo fueron calcinados en aire a 450-600°C durante 2h con una rampa de temperatura de 2°C/min, para eliminar el agua adsorbida y los contaminantes.

3.3. Síntesis de catalizadores

A continuación, se describirá el procedimiento seguido para la síntesis por el método de co-precipitación de óxidos metálicos mixtos del tipo bi-metálicos y tri-metálicos estudiados en este TFM.

3.3.1. Síntesis de óxidos metálicos mixtos por co-precipitación

La co-precipitación ocurre cuando dos o más sustancias se precipitan al mismo tiempo en un disolvente. La co-precipitación generalmente ocurre debido a la sobresaturación, que incluye la nucleación, crecimiento y aglomeración de partículas en una disolución. La nucleación es la etapa crucial en la co-precipitación, dado que inicia la formación de partículas, seguida por procesos adicionales como la maduración de Ostwald y la agregación.⁴³

En esta tesis de máster, y en base a la investigación previa realizada por el grupo de investigación del Dr. M. E. Domine sobre síntesis de óxidos metálicos mixtos mediante diferentes métodos de preparación, se estudió la preparación de catalizadores bi-metálicos basados en óxidos de Sn/Ti y Sn/Nb mediante el método de co-precipitación. En estos casos, se prepararon materiales bi-metálicos del tipo SnTi-x y SnNb-x (donde x es la relación molar Sn/(Sn+Metal) en el material). Las composiciones teóricas se encuentran detalladas en la Tabla 6

Tabla 6. Composición de los tres catalizadores mixtos bi-metálicos.

Óxido mixto	Composición teórica (mol)		
	Sn	Nb	Ti
SnNb-0,50	0,5	0,5	-
SnNb-0,58	0,58	0,42	-
SnTi-0,18	0,18	-	0,82

También se prepararon nuevos óxidos metálicos mixtos del tipo tri-metálicos basados en Sn/Nb/Metal (siendo el Metal= W, Zr, Ga) mediante co-precipitación, cuyas composiciones teóricas se encuentran detalladas en la Tabla 7.

Tabla 7. Composición de los tres catalizadores mixtos tri-metálicos.

Óxido mixto	Composición teórica (mol)		
	Sn	Metal (W,Zr,Ga)	Nb
SnWNb	0,5	0,05	0,45
SnZrNb			
SnGaNb			

Para la síntesis de los óxidos mixtos bi-metálicos y tri-metálicos (Tabla 7 y Tabla 7) los precursores metálicos se añadieron, en las cantidades calculadas correspondientes para cada uno de ellos, a 100,0 mL de agua Milli-Q, y la mezcla se agitó hasta lograr su completa disolución. Seguidamente, se añadió gota a gota una disolución de NH_4OH al 28wt% hasta que la disolución alcanzó un $\text{pH}=9$. El gel obtenido se transfirió a un recipiente y se dejó envejecer a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente, se lavó con agua hasta alcanzar un pH neutro, se filtró y el sólido recuperado se secó en estufa durante toda la noche a 100°C . Finalmente, los materiales se calcinaron en corriente de aire a 600°C durante 2 horas con una rampa de temperatura de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ para eliminar el agua y contaminantes, antes de su uso en la reacción de condensación catalítica consecutiva en fase acuosa.

3.4. Técnicas de caracterización de los catalizadores

Se han llevado a cabo distintas técnicas de caracterización para estudiar los catalizadores heterogéneos sintetizados en el laboratorio y así obtener información sobre sus propiedades estructurales, texturales y fisicoquímicas. A continuación, se explicará en qué consiste cada una de ellas.

3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica utilizada para identificar la estructura tridimensional de materiales cristalinos. Este procedimiento emplea rayos X, un tipo de radiación electromagnética, para investigar y describir el espacio interatómico dentro de un cristal ofreciendo información única ya que cada compuesto presenta un diagrama de difracción único.⁴⁴

Cuando los rayos X atraviesan una estructura cristalina, son desviados por las diferentes capas atómicas o moleculares presentes en el cristal. Estos rayos desviados experimentan

interferencias constructivas o destructivas. La interferencia constructiva ocurre cuando los efectos de dos ondas "en fase" se combinan, cumpliendo así con la ley de Bragg.⁴⁴

$$n * \lambda = 2 * d * \text{sen}(\theta) \text{ (ec.1)}$$

Donde:

n: es un número entero.

Θ : es el ángulo de incidencia de los rayos X en una estructura cristalina.

d: es la distancia entre planos.

λ : es la longitud de onda de los rayos X difractados.

La preparación de la muestra consistió en la molienda de los catalizadores hasta obtener un polvo fino y homogéneo. A continuación, se colocaron en un porta muestras y se procede con el análisis.

El análisis de los catalizadores mediante difracción de rayos X se empleó para identificar las fases cristalinas de los catalizadores sintetizados en este estudio. Para este propósito, se utilizó un difractómetro PANanalytical Cubix Pro, equipado con un detector PANanalytical X-Celerator, operando a 40kV y 35 mA, con una velocidad de escaneo de 2 min⁻¹. El equipo está provisto de una rendija de divergencia variable y opera en modo de área irradiada fija. Los difractogramas se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando radiación K α de Cu, cubriendo un rango de $2\theta = 0-90^\circ$ con un tamaño de paso de 0,04°, lo que permite representar la intensidad frente al ángulo y así determinar la ubicación de los diversos átomos.

3.3.2. Espectroscopía de plasma con acoplamiento inductivo (ICP)

La espectroscopía de plasma con acoplamiento inductivo es una técnica analítica que permite determinar de manera cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica en niveles de traza y ultra-traza a partir de muestras en disolución acuosa.

La muestra líquida es transportada por una bomba peristáltica hacia el sistema nebulizador, donde se convierte en aerosol mediante gas argón. Este aerosol se dirige a la zona de ionización, donde se genera un plasma al someter un flujo de gas argón a un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. Se alcanzan temperaturas de hasta 8000 K, ionizando o excitando los átomos presentes en la muestra. Al regresar a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones

con longitudes de onda características de cada elemento. La intensidad de la energía emitida es directamente proporcional a la concentración del elemento presente en la muestra analizada.⁴⁵

El equipo de ICP Varian 715-ES se empleó para determinar el contenido de metal en los catalizadores sintetizados en este estudio.

3.3.3. *Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃)*

Se llevó a cabo la desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃) con el objetivo de caracterizar los centros ácidos de los catalizadores. Este análisis recoge información sobre la fortaleza ácida, la acidez superficial y la distribución de los centros ácidos a partir de la medición de la cantidad de NH₃ quimisorbido por el material sólido.⁴⁶ El NH₃ es una base que puede actuar como una molécula Brønsted/Lewis. Los sitios ácidos en el sólido analizado se neutralizan al entrar en contacto el NH₃. Posteriormente, la temperatura se incrementa a una rapidez constante, mientras que un detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas registran continuamente la cantidad de base desorbida. Dado que el NH₃ se adhiere con mayor fuerza a los sitios ácidos más fuertes, se obtiene un perfil de desorción que muestra la distribución de los sitios ácidos según su fuerza.⁴⁷

El instrumento utilizado para esta caracterización fue un Micromeritics TPD/2900. Típicamente, 100 mg del catalizador se precalientan en una corriente de Ar a 450°C durante 1 h, para asegurarnos de la eliminación de las especies volátiles y de compuestos adsorbidos que pueden interferir en el análisis. Posteriormente, se forzó la quimisorción del NH₃ por pulsos a 100°C hasta alcanzar el equilibrio, empleando el TCD para cuantificar el NH₃ a la salida del equipo. A continuación, para eliminar el exceso de NH₃ fisisorbido, se fundió la muestra con una corriente de He durante 30 min y seguidamente se incrementó de manera gradual la temperatura hasta 800°C (10 °C/min) en una corriente de 100mL/min He. Más tarde, el NH₃ desorbido se monitorizó con un TCD y un espectrómetro de masas.

3.3.4. *Microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope)*

El SEM ha evolucionado hasta convertirse en una herramienta poderosa y versátil para la caracterización de materiales sólidos, permitiendo evaluar simultáneamente la morfología, la composición elemental y la estructura cristalina.⁴⁸ Además es el instrumento idóneo para examinar la estructura y ultra-estructura de una muestra, ya que

puede observar tamaños que van desde unos pocos milímetros hasta unos pocos nanómetros.⁴⁹

En el microscopio electrónico de barrido (SEM), normalmente, la muestra se recubre con una capa de carbón para conferirle propiedades conductoras. Luego, se escanea con electrones acelerados que viajan a través del cañón del microscopio. Un detector mide la cantidad de electrones emitidos, lo que revela la intensidad de las diferentes áreas de la muestra. Esto permite obtener imágenes tridimensionales que se proyectan en una pantalla de televisión o se capturan como imágenes digitales. La resolución del SEM varía entre 4 y 20 nm, dependiendo del modelo del microscopio.⁴⁸

Además, existen algunos detectores como EDS, este recibe los rayos X emitidos desde cada punto de la superficie por donde pasa el haz de electrones. Debido a que la energía dispersada de los rayos X es única para cada elemento químico, este proceso ofrece información analítica tanto cualitativa como cuantitativa sobre puntos, líneas o áreas específicas seleccionadas en la muestra.

La espectroscopia de rayos X de dispersión de energía para obtener la composición y el mapeo elemental de los catalizadores se realizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL 6300 acoplado con un detector Oxford LINK ISIS. Las muestras se dispersaron en un adhesivo montado rígidamente en un porta-muestras de carbono y, posteriormente, se depositó una fina capa de carbono sobre ellas. Las imágenes se obtuvieron con un haz focalizado de electrones (40 kV) y un tiempo de conteo de 50-100s.

3.3.5. *Análisis textural. Isotermas de adsorción (S_{BET})*

Esta técnica de adsorción de gases permite evaluar el área superficial, el tamaño de poro y el volumen de poro. La superficie de un material es una propiedad clave para regular la velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. Este método fue desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET) y tradicionalmente es usada para medir el área superficial de los materiales.⁵⁰

El nitrógeno a una temperatura de 77 K es el gas adsorbato más usado para medir el área superficial. Este procedimiento es una ampliación de la teoría de Langmuir, en la que ocurre la adsorción de una monocapa de N_2 en fase líquida. El resultado de la ecuación de BET es:

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{(C-1)}{V_m * C} * \frac{P}{P^0} \text{ (ec. 2)}$$

Donde V es la cantidad de gas adsorbido a una presión relativa determinada (P/P^0); V_m es la cantidad de gas adsorbido en la monocapa; C está relacionado con la energía de adsorción de la primera capa; y el área de superficie BET viene dada por:

$$\text{Área superficial (BET)} = \frac{V_m * L * A_m}{M} \text{ (ec.3)}$$

donde V_m es la cantidad de gas adsorbido en la monocapa; L es el número de Avogadro; A_m es el área ocupada de cada molécula de N_2 adsorbida ($0,162 \text{ nm}^2$) y M es el volumen molar del gas adsorbato.

El volumen de gas adsorbido (V) frente a la presión parcial del gas, a una temperatura fija, recibe el nombre de isoterma de adsorción. En la Figura 12 se muestra las isotermas de adsorción según la cantidad adsorbida y el tipo de sólido (adsorbente). Para sólidos microporosos (Tipo I), para sólidos no porosos (Tipo II, III) y para sólidos mesoporosos o porosos (Tipo IV y V).⁵¹

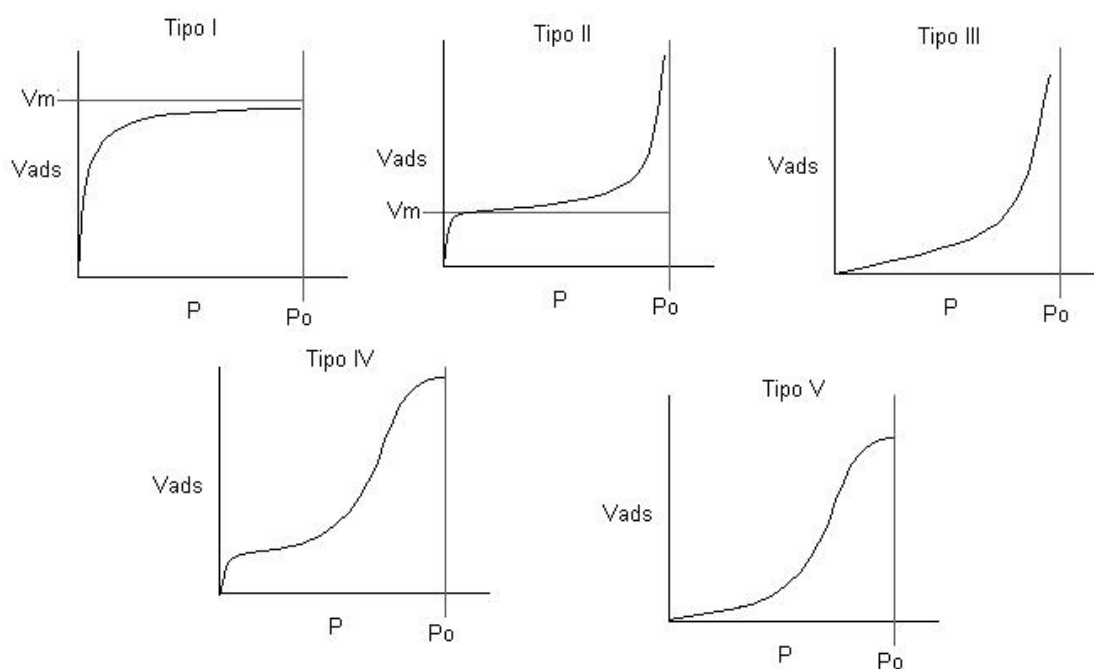


Figura 12. Tipos de isotermas de adsorción. Gráficos extraídos de⁵¹

Los equipos empleados para medir las isotermas de adsorción de N_2 fueron Micrometrics ASAP2420 y TriStar 3000. Las áreas superficiales de cada catalizador se calcularon mediante el método BET (Brunauer-Emmet-Teller). Asimismo, la distribución del volumen de poro se obtenía del volumen total de poros de adsorción de un solo punto menos de $3256,783 \text{ \AA}$ de diámetro a $P/P^0 = 0,9941$.

3.5. Test catalítico

3.5.1. Sistema de reacción

Las reacciones de condensación consecutivas de los compuestos oxigenados ligeros en fase acuosa se llevaron a cabo en reactores autoclave de alta presión con una carcasa exterior de acero inoxidable. Dentro de ellos, se encuentra un recipiente cilíndrico de poliéter-éter-cetona (PEEK) (reactores diseñados en el ITQ). Estos reactores tienen una capacidad volumétrica de 12 mL y están equipados con un agitador magnético interno, un manómetro y un termopar para control de presión y temperatura, respectivamente, una válvula todo o nada, una válvula con sonda capilar para muestreo, una válvula de alivio (de aguja) e incluye un disco de rotura. (Figura 13) Además, este reactor se introduce en un bloque calefactor suspendido sobre una placa calefactora para lograr las condiciones óptimas de temperatura y agitación.

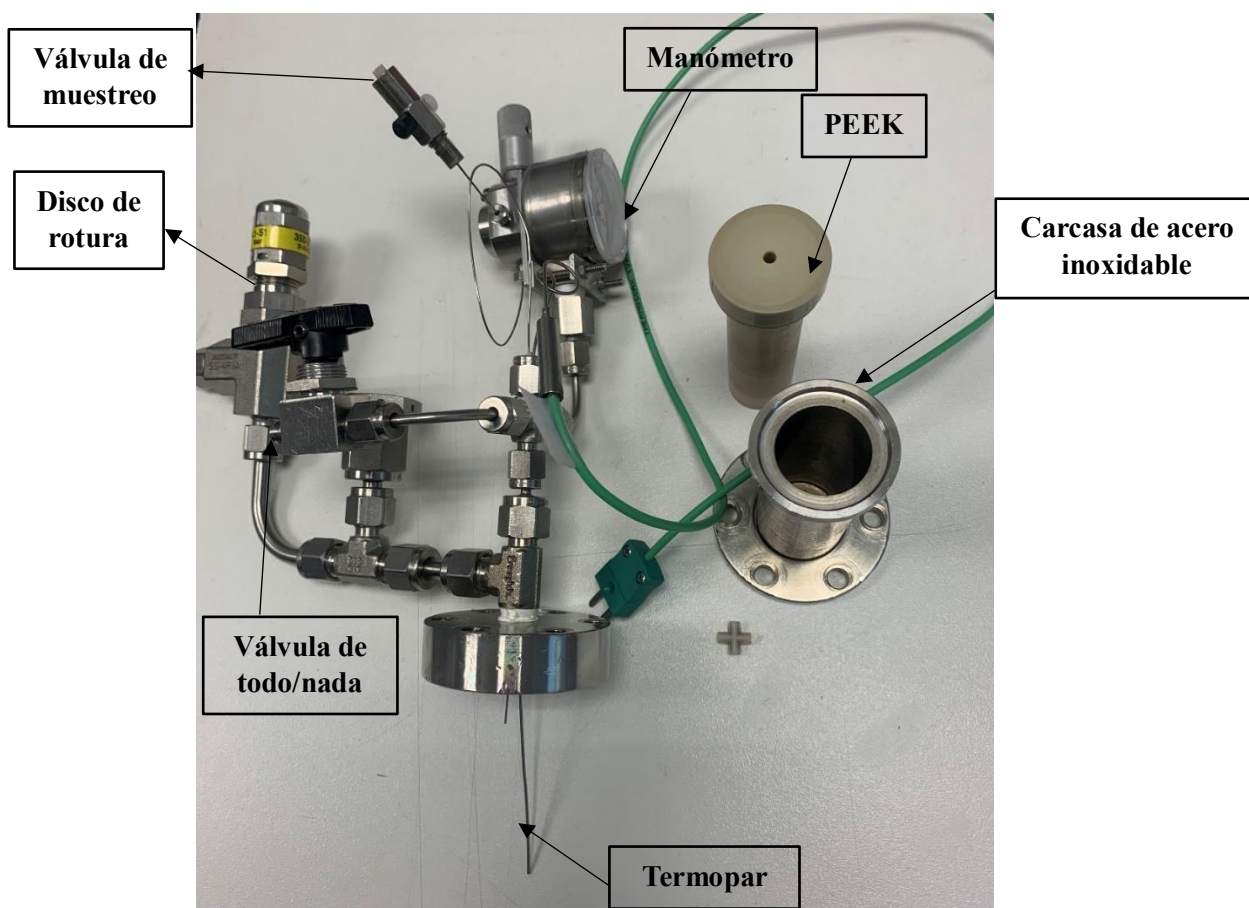


Figura 13. Sistema de reacción y principales componentes.

3.5.2. Procedimiento general para las reacciones de condensación

Para la mayoría de los experimentos, se utilizó una mezcla acuosa modelo que contenía compuestos oxigenados, representativos de corrientes de residuos acuosos obtenidos tras procesos de separación de fases en tratamientos primarios de biomasa o fracciones de biomasa en una biorrefinería. La composición de esta mezcla fue: agua (30% en peso), ácido acético (30% en peso), propanal (25% en peso), etanol (10% en peso) y acetol (5% en peso).

Para los tests catalíticos se siguió el procedimiento experimental empleado previamente por el grupo de investigación del Dr. M.E. Domine.³⁵ En un experimento típico, se pesó 3,00 g de la mezcla acuosa modelo y 150 mg de catalizador que se introdujeron en el recipiente PEEK del reactor autoclave junto con un imán agitador. El reactor se selló con su camisa de acero inoxidable y con la ayuda de seis tornillos de cabeza hexagonal de 10 mm. Para la comprobación de fugas del reactor, se usa N₂ como gas inerte. El procedimiento fue el siguiente: se realizaron 3 purgas a 5 bar de N₂ para asegurar el desplazamiento del aire que pudo quedar en el sistema. A continuación, para detectar fugas, se presurizó a 35 bar de N₂ ya que este valor es cercano al límite de presión de diseño del equipo. Superar esta presión podría comprometer su integridad estructural y la seguridad. Una vez realizadas las respectivas comprobaciones, se presurizó a 13 bar con N₂, y se procedió a poner en marcha el experimento. Primero se introdujo el reactor en el bloque calefactor dispuesto en una placa calefactora para asegurar la uniformidad de la transferencia de calor durante la reacción. Se calentó a 180-200°C, manteniendo una agitación constante a 1000 rpm durante un máximo de 7 horas. Estas condiciones se eligieron para asegurar que todos los reactivos permanecieran en fase líquida a esa temperatura y para evitar limitaciones en la transferencia de masa. (Tabla 8)

Tabla 8. Principales parámetros experimentales en las reacciones de condensación catalítica.

Condiciones de operación	
Carga inicial del N₂	13 bar
Temperatura de reacción	180°C y 200°C
Agitación	1000 rpm
Tiempo de reacción	3h y 7h

Una vez transcurrido ese tiempo, se dejó enfriar el reactor hasta temperatura ambiente y se procedió a su despresurización.

A continuación, se abrió el reactor autoclave para extraer la fracción líquida. Para ello, con ayuda de una pipeta Pasteur, se trasvasó todo el contenido a un vial de 5 mL y se centrifugó a 6000 rpm durante 20 min para separar el sobrenadante del catalizador. Cabe destacar que el aumento del tiempo de reacción a 7 horas provoca la formación de productos orgánicos más pesados, los cuales se separan espontáneamente de la fase acuosa formando una fase orgánica (superior), como se observa en la Figura 14.

Posteriormente, se filtró el sobrenadante y la muestra líquida de reacción se analizó por cromatografía de gases en un equipo Shimadzu GC-2010 equipado con una columna capilar (TRB-624, 60 m de largo) y un detector de ionización de llama (FID). El método de análisis cromatográfico empleado para la separación y cuantificación de los componentes de la mezcla líquida de reacción se detalla en el apartado 3.6.1. El análisis se llevó a cabo mediante el método de patrón interno, empleando el clorobenceno al 2% en peso en metanol como estándar interno (IS). En particular, para preparar el vial de muestra a analizar por cromatografía, se tomó aproximadamente 0,10 g de fracción líquida, se filtró con filtro de jeringa y se disolvió en 0,50 g de la disolución del IS.

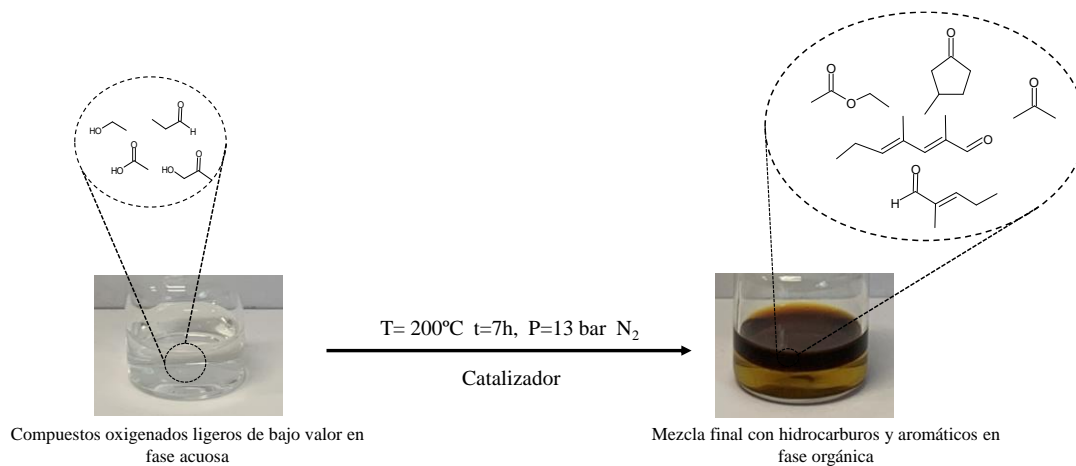


Figura 14. Separación espontánea de productos de la fase acuosa tras el uso de catalizadores sólidos multifuncionales.

En el proceso a estudiar, y dependiendo de los compuestos ligeros oxigenados presentes en la mezcla acuosa, pueden ocurrir una serie de reacciones, de forma consecutiva o simultánea, conteniendo todas ellas las principales vías reactivas que ocurren en el

proceso catalítico y que generan los principales productos observados en los experimentos. Considerando que la mezcla modelo aquí empleada contiene ácido acético, propanal, acetol y etanol en agua, a continuación, se presenta un resumen de las posibles reacciones que tienen lugar durante el proceso catalítico.

En primer lugar, puede ocurrir una cetonización en donde dos moléculas de ácido acético reaccionan formando acetona, junto con CO₂ y H₂O como subproductos. (Figura 15)

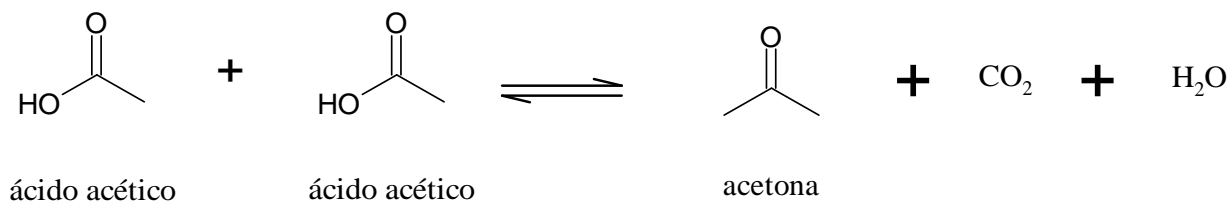


Figura 15. Reacción de cetonización del ácido acético.

Además, el ácido acético puede reaccionar con el etanol, reacción conocida como esterificación, formando el acetato de etilo. (Figura 16)

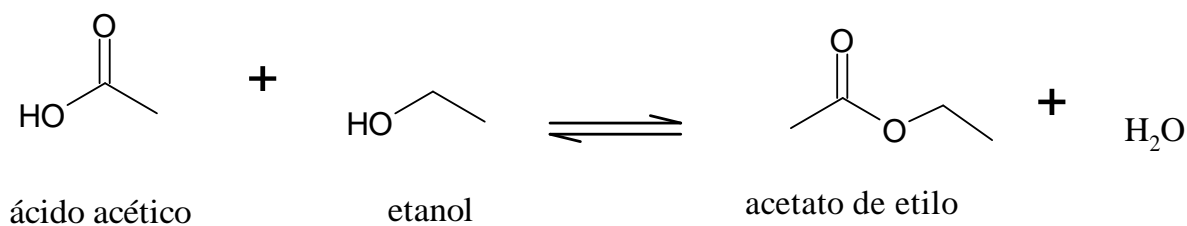


Figura 16. Reacción de esterificación del ácido acético y etanol.

Por otro lado, ocurren reacciones de condensación aldólica entre dos moléculas de propanal y/o propanal y acetol produciendo intermedios como el óxido de mesitilo, 2-metil-2-pentenal, 3-hexen-2-ona o 2,3-hexanodiona. (Figura 17) (Figura 18)

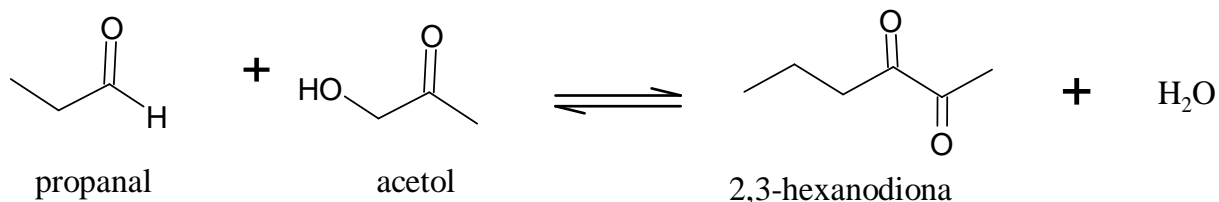


Figura 17. Reacción de condensación aldólica del propanal y acetol.

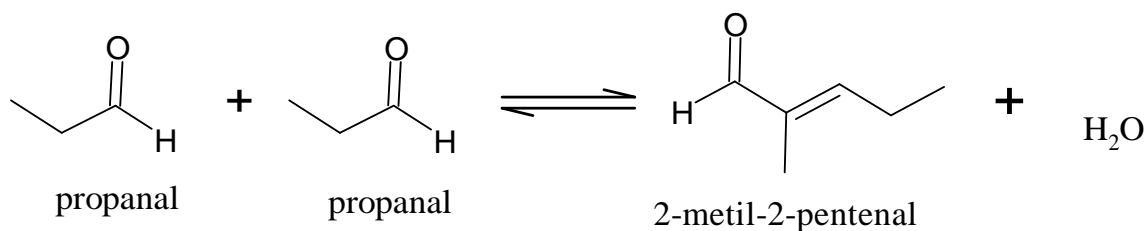


Figura 18. Reacción de auto-condensación aldólica del propanal.

A su vez, estos productos intermedios pueden reaccionar produciendo segundas condensaciones, originando productos de cadena más larga (C₉-C₁₀). (Figura 19)

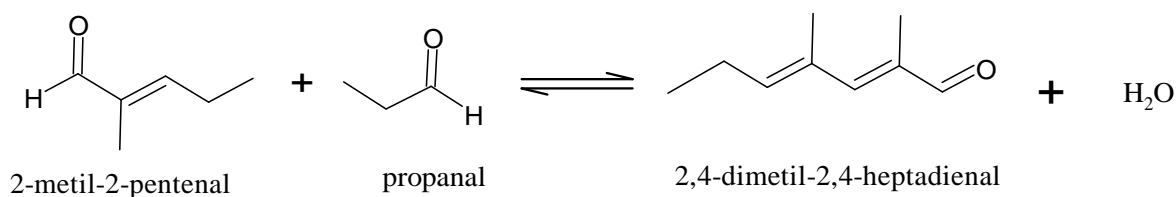


Figura 19. Reacción de segunda condensación aldólica.

Considerando todas las posibles reacciones mencionadas previamente, se plantea la siguiente composición de reactivos y productos de condensación en la mezcla acuosa para el proceso global. (Figura 20)

Reactivos			
<chem>CCO</chem>	<chem>CC(=O)O</chem>	<chem>CCC=O</chem>	<chem>CC(=O)CO</chem>
Etanol	Ácido acético	Propanal	Acetol
Productos C5-C6			
<chem>CCC(=O)OCC</chem>	<chem>CC(=O)C</chem>	<chem>CCC(=O)C(=C)CC</chem>	<chem>CCC(=O)C(=O)CC</chem>
Acetato de etilo	Acetona	2-metil-2pentenal	2,3-hexanodiona
<chem>CCC(=O)CC</chem>	<chem>CC(=O)C(=C)C</chem>	<chem>CCC(=O)C(=C)CC</chem>	
3-pentanona	Óxido de mesitilo	3-hexen-2-ona	
Productos C6-C8		Productos C9-C10	

Figura 20. Reactivos de la mezcla acuosa y los productos principales de las reacciones de esterificación, cetonización y condensación aldólica e intermedios.

3.6. Análisis de los productos de reacción

3.6.1. Metodología analítica para la fase líquida

Con el objetivo de cuantificar los productos obtenidos de la fase líquida tras las reacciones, se ha empleado la cromatografía de gases (CG) utilizando el método de patrón interno (IS). Esta técnica consiste en la separación de los componentes de la mezcla líquida a diferentes velocidades en función de su afinidad por la fase móvil y la fase estacionaria comúnmente dispuesta en una columna cromatográfica.⁵² Un volumen conocido de la muestra se inyecta (componentes volátiles), y la muestra líquida se calienta y vaporiza en la unidad de inyección a una temperatura específica. La utilización de una columna capilar permite separar cada compuesto según su tiempo de retención. La muestra se transporta a través de la columna mediante una corriente de gas inerte, conocido como gas portador, que puede ser helio, nitrógeno, argón o hidrógeno (en nuestro caso, se utilizó helio). Al final de la columna, los componentes separados son detectados por un detector específico (FID), el cual finalmente genera señales eléctricas que se registran en un cromatograma.⁵² En este cromatograma se muestran una serie de picos que corresponden a los analitos detectados a un tiempo de retención determinado, que según el tipo de columna utilizada se separarán por la estructura de la molécula, su peso molecular y/o punto de ebullición o su polaridad.

3.6.2. Cálculo de los factores de respuesta

Para cuantificar los reactivos y productos de reacción presentes en las mezclas acuosas se empleó el método del patrón interno (IS), en este caso 2% en peso de clorobenceno en metanol, realizando un calibrado preliminar de cada uno de los compuestos orgánicos a cuantificar mediante inyecciones en el cromatógrafo de disoluciones de distintas concentraciones de los compuestos disueltos en una cantidad fija de IS (0,50 g). Además, se realizaron al menos dos inyecciones para cada muestra o punto de las curvas de calibración para obtener estas curvas de calibración.

Para obtener las curvas de calibrado de cada compuesto por el método de patrón interno (IS), se representó las áreas cromatográficas del analito y del estándar interno ($A_{\text{analito}}/A_{\text{IS}}$) en función de la relación entre sus concentraciones o masas (m_x/m_{IS}).⁵³ De esta manera, el resultado es la ecuación de la curva cuya pendiente corresponde a un factor de respuesta (FR) para este compuesto o analito específico, lo que permite calcular la concentración de cada analito. Por otro lado, y para facilitar la cuantificación de los productos de

condensación obtenidos durante la reacción, los productos de cadena larga se clasifican en intervalos de productos (C₅-C₈ y C₉-C₁₀₊), utilizando la técnica de contribución de grupo para predecir sus factores de respuesta. Para ello, se emplearon individualmente productos químicos C₅-C₁₀₊ para estimar el factor de respuesta, tales como los que se detallan en la Figura 21.

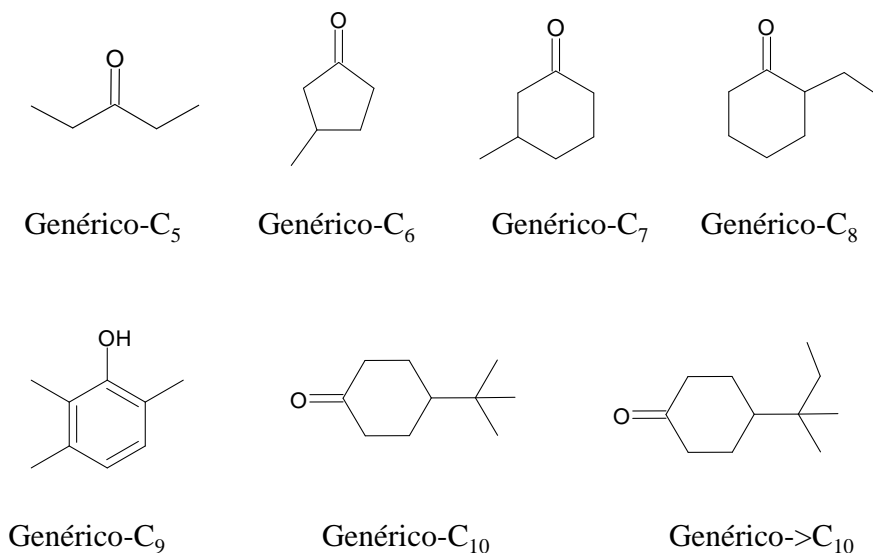


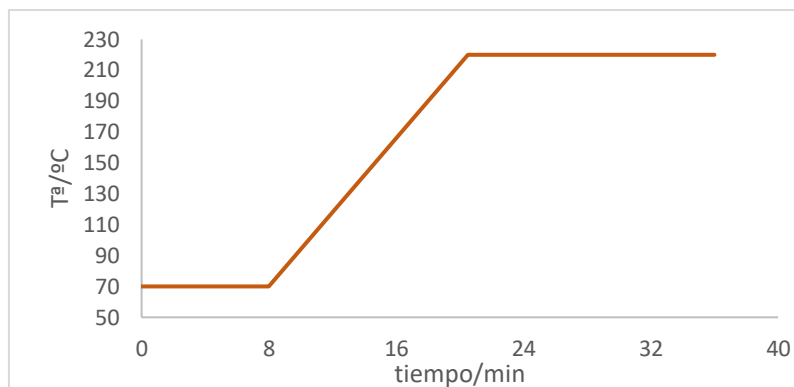
Figura 21. Moléculas representativas usadas para estimar los factores de respuesta de los productos C₅-C₈ y C₉-C₁₀₊.

3.6.3. Cuantificación de los reactivos y productos en la fracción líquida

Como se ha mencionado anteriormente, la técnica empleada para cuantificar los compuestos de la fase líquida es la cromatografía de gases (GC) realizada en un equipo Shimadzu 430 equipado con una columna capilar TRB 624 de 0,25 mm de diámetro interno, 60 m de longitud y 1,4 μm de espesor de película; y con un detector de ionización de llama (FID) acoplado. En la Tabla 9 se muestra el gradiente de temperatura establecido para la separación de los analitos por GC-FID.

Tabla 9. Gradiente de temperatura empleado para la separación por GC-FID.

Velocidad de calentamiento (°C/min)	Temperatura (°C)	Duración (min)
-	70	8
12	220	15,50



El tiempo total de análisis fue de 36 minutos para evitar de esta manera solapamientos entre distintos compuestos.

Como se mencionó en el apartado 3.6.2, se puede hallar el factor de respuesta y el tiempo de retención de cada analito y/o posible producto mediante el método del patrón interno. Para determinar la masa de cada compuesto, se utiliza la fórmula que relaciona el área del pico en el cromatograma con la masa del analito x en la alícuota, empleando el FR calculado para el analito en las curvas de calibración, junto con los datos de masa del patrón interno y su área relativa:

$$m_x = \frac{A_x/FR}{A_{IS}/m_{IS}} \text{ (ec.4)}$$

Por último, se obtienen los moles de cada compuesto en la fracción líquida o muestra de reacción como:

$$\text{Peso en el reactor}_x = \frac{m_{TOTAL\text{ líquidos}} * m_x}{masa_{alícuota}} \text{ (ec.5)}$$

$$moles_x = \frac{\text{peso en el reactor}_x}{Mm_x} \text{ (ec.6)}$$

Cabe mencionar que, para identificar los picos de los diferentes productos de reacción, fue necesario contar con el apoyo de la técnica de cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (CG-MS). La unión de ambas técnicas permite explotar la alta capacidad de resolución de la cromatografía de gases para separar moléculas con similitudes estructurales y la habilidad de la espectrometría de masas para proveer datos precisos en la identificación y cuantificación de dichas sustancias separadas. Esto se llevó a cabo utilizando un equipo GC Agilent 6890N acoplado a un espectrómetro de masas (MS) Agilent 5973 N. El GC-MS cuenta con una columna capilar de 5%-difetil-

dimetilpolisiloxano (HP 5-Ultra Inert; 30m x 0.25 mm, espesor de película de 0,25 μm , Agilent Technologies) utilizando He como gas portador a un flujo de 33,2 mL/min.

La Figura 22 muestra algunos ejemplos de cromatogramas típicos obtenidos en el GC-FID equipado con una columna capilar TRB-624 para la mezcla modelo inicial (0h) y la mezcla de reacción después de reaccionar durante 3h.

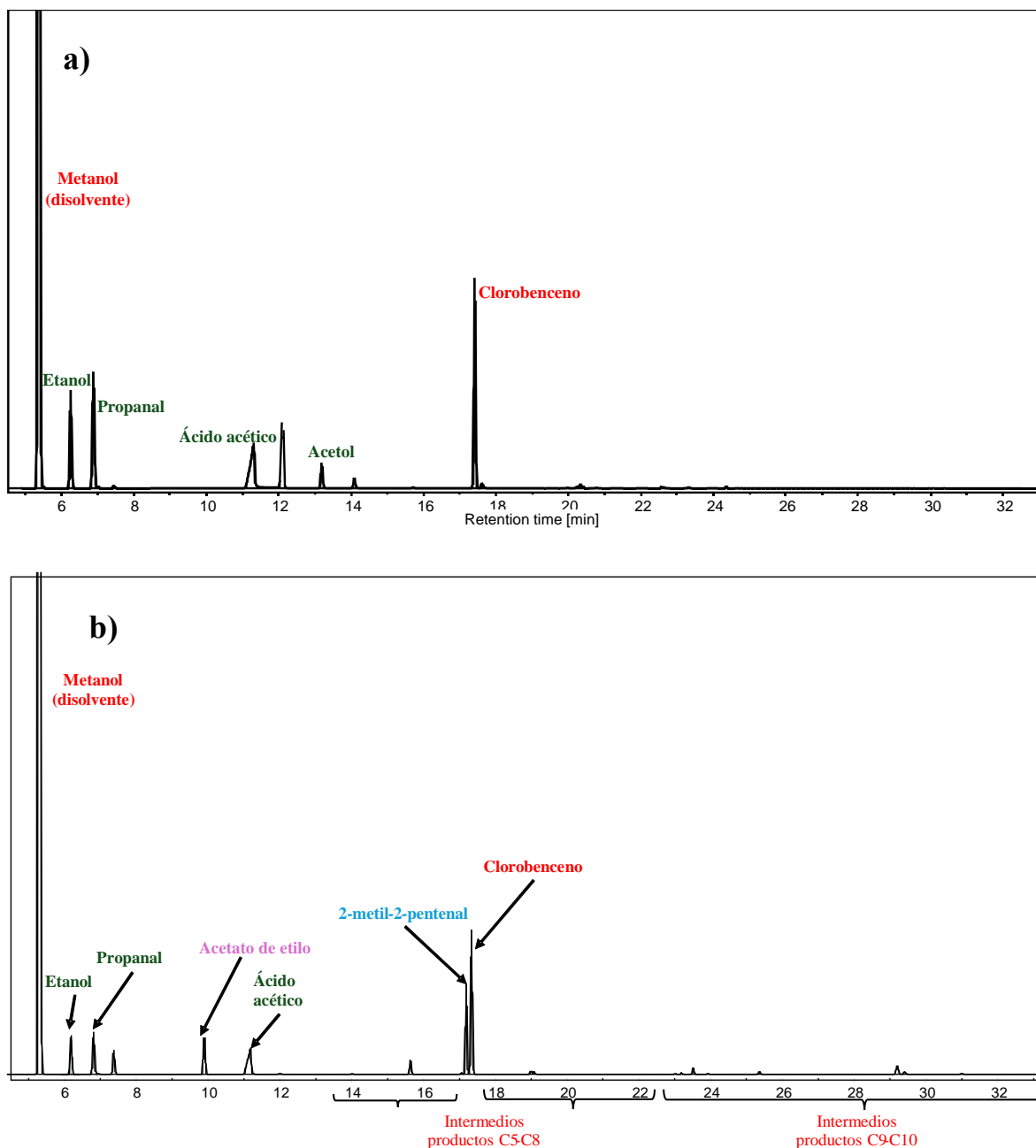


Figura 22. Cromatogramas obtenidos por CG-FID con una columna capilar de TRB-624 a) mezcla modelo a $t=0\text{h}$, y b) mezcla de reacción después de 3h de reacción.

3.6.4. Cálculos de conversión, rendimientos y balances de carbono

En esta sección se describen los cálculos realizados para obtener la conversión de los reactivos presentes en la mezcla modelo y los rendimientos de los principales productos (o grupo de productos) obtenidos tras la reacción de condensación, así como los balances molares de carbono durante los experimentos catalíticos. Para ello, se siguió el procedimiento previamente desarrollado por el grupo de investigación del Dr. M.E. Domine.³⁵ Se utilizará el ejemplo de la conversión del propanal.

La conversión del propanal (mol%) fue calculado como:

$$\text{Conversión (mol\%)} = \frac{\text{mol inicial de propanal} - \text{mol final de propanal}}{\text{mol inicial de propanal}} * 100 \text{ (ec. 7)}$$

Los rendimientos de los productos principales (wt%) fueron calculados como:

$$\text{Rendimiento (wt\%)} = \frac{\text{peso muestra}_x}{m_{\text{TOTALlíquidos}}} * 100 \text{ (ec. 8)}$$

Los productos orgánicos totales (wt%) fueron calculados como:

$$\text{Rendimiento total (wt\%)} = \text{rendimiento}_{\text{2-metil-2-pentenal}} + \text{rendimiento}_{\text{C5-C8}} + \text{rendimiento}_{\text{C9-C10}} \text{ (ec. 9)}$$

El balance molar de carbono (mol%) para cada fracción analizada se calculó como:

$$\text{Balance de carbono (mol\%)} = \frac{(\text{mol de carbono})_{\text{final}}}{(\text{mol de carbono})_{\text{inicial}} * \frac{m_{\text{TOTALlíquidos}}(\text{g})}{(\text{masa actual})_{\text{Total}}(\text{g})}} * 100 \text{ (ec. 10)}$$

A partir de la composición de la mezcla acuosa modelo, se puede calcular el rendimiento total a productos orgánicos condensados (máximo teórico), asumiendo que:

- Se logra una conversión del 100% de todos los reactantes.
- El ácido acético se convierte por igual en acetato de etilo y acetona (producto de la cetonización).
- Los productos finales son compuestos C₉ (no hay productos intermedios o más pesados en la mezcla final).

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

En este trabajo se han utilizado diversas técnicas de caracterización con el fin de estudiar las propiedades estructurales, texturales y fisicoquímicas de los distintos materiales catalíticos preparados mediante el método de co-precipitación.

4.1.1. Caracterización del material SnTi-O

El material basado en óxido mixto de Sn y Ti fue preparado por co-precipitación, obteniéndose un óxido bi-metálico del tipo SnTi-x (donde x es la relación molar Sn/(Sn+Ti) en el sólido). Este material fue inicialmente caracterizado mediante difracción de rayos X y sus patrones de difracción comparados con los catalizadores comerciales de SnO₂ y TiO₂ (Figura 23).

El TiO₂ comercial (Figura 23c) muestra picos de difracción típicos de la estructura o fase anatasa. El patrón de difracción de rayos X del material bi-metálicos de SnTi-O co-precipitado indica que el Sn y el Ti se han combinado e integrado en un nuevo material u óxido mixto con una fase cristalina mayoritariamente del tipo rutilo con referencia (00-034-0180), que es más común para el TiO₂, aunque también suele observarse en el SnO₂ con referencia (00-041-1445).³⁷ Esto se confirma a través de los desplazamientos en los picos de difracción (Figura 23b). Además, se utilizó la base de datos *Match* que contiene el programa *HighScore* para comparar los resultados de los difractogramas con las fichas que incluía. (Anexo 1)

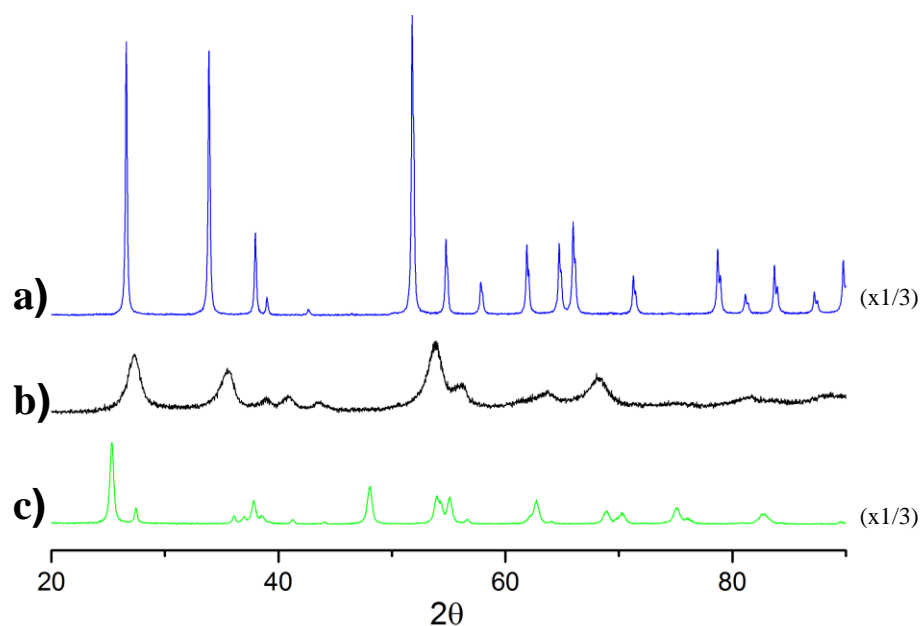


Figura 23. Patrones de Difracción de Rayos-X de materiales SnTi-O: a) SnO₂ comercial; b) SnTi-0,18; c) TiO₂ comercial.

Además, este material bi-metálico SnTi-O se caracterizó mediante adsorción de N₂ para determinar su área superficial y volumen de poro, siendo 87 m²/g y 0,15 cm³/g, respectivamente (Figura 24) Este valor de área superficial es intermedio entre el TiO₂ comercial (100 m²/g) y el SnO₂ comercial (15 m²/g). La combinación del Sn y el Ti en un óxido mixto homogéneo podría causar la formación de partículas más grandes o un menor desarrollo de porosidad en comparación con el TiO₂, lo que explicaría la reducción del área superficial respecto del TiO₂ comercial. Por otro lado, el volumen de poro es también intermedio, lo que sugiere una porosidad moderada. La presencia de Sn podría influir en la distribución y el tamaño de los poros.

Tabla 10. Principales propiedades texturales y fisicoquímicas de los óxidos de SnTi.O sintetizados.

Muestra	BET área (m ² /g) ^a	BJH volumen de poro (cm ³ /g) ^b	BJH diámetro de poro (Å)	Composición (mol) ^e	
				Sn	Ti
TiO ₂ ^c	100	0,20	-	-	-
SnTi-0,18	87	0,15	60	0,18	0,82
SnO ₂ ^d	15	0,01	-	-	-

^a Calculado a partir de isotermas de adsorción de N₂ mediante el método BET; ^b Calculado a partir de isotermas de adsorción de N₂ según el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH); ^c TiO₂ (anatasa) comercial (Sigma Aldrich); ^d SnO₂ comercial (Sigma Aldrich). ^e Composición obtenida por EDS.

Además, las composiciones elementales y las distribuciones de los metales (Sn y Ti) en el sólido se han estudiado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS) (Figura 24), evidenciando que ambos metales están homogéneamente distribuidos en el material y que no hay zonas de formación exclusiva de óxidos simples de Sn o Ti, respectivamente.

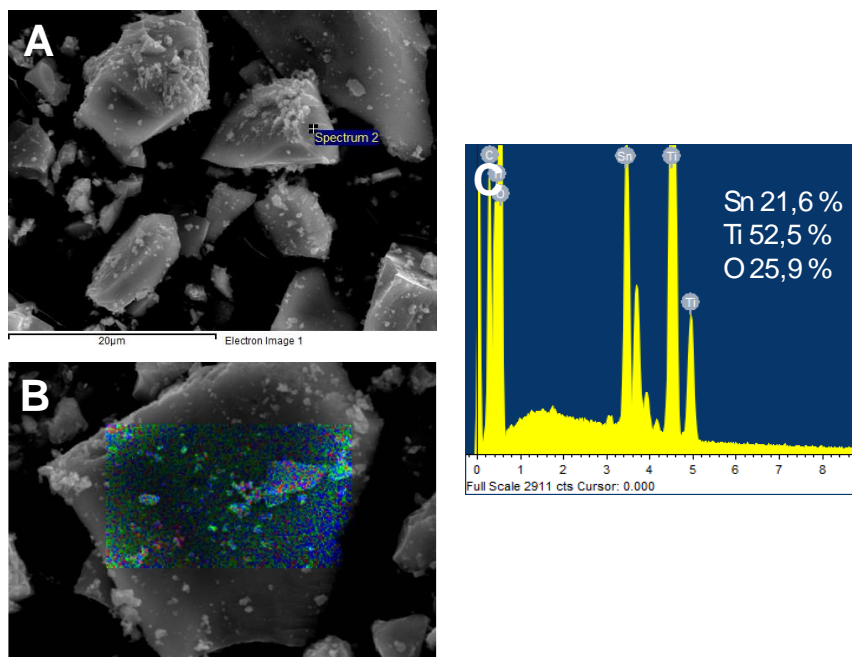


Figura 24. Técnica de microscopía electrónica del material SnTi-0,18. A) Imagen SEM; B) Mapeo por SEM-EDS; C) Espectro SEM-EDS con sus composiciones medias (% en peso).

4.1.2. Caracterización de materiales SnNb-O

Los materiales basados en óxidos mixtos de Sn y Nb fueron preparados por co-precipitación, obteniéndose óxidos bi-metálicos del tipo SnNb-x (donde x es la relación molar Sn/(Sn+Nb) en el sólido). En primer lugar, se analizó mediante difracción de rayos X los materiales de SnNb.O sintetizados y calcinados posteriormente a 600°C en aire y se contrastaron con los datos obtenidos para muestras de SnO₂ y Nb₂O₅ comerciales (Figura 25).

El SnO₂ comercial exhibe picos de difracción característicos de su estructura. La combinación e integración de Sn y Nb durante la síntesis por co-precipitación permite la inclusión de Nb en la fase cristalina del SnO₂, lo que provoca un desplazamiento en los picos de difracción. Aunque este desplazamiento es muy difícil de percibir a bajas concentraciones de Nb, al incrementar el contenido de Nb en el óxido mixto, el

desplazamiento de los picos parece hacerse más apreciable. En todo caso, es evidente la formación de un óxido mixto de SnNb-O, que presenta mayoritariamente una fase rutilo del SnO₂.

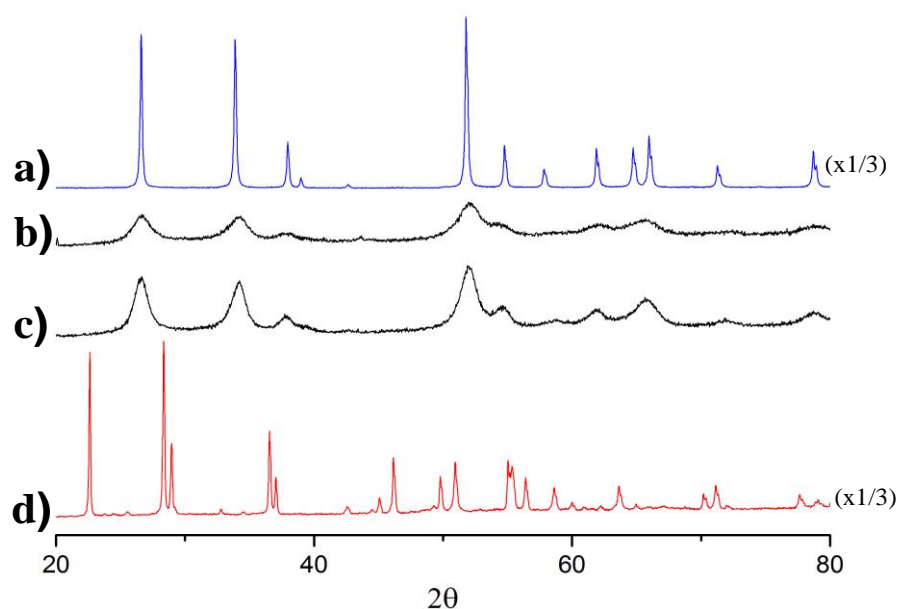


Figura 25. Perfiles de DRX de catalizadores SnNb-O: a) SnO₂ comercial; b) SnNb-0,50; c) SnNb-0,58; d) Nb₂O₅ comercial.

En la Tabla 11, se presentan las principales propiedades texturales y fisicoquímicas de los materiales bi-metálicos de SnNb-O sintetizados previamente en el grupo de investigación del Dr. M.E. Domine.⁵⁴

Tabla 11. Principales propiedades texturales y fisicoquímicas de los óxidos de SnNb-O sintetizados.

Muestra	Área Superficial (m ² /g) ^a	Volumen de poro (cm ³ /g) ^b	Diámetro de poro (Å)	Composición (mol) ^e	
				Sn	Nb
Nb ₂ O ₅ ^c	13	0,01	-	-	-
SnNb-0,50	101	0,13	51	0,51	0,49
SnNb-0,58	99	0,15	98	0,58	0,52
SnO ₂ ^d	15	0,01	-	-	-

^a Calculado a partir de isothermas de adsorción de N₂ mediante el método BET; ^b Calculado a partir de isothermas de adsorción de N₂ según el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH); ^c Nb₂O₅ comercial (Sigma Aldrich); ^d SnO₂ comercial (Sigma Aldrich); ^e Composición obtenida por EDS.

Además, durante esta síntesis por co-precipitación de óxidos bimetálicos de SnNb-O, (SnNb-0,50 y SnNb-0,58), la incorporación del Nb en la estructura del óxido de Sn ha resultado en un aumento considerable del volumen de poro (0,13 y 0,15 cm³/g, respectivamente) en comparación con los valores obtenidos para las muestras de SnO₂ y Nb₂O₅ comerciales, lo que indicaría un aumento en la capacidad de adsorción de los materiales. Esto se ve reflejado en los valores elevados de las áreas superficiales de los óxidos mixtos de SnNb-O (101 y 99 m²/g), respectivamente. Cabe destacar que estos óxidos bi-metálicos presentaron isothermas de adsorción de N₂ tipo IV, característicos de sólidos mesoporosos en los que se produce adsorción en multicapas.

4.1.3. Caracterización de los óxidos mixtos tri-metálicos

En la Tabla 12 se exponen las principales características texturales y fisicoquímicas de los materiales de composición molar Sn_{0,50} M_{0,05} Nb_{0,45}O_z; (donde M = Ga, Zr, W) y se comparan con las obtenidas para el material SnNb-0,58 que también se estudia en este trabajo.

Tabla 12. Principales propiedades texturales y fisicoquímicas de los óxidos mixtos tri-metálicos de SnMNb sintetizados.

Muestra	Área Sup. (m ² /g) ^a	Volumen de poro (cm ³ /g) ^b	Diámetro de poro (Å)	TPD-NH ₃ (μmol/g) ^c	Composición (mol) ^d				
					Sn	W	Ga	Zr	Nb
SnNb-0,58	99	0,15	98	0,58	-	-	-	-	0,42
SnGaNb	107	0,10	38	209	0,30	-	0,01	-	0,69
SnZrNb	92	0,07	37	170	0,43	-	-	0,06	0,51
SnWNb	100	0,11	53	135	0,49	0,19	-	-	0,32

^a Calculado a partir de isothermas de adsorción de N₂ mediante el método BET; ^b Calculado a partir de isothermas de adsorción de N₂ según el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH); ^c Obtenido por desorción de NH₃ a temperatura programada; ^d Composición obtenida por ICP.

Tanto el óxido de SnNb-0,58 como los materiales tri-metálicos presentan valores de área superficial cercanos a 100 m²/g. Esto sugiere que estos óxidos metálicos mixtos tienen más superficie accesible que óxidos metálicos simples como SO₂ o Nb₂O₅ (ver Tabla 11), lo que podría hacerlos más efectivos en la adsorción de compuestos en su superficie. Cabe

destacar además que los óxidos tri-metálicos presentan isothermas de adsorción de N₂ de tipo IV, las cuales son características de sólidos mesoporosos. Sin embargo, el material SnWNb muestra una isoterma que sugiere la presencia tanto de mesoporos como de macroporos, lo cual podría afectar a su actividad catalítica en la reacción de condensación en fase acuosa. Además, la composición analizada mediante ICP presenta ciertas diferencias con los valores teóricos esperados (Sn_{0,50} M_{0,05} Nb_{0,45}; donde M = Ga, Zr, W). Por ejemplo, en el caso del material SnWNb, se observa una relación molar para el W del 0,19, que es significativamente más alta que la teórica del 0,05. Además, la adición de W en la síntesis del óxido mixto disminuye la incorporación de Nb en el sólido final. Por el contrario, la incorporación de Zr en la síntesis parece disminuir el contenido de Sn en el material finalmente obtenido; mientras que el material SnGaNb se ajusta bastante mejor a los valores teóricos esperados, aunque con el Ga incorporado en menor proporción de lo esperado en el sólido.

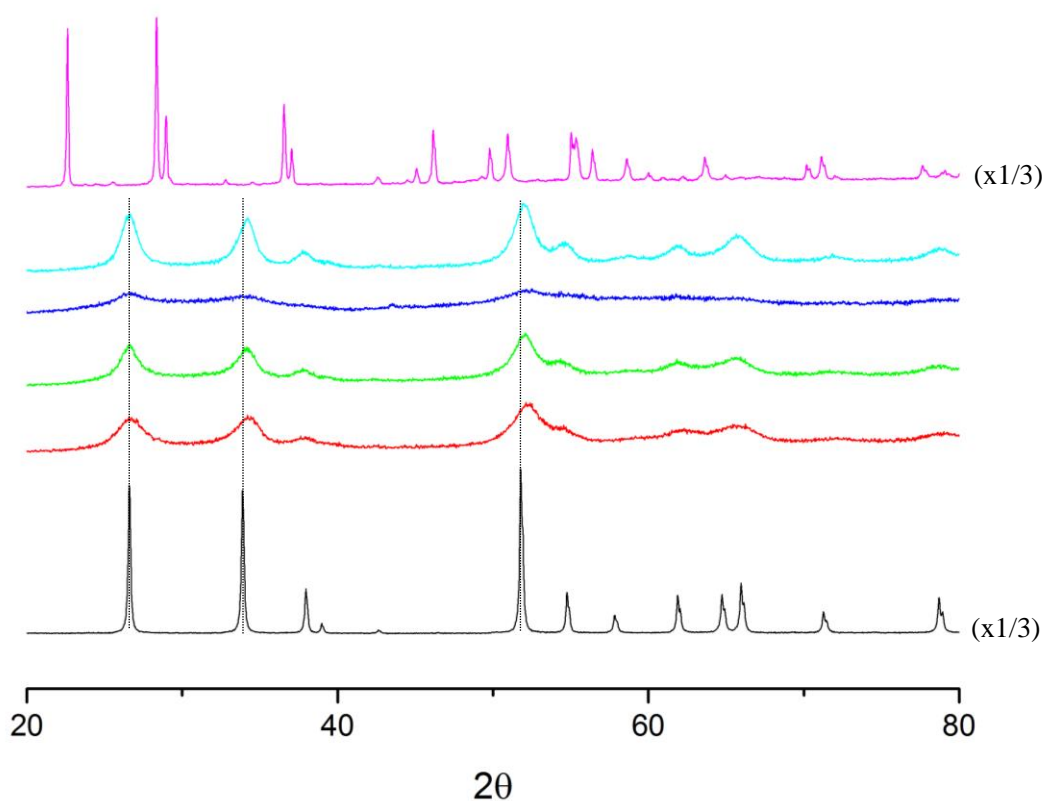


Figura 26. Patrones de difracción de rayos X de: SnO₂ comercial (negro); SnGaNb (rojo); SnZrNb (verde); SnWNb (azul oscuro); SnNb-0,58 (azul claro); Nb₂O₅ (rosa).

Los materiales tri-metálicos SnGaNb, SnZrNb y SnWNb fueron caracterizados mediante medidas de difracción de rayos X y los patrones obtenidos comparados con los datos de muestras de SnO₂, Nb₂O₅ y del material SnNb-0,58 sintetizado (Figura 26). Los difractogramas de los materiales SnGaNb y SnZrNb muestran picos de baja intensidad, lo que indica que estos materiales están compuestos por nanopartículas de menos de 10 nm. En contraste, los materiales comerciales son mucho más cristalinos y están formados por partículas más grandes. Además, se observa un pequeño desplazamiento de los picos hacia la derecha en el patrón de difracción de los óxidos tri-metálicos respecto del de SnO₂, lo cual se debe a la presencia del Nb o de Nb + el metal añadido (Ga o W) en estos sólidos. Este desplazamiento se acentúa con ángulos de difracción mayores, confirmando también la incorporación de Ga y W en la estructura de los materiales. Por otro lado, el material SnWNb presenta el difractograma de rayos X característico de una estructura o material prácticamente amorfo, y sólo se detectan señales muy débiles que corresponden con la presencia de óxidos mixtos conteniendo Sn.

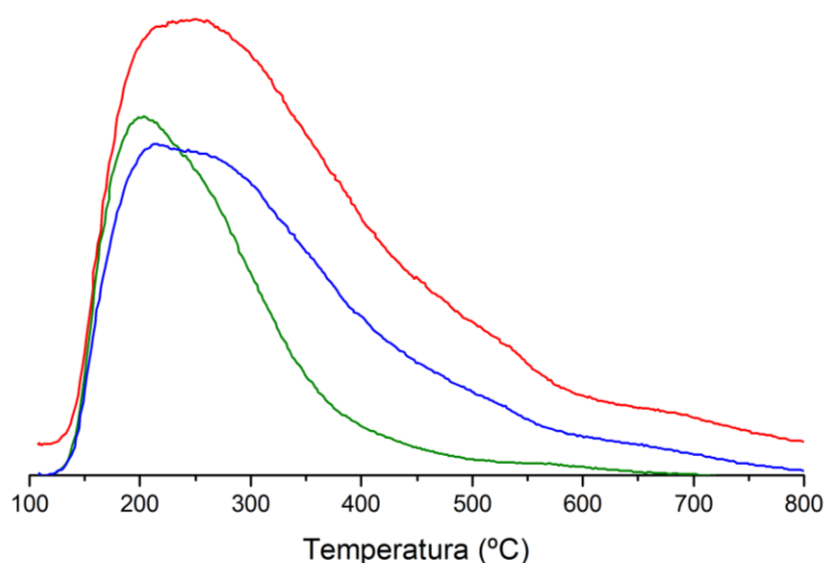


Figura 27. Perfiles de medidas de TPD-NH₃ de los materiales tri-metálicos SnGaNb (rojo), SnZrNb (azul) y SnWNb (verde).

A fin de estudiar las propiedades ácidas de los materiales, se llevó a cabo la adsorción-desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃) de los óxidos mixtos tri-metálicos. Estos fueron registrados siguiendo la masa característica del NH₃ (m/z=17) por EM. La señal se ha normalizado por el peso de cada catalizador. Se observan en la

Figura 27 contribuciones a la desorción en torno a 200°C para los tres materiales, que se pueden asignar a la presencia de sitios ácidos con fortaleza baja o débiles. Por otro lado, el material SnGaNb seguido por SnZrNb siguen teniendo bastantes sitios ácidos que retienen NH₃ incluso hasta temperaturas por encima de 500°C, lo cual indica la presencia de sitios ácidos adicionales con fuerza de moderada a alta.

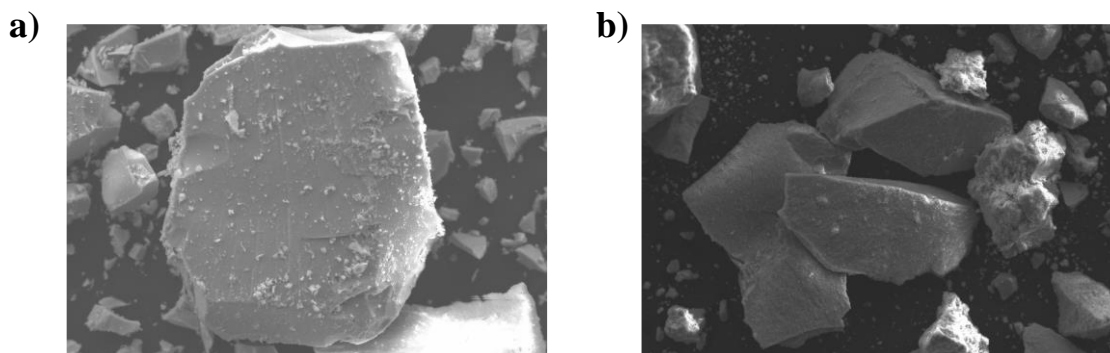


Figura 28. Imágenes SEM de materiales tri-metálicos seleccionados: a) SnGaNb y b) SnWNb.

Con el objetivo de estudiar la morfología de estos materiales, se ha empleado la microscopía electrónica de barrido (SEM). Estos óxidos tri-metálicos presentan cristales o partículas con una estructura conformada por caras planas muy bien definidas. Además, se observan aglomerados de partículas, aunque también hay áreas con partículas bien dispersas (dispersión dual de partículas). Cabe destacar que la superficie de los materiales muestra una textura rugosa notablemente porosa. Esto puede ser beneficioso para la difusión de los reactivos y productos durante la reacción. La Figura 28 muestra las imágenes SEM obtenidas por esta técnica para los materiales SnGaNb y SnWNb, respectivamente.

Además, se realizó un análisis EDS en los materiales tri-metálicos SnGaNb y SnWNb para determinar el contenido de los metales en la superficie de los sólidos y corroborar su composición y la dispersión homogénea de los mismos.

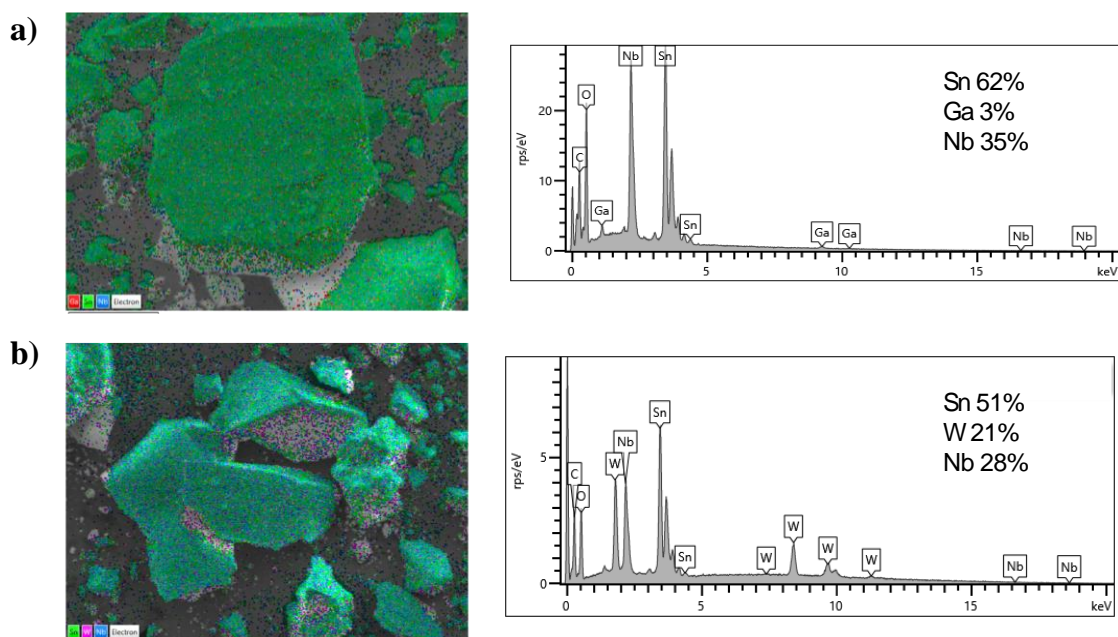


Figura 29. Imágenes del mapeo y espectro con sus composiciones medias (% en peso) medidas por SEM-EDS de los materiales: a) SnGaNb y b) SnWNb.

En la Figura 29 se puede observar el mapeo EDS con una correcta dispersión del tercer metal sobre la estructura de los óxidos mixtos de SnGaNb y de SnWNb. Al calcular la proporción molar de cada elemento, se observó que el ajuste es más cercano a los valores teóricos para el material tri-metálico $\text{Sn}_{0,50} \text{Ga}_{0,05} \text{Nb}_{0,45}$. Sin embargo, en ambos óxidos mixtos, el sólido está más enriquecido en Sn de lo previsto, y a su vez, el Nb está presente en menor cantidad de lo esperado. Para el caso del material SnWNb, el W sigue presentando una proporción en el sólido mucho mayor de la esperada (las medidas de ICP también lo evidenciaban, ver Tabla 12), lo que podría explicarse por una sobreestimación en los cálculos al incorporar el precursor de W que estaría menos hidratado de lo que databa en sus especificaciones.

4.2. Actividad catalítica de óxidos mixtos en la condensación catalítica de compuestos oxigenados ligeros presentes en mezclas acuosas

4.2.1. Reacciones de condensación con mezcla acuosa modelo

Para iniciar el estudio de la reacción de condensación catalítica consecutiva de compuestos oxigenados ligeros en mezclas acuosas, se examinó la actividad catalítica de varios catalizadores u óxidos metálicos comerciales trabajando con una mezcla acuosa modelo de compuestos oxigenados ligeros. Esta mezcla modelo estaba compuesta por

ácido acético (30% en peso), etanol (10% en peso), propanal (25% en peso) y acetol (5% en peso) diluidos en 30% en peso de agua, es decir, una mezcla modelo sencilla con alta concentración de compuestos oxigenados ligeros en agua. Se utilizaron condiciones de reacción ya valoradas y reportadas en publicaciones previas del grupo de investigación del ITQ, realizando los experimentos a 180 - 200°C, con 13 bar de presión de N₂, 3,0 g de la mezcla acuosa modelo, 150 mg de catalizador sólido, a 1000 rpm, y durante 3 - 7 h de reacción (ver Parte Experimental).

Para corroborar la validez de los resultados obtenidos en el estudio catalítico con los óxidos metálicos comerciales (y también con los óxidos mixtos bi- y tri-metálicos), se ha utilizado un catalizador comercial de referencia. En concreto, se empleó CeZrO_x que ha sido ampliamente estudiado como un catalizador eficiente para la valorización de compuestos oxigenados individuales presentes en bio-aceite derivado de pirolisis de biomasa y/o en fracciones específicas o mezclas del bio-aceite de pirolisis, principalmente mediante reacciones de cetonización y condensación aldólica.³⁶

En las tablas que se comentarán a continuación, se presentan los resultados catalíticos de varios catalizadores comerciales y sintetizados, expresados en términos de rendimiento de los principales productos de reacción y el rendimiento total a compuestos orgánicos condensados calculados con respecto al máximo posible (ver Parte Experimental). Se analizan específicamente los resultados en función de la conversión de cada compuesto oxigenado utilizado como reactivo en la mezcla modelo inicial, así como los rendimientos de los productos intermedios (como 2-metil-2-pentenal y compuestos C₅-C₈) y los hidrocarburos C₉-C₁₀₊, que son los principales productos de reacción y/o los de mayor interés. También se comenta la formación de acetato de etilo, que aparece como uno de los subproductos principales.

Tabla 13. Resultados catalíticos de óxidos metálicos comerciales comparados con CeZrO_x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en mezcla acuosa modelo a 200 °C.

Catalizador		CeZrO _x	SnO ₂	Nb ₂ O ₅	TiO ₂
Conversión (%)	Ácido acético	57,9	45,1	49,3	45,3
	Propanal	94,3	68,2	71,5	77,3
	Etanol	42,2	44,6	43,7	44,6
	Acetol	99,5	99,1	98,5	97,8
Rendimientos (%)	Acetato de Etilo	3,8	6,3	5,6	5,1
	2M2P ^a	7,7	9,3	8,7	10,1
	C5-C8	2,4	4,0	2,8	3,4
	C9-C10+	3,8	2,6	3,6	3,7
	Total ^b	13,9	15,8	15,1	17,1
Con respecto al máximo		46,2	52,8	50,3	57,1
Balance de carbono (%)		62,8	90,2	85,5	91,9

Condiciones de reacción: 3,0 g de mezcla modelo, 150 mg de catalizador; a 200°C y 13 bar N₂, durante 3h. ^a 2M2P = 2-metil-2-pental, ^b Total (2M2P + C₅-C₈ + C₉-C₁₀₊).

En estas reacciones presentadas en la Tabla 13 se observan diferencias en la conversión de propanal siendo la más elevada para el catalizador de referencia, mientras que las conversiones del ácido acético (45-58%), acetol (≈100%) y etanol (42-44%) son relativamente más similares o en el mismo rango para todos los catalizadores utilizados. El ácido acético se convierte principalmente en acetato de etilo a través de la esterificación observándose un rendimiento similar en todos los óxidos metálicos comerciales y algo menor en el caso del catalizador de referencia CeZrO_x, mientras que en todos los casos solo se observan trazas de acetona (producto primario de la cetonización de ácido acético) en la mezcla de reacción. En todos los casos, se observan mayores rendimientos de productos intermedios (C₅-C₈ y 2-metil-2-pental), especialmente con SnO₂ y TiO₂, en comparación con los productos principales (C₉-C₁₀₊). Esto se debe a que se favorecen las reacciones de primera condensación. Aunque se podría esperar que CeZrO_x ofreciera los mejores resultados, se observa una baja estabilidad y desintegración del catalizador, debido a que aparentemente el Ce se disuelve en un entorno ácido acuoso y, dado el alto grado de conversión, los compuestos intermedios obtenidos en la reacción probablemente se polimerizan mediante condensaciones consecutivas, dando lugar a productos condensados de mayor peso molecular que no se detectan por cromatografía o llegando incluso a la deposición de materia carbonosa

(coque) sobre el material. Estos factores podrían explicar el bajo balance de carbono calculado para este catalizador en la reacción llevada a cabo a 200°C. Debido a estos resultados, se decidió disminuir la temperatura de reacción a 180°C y observar cómo se comportan frente a este cambio tanto los óxidos metálicos comerciales como el catalizador CeZrO_x de referencia. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Resultados catalíticos de óxidos metálicos comerciales comparados con CeZrO_x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en mezcla acuosa modelo a 180°C.

Catalizador		CeZrO _x	SnO ₂	Nb ₂ O ₅	TiO ₂
Conversión (%)	Ácido acético	35,5	29,2	34,0	39,4
	Propanal	86,4	43,3	58,6	55,0
	Etanol	46,4	43,8	45,6	45,9
	Acetol	97,6	96,2	97,3	96,3
Rendimientos (%)	Acetato de Etilo	5,3	6,3	5,7	5,9
	2M2P ^a	12,9	7,4	6,4	8,2
	C5-C8	2,4	3,9	2,6	3,5
	C9-C10+	3,7	0,9	3,2	2,0
	Total ^b	19,0	12,2	12,2	13,7
Con respecto al máximo		63,0	40,8	40,8	45,5
Balance de carbono (%)		94,2	99,1	90,1	92,5

Condiciones de reacción: 3,0 g de mezcla modelo, 150 mg de catalizador, a 180°C y 13 bar N₂, durante 3h. ^a 2M2P = 2-metil-2-pentenal, ^b Total (2M2P + C₅-C₈ + C₉-C₁₀₊).

Al comparar los datos de la Tabla 14 con los resultados obtenidos a 200°C (Tabla 13), se observa que las conversiones de acetol y de etanol a 180°C son similares a las alcanzadas a 200°C y prácticamente iguales para todos los catalizadores. Sin embargo, en este caso, la conversión de ácido acético ha disminuido considerablemente (29-39%). Además, la conversión de propanal es menor para SnO₂, Nb₂O₅ y TiO₂, en comparación con CeZrO_x, que sigue manteniendo una conversión más alta (86%).

Los productos intermedios primarios, como la acetona y el 2M2P, dan lugar a la formación de C₅-C₈ y de los productos finales C₉-C₁₀₊. Sin embargo, si la temperatura no es suficiente, la producción de C₉-C₁₀₊ es limitada, ya que estas son reacciones consecutivas que requieren más calor para llevarse a cabo. Como resultado, se observa una notable disminución en los productos finales para todos los catalizadores, excepto

para el catalizador de referencia (CeZrO_x). Este último muestra un aumento en la cantidad de acetato de etilo (5,3%) y de 2M2P (12,9%), lo que a su vez mejora el balance de carbono. También se observa una mayor estabilidad del material CeZrO_x bajo las condiciones de reacción empleadas. Estos resultados son más acordes a lo esperado, con una mejor performance del catalizador de referencia frente a los óxidos metálicos comerciales.

Teniendo en cuenta que es necesario mejorar la actividad catalítica y la producción de compuestos de mayor peso molecular en el rango $\text{C}_5\text{-C}_8$ y $\text{C}_9\text{-C}_{10+}$, se estudió la aplicación de óxidos mixtos bi-metálicos del tipo Sn/Ti y Sn/Nb en la reacción de condensación de compuestos oxigenados ligeros en agua. Los resultados obtenidos se detallan en las Tabla 15 y Tabla 16 que se comentan a continuación.

Tabla 15. Resultados catalíticos de óxidos mixtos de Sn/Ti comparados con CeZrO_x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en la mezcla acuosa modelo a 180°C .

Catalizador		CeZrO_x	SnO_2	SnTi-0,18	TiO_2
Conversión (%)	Ácido acético	35,5	29,2	31,6	39,4
	Propanal	86,4	43,3	62,7	55,0
	Etanol	46,4	43,8	43,0	45,9
	Acetol	97,6	96,2	98,7	96,3
Rendimientos (%)	Acetato de Etilo	5,3	6,3	6,2	5,9
	2M2P ^a	12,9	7,4	8,9	8,2
	$\text{C}_5\text{-C}_8$	2,4	3,9	4,2	3,5
	$\text{C}_9\text{-C}_{10+}$	3,7	0,9	2,5	2,0
	Total ^b	19,0	12,2	15,6	13,7
Con respecto al máximo		63,0	40,8	51,7	45,5
Balance de carbono (%)		94,2	99,1	96,9	92,5

Condiciones de reacción: 3,0 g de mezcla modelo, 150 mg de catalizador, a 180°C y 13 bar N_2 , durante 3h.

^a 2M2P = 2-metil-2-pentenal, ^b Total (2M2P + $\text{C}_5\text{-C}_8$ + $\text{C}_9\text{-C}_{10+}$).

En general, el óxido mixto de Sn/Ti muestra mayores rendimientos de los principales productos orgánicos de condensación que los óxidos comerciales simples, pero siguen siendo menores que los alcanzados por el catalizador de referencia (Tabla 15). Así, este catalizador SnTi-0,18 maximiza la conversión de acetol ($\approx 100\%$), pero presenta una menor conversión de propanal (63%) en comparación con el catalizador de referencia

(86%). Las conversiones de etanol y ácido acético se mantienen prácticamente igual en todas las reacciones (45%) y (30-39%), respectivamente. Por lo tanto, el rendimiento total de productos orgánicos (incluyendo la primera condensación y los productos C₅-C₁₀₊) para el SnTi-0,18 alcanza un 15,6% después de 3 horas (\approx 52% con respecto al máximo posible), pero sigue siendo inferior al 63% obtenido con CeZrO_x.

Tabla 16. Resultados catalíticos de óxidos mixtos de Sn/Nb comparados con CeZrO_x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en la mezcla acuosa modelo a 180°C.

Catalizador		CeZrO _x	SnO ₂	SnNb-0,58	SnNb-0,50	Nb ₂ O ₅
Conversión (%)	Ácido acético	35,5	29,2	37,8	40,7	34,0
	Propanal	86,4	43,3	61,4	69,0	58,6
	Etanol	46,4	43,8	45,4	45,5	45,6
	Acetol	97,6	96,2	98,4	94,4	97,3
Rendimientos (%)	Acetato de Etilo	5,3	6,3	5,7	5,7	5,7
	2M2P ^a	12,9	7,4	7,1	9,2	6,4
	C ₅ -C ₈	2,4	3,9	3,5	3,7	2,6
	C ₉ -C ₁₀₊	3,7	0,9	2,3	2,6	3,2
	Total ^b	19,0	12,2	12,9	15,5	12,2
	Con respecto al máximo	63,0	40,8	43,0	51,4	40,8
Balance de carbono (%)		94,2	99,1	88,0	90,7	90,1

Condiciones de reacción: 3,0 g de mezcla modelo, 150 mg de catalizador, a 180°C y 13 bar N₂, durante 3h. ^a 2M2P = 2-metil-2-pentenal, ^b Total (2M2P + C₅-C₈ + C₉-C₁₀₊).

En el caso de los óxidos mixtos de Sn/Nb, estos muestran mayores rendimientos de los principales productos orgánicos de condensación que el SnO₂ comercial, siguiendo el orden SnNb-0,50 > SnNb-0,58, pero en todo caso menores que los valores alcanzados con el catalizador de referencia (Tabla 16). Ambos catalizadores de SnNb, presentan elevada conversión de acetol, pero presentan una menor conversión de propanal (61% y 69%), respectivamente, en comparación con el catalizador de referencia (86%). La conversión de etanol se mantiene prácticamente igual en todas las reacciones (\approx 45%), mientras que la del ácido acético aumenta (\approx 38% y \approx 41%). En general, el rendimiento total de productos orgánicos (incluyendo la primera condensación y los productos C₅-C₁₀₊) para los óxidos SnNb-0,58 y SnNb-0,50 alcanza un \approx 13,0% y 15,5% después de 3 horas (43 y 51% respecto al máximo posible), pero sigue siendo inferior al 64% obtenido con CeZrO_x, como catalizador.

Por lo tanto, se puede concluir que el catalizador SnNb-0,50 mejora el rendimiento de los óxidos metálicos simples, pasando del 41% a 51% con respecto al máximo. Sin embargo, todavía se encuentra por debajo del nivel alcanzado por CeZrO_x (63%). Para mejorar este resultado, se decidió estudiar los materiales u óxidos mixtos tri-metálicos, donde al añadir un tercer metal en la estructura se busca aumentar las propiedades ácidas (principalmente acidez de Lewis) y la estabilidad del material bajo las mismas condiciones de reacción. Para ello se prepararon materiales tri-metálicos del tipo SnMNb (donde M = Ga, Zr, Nb), evaluando su actividad catalítica en la condensación consecutiva de compuestos oxigenados ligeros presentes en mezcla acuosa modelo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Resultados catalíticos de óxidos mixtos tri-metálicos calcinados 1 día antes en comparación con CeZrO_x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en la mezcla acuosa modelo a 180°C.

Catalizador		CeZrO _x	SnNb-0,50	SnGaNb	SnZrNb	SnWNB
Conversión (%)	Ácido acético	35,5	40,7	35,4	21,5	49,5
	Propanal	86,4	69,0	70,5	65,8	77,1
	Etanol	46,4	45,5	47,7	47,8	56,8
	Acetol	97,6	94,4	96,7	98,6	98,4
Rendimientos (%)	Acetato de Etilo	5,3	5,7	6,0	6,8	5,4
	2M2P ^a	12,9	9,2	10,5	9,7	9,9
	C5-C8	2,4	3,7	5,3	4,2	5,6
	C9-C10+	3,7	2,6	4,2	3,8	3,6
	Total ^b	19,0	15,5	20,0	17,7	19,1
Con respecto al máximo		63,0	51,4	66,7	59,0	63,8
Balance de carbono (%)		94,2	90,7	101,7	100,2	97,2

Condiciones de reacción: 3,0 g de mezcla modelo, 150 mg de catalizador, a 180°C y 13 bar N₂, durante 3h.

^a 2M2P = 2-metil-2-pental, ^b Total (2M2P + C₅-C₈ + C₉-C₁₀₊).

Como se puede observar, la conversión de propanal aumenta cuando se emplean óxidos tri-metálicos del tipo SnGaNb y SnWNB en comparación con el catalizador bi-metálico SnNb-0,50. La conversión de etanol se mantiene en un rango similar (46-56%), siendo más elevada para SnWNB (56%), mientras que el acetol se convierte casi completamente en todos los casos, como es habitual (94-98%). Sin embargo, se observan diferencias en la conversión del ácido acético, siendo el catalizador SnWNB el que más convierte el

ácido, con SnGaNb, SnNb y el catalizador de referencia en el mismo nivel de conversión rango (35-40%), mientras que la menor conversión es para el material SnZrNb (21,5%).

En general, se observaron altos rendimientos de productos intermedios (C₅-C₈ y 2-metil-2-pental) y de productos finales (C₉-C₁₀₊) para los tres catalizadores tri-metálicos. De hecho, el rendimiento a productos condensados totales del SnGaNb superó al obtenido con el catalizador de referencia en estas condiciones, con un rendimiento >66% con respecto al máximo posible. Esto podría atribuirse a la existencia de una mayor acidez en el material, debido a mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis y/o a una mayor fortaleza de estos por la combinación de Sn, Ga y Nb en el sólido, así como de la existencia de mayor área superficial y mesoporosidad en el material tri-metálico; todo lo cual, en conjunto, podría tener un efecto positivo.

Por otro lado, los balances de carbono para los catalizadores tri-metálicos son cercanos o incluso superan el 100%, lo cual sugiere que quizás en algún caso se estén contabilizando productos en exceso; aunque las discrepancias no son importantes y podrían también explicarse por error en la asignación (durante la cuantificación cromatográfica) de algunos productos condensados a distintos grupos o familias de compuestos (ver Parte Experimental).

También se realizó un estudio adicional para comprobar si el pre-tratamiento de activación (calcinación en aire) para estos catalizadores tri-metálicos es necesario realizarlo el día anterior a su empleo en reacción o esta calcinación puede hacerse incluso con una semana de antelación. Este pre-tratamiento tiene como objetivo eliminar el agua que suele ser adsorbida del ambiente por el material y que en algunos casos podría variar la relación de sitios ácidos de Brønsted/Lewis en el material, modificando así su comportamiento en la reacción de condensación. Los resultados catalíticos obtenidos se resumen en la Tabla 18.

Tabla 18. Resultados catalíticos de óxidos mixtos tri-metálicos calcinados 1 semana antes comparando con CeZrO_x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en la mezcla acuosa modelo a 180°C.

Catalizador		CeZrO _x	SnGaNb	SnZrNb	SnWNb
Conversión (%)	Ácido acético	35,5	33,7	36,1	46,5
	Propanal	86,4	68,5	59,3	74,1
	Etanol	46,4	48,6	47,1	50,4
	Acetol	97,6	98,1	98,3	95,0
Rendimientos (%)	Acetato de Etilo	5,3	5,9	6,0	6,0
	2M2P ^a	12,9	10,8	9,7	10,8
	C5-C8	2,4	6,1	5,5	7,7
	C9-C10+	3,7	3,9	3,8	3,3
	Total ^b	19,0	20,8	19,0	21,8
Con respecto al máximo		63,0	69,2	63,4	72,3
Balance de carbono (%)		94,2	105,3	102,8	104,4

Condiciones de reacción: 3,0 g de mezcla modelo, 150 mg de catalizador; T=180 °C, P=13 bar N₂, t= 3h.

^a 2M2P= 2-metil-2-pentenal, ^b Total (2M2P, C₅-C₈, C₉-C₁₀₊).

Al analizar los datos experimentales, se observa que los catalizadores tri-metálicos, después de una semana de haber sido calcinados, presentan prácticamente las mismas conversiones de los reactivos iniciales en la mezcla acuosa que estos mismos materiales recién calcinados (ver Tabla 17Tabla 18). Sin embargo, muestran mayores rendimientos de intermedios y sobre todo de productos en el rango de C₅-C₈ (superando al catalizador de referencia), y similares o ligeramente menores en el rango de C₉-C₁₀₊.

Este fenómeno puede deberse al efecto del agua. Durante la activación del catalizador, se elimina el agua presente, pero al comenzar la reacción, el catalizador tiende a adsorber agua de inmediato. Este proceso inicial de adsorción puede reducir ligeramente la actividad catalítica. Aunque esta variación no es significativa respecto a la calcinación previa de una semana, esta pequeña diferencia mejora el rendimiento en comparación con el catalizador de referencia. Así, aunque los sitios de Lewis ya están presentes, el contacto del catalizador con el agua induce la formación de sitios de Brønsted. La menor actividad observada inicialmente podría deberse a que la formación de estos sitios de Brønsted es más lenta en el catalizador activado. En este sentido, las reacciones que producen los compuestos C₅-C₈ son más sensibles a los sitios de Brønsted, mientras que las reacciones consecutivas que involucran C₉-C₁₀₊ dependen más de los sitios de Lewis. La reacción de

acetato de etilo es rápida y está asociada con la catálisis mediado por sitios ácidos de Brønsted, mientras que las reacciones de cetonzación y las condensaciones consecutivas son facilitadas por los sitios de Lewis y requieren un tiempo de reacción más prolongado.

En definitiva, los catalizadores tri-metálicos ensayados después de una semana de calcinación presentan más productos en el rango de C₅-C₈ e intermedios que cuando están recién activados. Sin embargo, no se observan diferencias significativas en los productos finales C₉-C₁₀₊ (Figura 30). Por ello, es necesario aplicar condiciones más drásticas de reacción, como aumentar la temperatura y/o extender el tiempo de reacción para observar estos efectos con mayor claridad en los catalizadores que mejores resultados se han obtenido, SnGaNb y SnWNb (ver Figura 30 y Tabla 18).

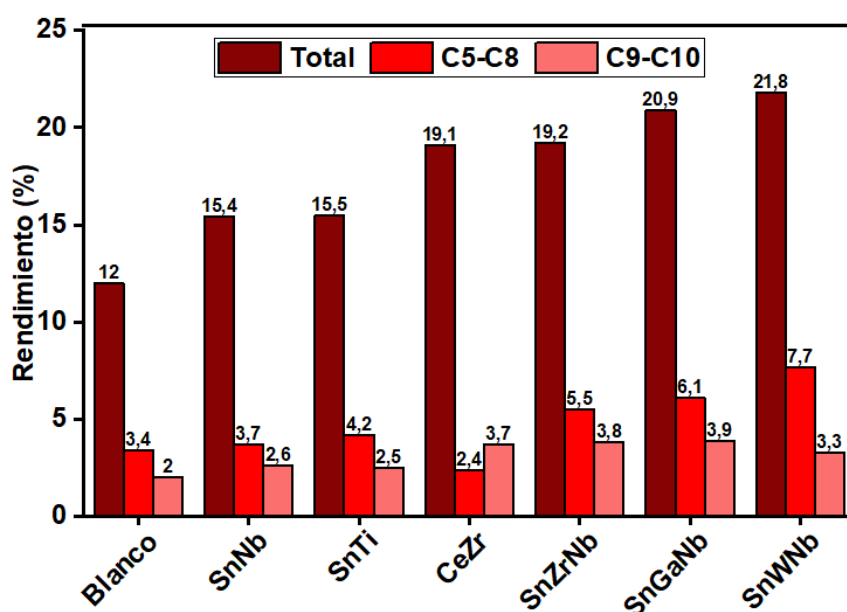


Figura 30. Rendimientos de productos de condensación en el rango C₅-C₈ y C₉₋₁₀₊ y de productos totales en la reacción de condensación de compuestos oxigenados ligeros en mezcla acuosa modelo. Condiciones de reacción: 3,0 g de mezcla acuosa; 150 mg de catalizador; a 180°C y 13 bar de N₂; durante 3h.

Tabla 19. Resultados catalíticos de óxidos mixtos tri-metálicos calcinados 1 semana antes comparando con $CeZrO_x$ (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en la mezcla acuosa modelo a 200°C durante 7h.

Catalizador		$CeZrO_x$	SnGaNb	SnWNb
Conversión (%)	Ácido acético	43,7	35,5	48,9
	Propanal	94,7	86,7	85,6
	Etanol	22,0	36,6	52,1
	Acetol	97,3	94,3	96,5
Rendimientos (%)	Acetato de Etilo	5,5	5,7	4,6
	2M2P ^a	12,4	12,5	10,4
	C5-C8	3,3	5,4	5,5
	C9-C10+	5,6	5,9	5,2
	Total ^b	21,3	23,8	21,1
Con respecto al máximo		71,4	79,1	70,2
Balance de carbono (%)		97,6	107,5	94,8

Condiciones de reacción: 3,0 g de mezcla modelo, 150 mg de catalizador, a 200°C y 13 bar N_2 , durante 7h.

^a 2M2P = 2-metil-2-pental, ^b Total (2M2P + C₅-C₈ + C₉-C₁₀+).

En términos de conversión de reactivos, se observa en la Tabla 19 que el catalizador $CeZrO_x$ presenta una conversión más alta de propanal (94,7%) en comparación con los catalizadores tri-metálicos SnGaNb (87%) y SnWNb (86%). Sin embargo, la conversión de etanol es significativamente menor para $CeZrO_x$ (22%). Además, el catalizador SnWNb presenta mejores conversiones que el $CeZrO_x$ para el ácido acético.

Cuando se examinan los rendimientos de productos intermedios y finales, los catalizadores tri-metálicos muestran una mayor producción de compuestos C₅-C₈, con un rendimiento de 5,4% para SnGaNb y 5,5% para SnWNb, en comparación con un 3,3% para $CeZrO_x$. Esta diferencia sustancial sugiere que los sitios ácidos de Brønsted y Lewis presentes en una adecuada combinación en estos óxidos mixtos tri-metálicos, juegan un papel crucial en la producción de estos compuestos, sobre todo en presencia de agua. Además, los catalizadores tri-metálicos son efectivos en la formación de productos de condensación superiores a C₅, como se esperaba. En este sentido, los rendimientos de productos C₉-C₁₀+ no muestran diferencias significativas entre los catalizadores, pero su eficiencia varía notablemente con el tiempo de reacción analizado. A las 7 horas, se obtiene un rendimiento máximo de 5,9% para SnGaNb (comparado con el 3,9% obtenido a las 3 horas de reacción (ver Figura 30). Esto indica que el tiempo de reacción prolongado

mejora la producción de estos compuestos, como era de esperar para productos que se forman por reacciones consecutivas.

Un aspecto para destacar es que los óxidos mixtos tri-metálicos de SnGaNb y SnWNb seleccionados tienen la capacidad de generar productos de condensación más pesados después de 7 horas de reacción. Estos hidrocarburos se separan espontáneamente del agua y de los reactivos convertidos (fase acuosa) generando una fase orgánica superior, lo que facilita su posterior aislamiento (Figura 31). Además, al emplear temperaturas más elevadas, se obtienen mayores rendimientos de productos C₉-C₁₀₊ y se mejora la separación de los productos orgánicos.

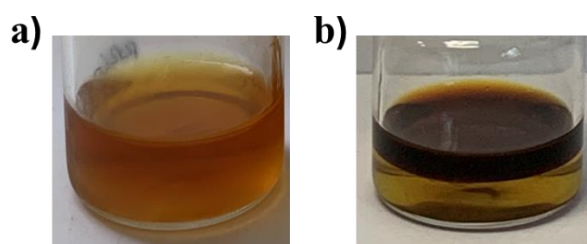
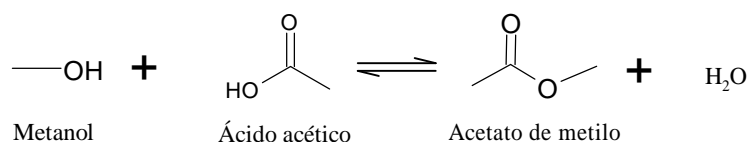
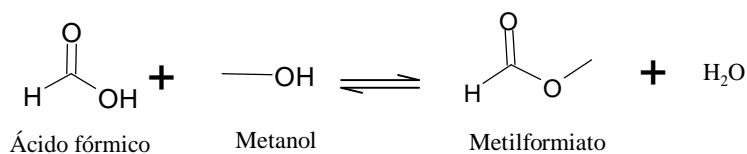
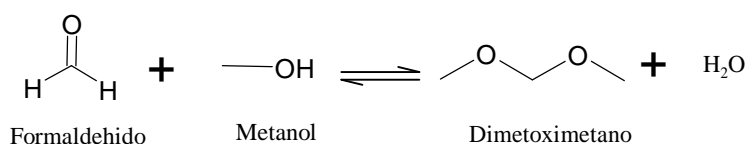


Figura 31. Influencia de la temperatura y el tiempo de reacción en la separación de las fases orgánica y acuosa durante la condensación de compuestos oxigenados en mezcla acuosa modelo con óxidos tri-metálicos: a) a 180°C durante 3h y b) a 200°C durante 7h.

4.2.2. Reacciones de condensación con mezcla modelo acuosa compleja

Los estudios catalíticos que utilizan mezclas de reacción complejas, compuestas por diversos compuestos oxigenados en agua, son esenciales para evaluar los catalizadores en condiciones realistas. Por ello, se llevaron a cabo reacciones utilizando una mayor concentración de agua y diferentes compuestos oxigenados en comparación con los estudiados en experimentos anteriores. En este caso, se emplearon mezclas con un 80% de agua, donde se diluyeron un 2,5% en peso de metanol, 2,5% en peso de acetona, 5,0% en peso de ácido acético, 5,0% en peso de ácido fórmico, y 5,0% en peso de formaldehído, respectivamente, evaluando las diferencias de actividad catalítica entre el material de referencia y los óxidos tri-metálicos con mejor performance (SnGaNb y SnWNb) en la condensación de compuestos oxigenados en agua a tiempos de reacción de 7 horas.

Las principales reacciones que tienen lugar se detallarán a continuación en la Figura 32:



Suponemos estas reacciones de formación del Acrilato de Metilo:

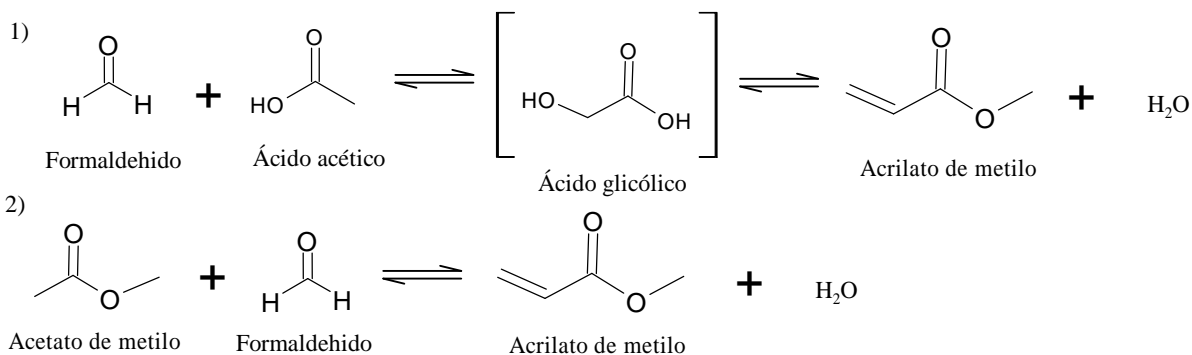


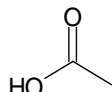
Figura 32. Reacciones de condensación de los compuestos en la nueva mezcla modelo diluida.

En este caso, teniendo en cuenta los reactivos de partida en la mezcla acuosa modelo y las principales reacciones que pueden tener lugar durante el proceso, los principales productos a obtener se detallan en la Figura 33:

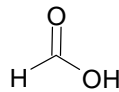
Reactivos



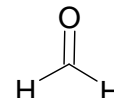
Acetona



Ácido acético

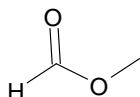


Ácido fórmico

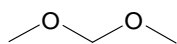


Formaldehído

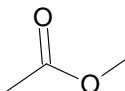
Productos C2-C4



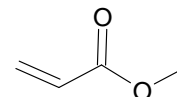
Metilformiato



Dimetoximetano



Acetato de metilo



Acrilato de metilo

Figura 33. Reactivos de la mezcla acuosa más diluida y los productos principales formados.

Cabe mencionar que, para identificar los picos cromatográficos de los diferentes productos de reacción obtenidos, fue necesario contar con el apoyo de la técnica de cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (CG-MS) (ver Parte Experimental).

La Figura 34 muestra algunos ejemplos de cromatogramas típicos obtenidos en el GC-FID equipado con una columna capilar TRB-624 para la mezcla acuosa modelo (compleja o más diluida) inicial (0h) y la mezcla de reacción tras condensación catalítica durante 7h.

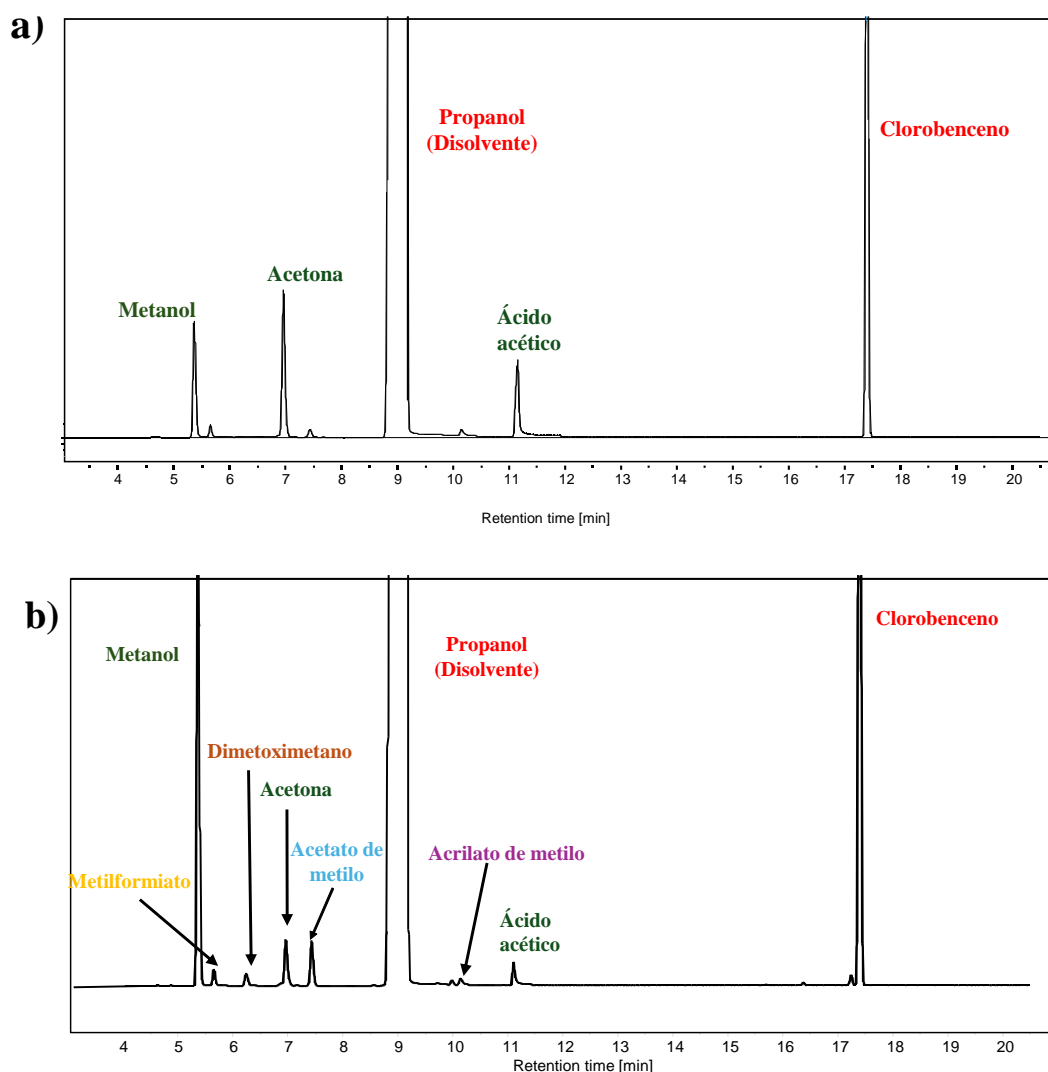


Figura 34. Cromatogramas obtenidos por CG-FID con una columna capilar de TRB-624 para: a) mezcla acuosa modelo compleja a $t=0h$, y b) mezcla de reacción tras condensación catalítica durante 7h.

Las ecuaciones que se han empleado para la obtención de las conversiones, los rendimientos y los balances de carbono son las mismas que las del apartado 3.6.4. de la (Parte Experimental).

En la Tabla 20 se presentan los resultados catalíticos obtenidos en la condensación catalítica empleando la mezcla acuosa modelo más diluida y los catalizadores tri-metálicos SnGaNb y SnWNb comparados con CeZrO_x (cat. de referencia), expresados en términos de conversión de reactivos y rendimiento de los principales productos de reacción. El análisis se centra en la conversión de cada compuesto oxigenado utilizado como reactivo, excluyendo el MeOH y el formaldehído. En el caso del MeOH, se observó un área mayor en el crudo de reacción, lo que sugiere la posible presencia de otro producto no identificado que podría estar solapando este pico. Por otro lado, el formaldehído, debido a su alta reactividad, es probable que se haya convertido al 100% al interactuar con otros compuestos desde el inicio de la reacción.

Tabla 20. Resultados catalíticos de los óxidos tri-metálicos SnWNb y SnGaNb comparando con CeZrO_x (catalizador de referencia) en la condensación de compuestos oxigenados en la mezcla acuosa modelo más diluida.

Catalizador		CeZrO _x	SnGaNb	SnWNb
moles iniciales	Metanol+producto desconocido	0,002	0,002	0,002
moles finales		0,010	0,011	0,012
Conversión (%)	Acetona	65,8	68,6	65,8
	Ácido acético*	49,4	59,3	63,8
	Formaldehído	-	-	-
	Ácido fórmico*	39,8	49,6	48,8
Rendimientos (%)	Metil formiato	0,6	0,7	0,8
	Dimetoximetano	0,4	3,1	0,8
	Acetato de metilo	1,2	1,1	1,1
	Metilacrilato	0,1	0,2	0,1
	Total	2,3	5,1	2,8
Balance de carbono (%)		94,2	103,0	101,8

Condiciones de reacción: 3,0 g de mezcla modelo, 200 mg de catalizador, a 200°C y 14 bar N₂, durante 7h;

** Analizados por HPLC.*

Al analizar los datos experimentales, en la Tabla 20 se presentan las conversiones obtenidas, destacando con un asterisco las correspondientes al ácido acético y al ácido fórmico, ya que estos compuestos, debido a su naturaleza, debieron analizarse mediante

cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) para evitar su descomposición tras la inyección. En el caso del MeOH, como se mencionó anteriormente, su conversión no pudo determinarse debido a la superposición con un pico desconocido.

Las conversiones obtenidas son moderadas, lo que refleja la baja formación de los productos identificados. Sin embargo, es importante señalar que los balances de carbono fueron cercanos o superiores incluso al 100% en el caso de los catalizadores SnGaNb y SnWNb. Esto podría deberse a que casi todo el material se ha convertido en un producto que se superpone con el MeOH. Al calcular los moles iniciales y finales de MeOH junto con el producto desconocido, se observa un incremento considerable en los moles finales confirmando la presencia de un compuesto que se desconoce. Según el análisis realizado por CG-MS, este producto parece corresponder a un oligómero formado a partir de la reacción entre MeOH y formaldehído. Este presenta un ion molecular de $m/z=135$ que se comparó con un espectro de masas obtenido de la bibliografía. (Figura 35

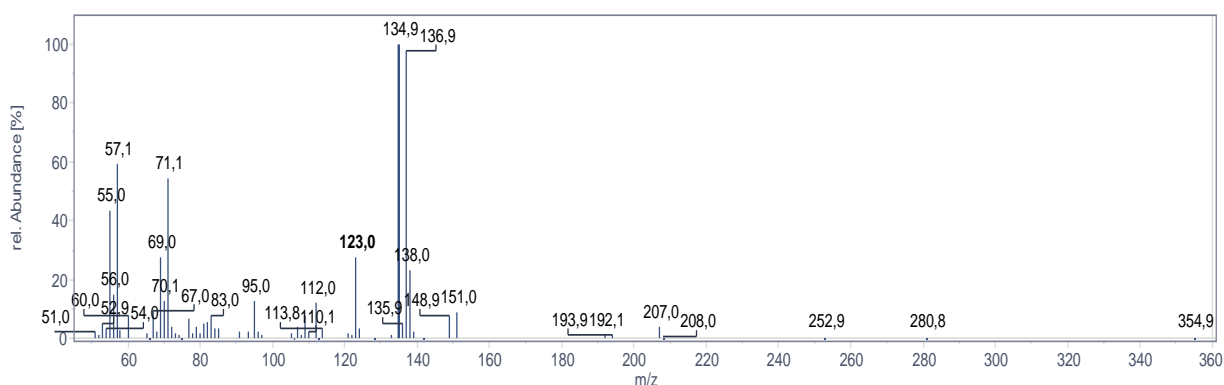


Figura 35. Espectro de masas obtenido después de 7h de reacción.

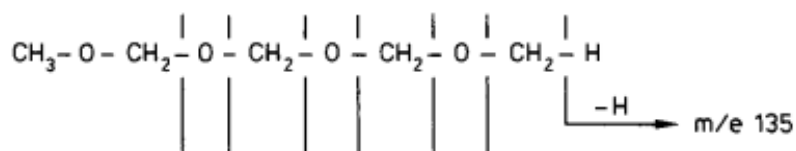


Figura 36. Polímero con una $m/z=135$. Imagen extraída del artículo.⁵⁵

En definitiva, la utilización de una mezcla acuosa modelo más diluida, es decir, con una baja concentración de compuestos oxigenados en agua conduce a una moderada a baja

actividad catalítica para todos los catalizadores ensayados, incluso para el catalizador de referencia (CeZrO_x), con baja formación de productos condensados y, sobre todo, con muy baja generación de productos de condensaciones consecutivas ($>C_5$). Esto evidencia que para que estos catalizadores basados en óxidos mixtos tri-metálicos funcionen de manera eficiente, el tipo y la concentración de las moléculas oxigenadas presentes en la adquiere fundamental importancia.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo final de máster se ha estudiado la condensación consecutiva de compuestos orgánicos oxigenados ligeros presentes en mezclas acuosas modelo empleando catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos sintetizados vía co-precipitación. Las principales conclusiones se expondrán a continuación:

1. Se realizaron ensayos catalíticos con los óxidos mixtos de Sn/Nb y Sn/Ti sintetizados mediante el método de co-precipitación en reacciones de condensación en fase acuosa de compuestos oxigenados ligeros presentes en una mezcla acuosa modelo. La comparación de los resultados obtenidos con estos óxidos mixtos de Sn/Nb y Sn/Ti frente a óxidos comerciales de SnO₂, TiO₂, Nb₂O₅, y también Ce_xZr_{1-x}O (catalizador de referencia) nos permite concluir que los óxidos mixtos bi-metálicos poseen una actividad ligeramente superior a los óxidos metálicos comerciales. En particular, el óxido mixto SnNb-050 mostró un rendimiento total de productos de condensación del 51% (con respecto al máximo posible). Esta mejora puede estar relacionada con el aumento del área superficial en comparación con los óxidos metálicos simples y la mayor estabilidad derivada de la adecuada combinación de los metales incorporados a la estructura de óxido mixto homogéneo.

2. Para mejorar la actividad catalítica de los catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos, se sintetizaron con éxito tres óxidos mixtos tri-metálicos del tipo SnMNb (donde M = Ga, Zr, W) utilizando el método de co-precipitación, obteniendo materiales con propiedades estructurales, texturales y ácidas controladas y mejoradas. Estos materiales ensayados en la condensación consecutiva de compuestos oxigenados ligeros presentes en una mezcla acuosa modelo (con alta concentración de orgánicos en agua) permitió obtener resultados cercanos al catalizador de referencia e incluso superando los rendimientos a productos condensados totales al aumentar la temperatura y el tiempo de reacción. En particular, el catalizador tri-metálico SnGaNb alcanzó un rendimiento total de productos de condensación del 79%, seguido muy de cerca por el catalizador tri-metálico SnWNb. Además de los factores previamente mencionados, este mayor rendimiento a productos viene determinado por la mayor estabilidad del material y a la presencia de mesoporos en su estructura, lo que mejora su actividad catalítica.

3. Finalmente, para simular condiciones más cercanas a la realidad, se seleccionaron los dos catalizadores tri-metálicos que mostraron los mayores rendimientos, SnGaNb y

SnWNb, con rendimientos totales de productos de condensación de 79% y 70%, respectivamente, y se evaluaron catalíticamente con una nueva mezcla acuosa modelo más diluida. En este caso, los productos obtenidos se encuentran principalmente en el rango de C₂-C₄, observándose una notable disminución en la formación de productos condensados del tipo C₅₊. Sin embargo, es necesario continuar con la investigación para obtener una comprensión más detallada de los fenómenos que ocurren al trabajar a bajas concentraciones de orgánicos en las mezclas acuosas, ya que los catalizadores mostraron una elevada estabilidad, aun trabajando en condiciones drásticas de reacción (presencia de ácidos, elevadas cantidades de agua, alta temperatura y presión).

6. REFERENCIAS

1. Montes-Valencia N. La Industria Química: Importancia y Retos. *Lámpsakos* 2015;(14):72.
2. López Nieto JManuel. *La química verde* /. Madrid: CSIC ;, 2011;
3. Bansod SP, Makwana K, Sarangi PK, Parikh JK. Advanced pretreatment processes for lignocellulosic biomass to biofuels production: Path towards circular bioeconomy. *Sustain Chem Pharm* 2024;39.
4. Schipfer F, Kranzl L, Leclère D, Sylvain L, Forsell N, Valin H. Advanced biomaterials scenarios for the EU28 up to 2050 and their respective biomass demand. *Biomass Bioenergy* 2017;96:19–27.
5. He L, Tao M, Liu Z, et al. Biomass valorization toward sustainable asphalt pavements: Progress and prospects. *Waste Management* 2023;165:159–178.
6. Anastas PT, Warner JC. *Green Chemistry: Theory and Practice* [Homepage on the Internet]. Oxford University Press, 2000; Available from: <https://doi.org/10.1093/oso/9780198506980.001.0001>
7. Madhavan A, Srivastava A, Kondo A, Bisaria VS. Bioconversion of lignocellulose-derived sugars to ethanol by engineered *Saccharomyces cerevisiae*. *Crit Rev Biotechnol.* 2012;32(1):22–48.
8. Alonso DM, Bond JQ, Dumesic JA. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry* 2010;12(9):1493–1513.

9. Hou Q, Qi X, Zhen M, et al. Biorefinery roadmap based on catalytic production and upgrading 5-hydroxymethylfurfural. *Green Chemistry*. 2021;23(1):119–231.
10. Sindhu R, Binod P, Pandey A. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass - An overview. *Bioresour Technol*. 2016;199:76–82.
11. BOE-A-2022-8121-consolidado.
12. Razm S, Nickel S, Saidi-mehrabad M, Sahebi H. A global bioenergy supply network redesign through integrating transfer pricing under uncertain condition. *J Clean Prod* [homepage on the Internet] 2019;208:1081–1095. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618330841>
13. Climent MJ, Corma A, Iborra S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*. 2014;16(2):516–547.
14. Wyman CE, Dale BE, Elander RT, Holtzapple M, Ladisch MR, Lee YY. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresour Technol* 2005;96(18 SPEC. ISS.):1959–1966.
15. ¿Qué es la química verde? [Homepage on the Internet]. ChemHAT.org. [cited 2024 Jun 30]; Available from: <https://www.chemhat.org/es/%C2%BFqu%C3%A9-es-la-qu%C3%ADmica-verde#:~:text=La%20qu%C3%ADmica%20verde%2C%20conocida%20tambi%C3%A9n,su%20dise%C3%B1o%20fabricaci%C3%B3n%20y%20utilizaci%C3%B3n>

16. Lin Y-C, Huber GW. The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion. *Energy Environ Sci* [homepage on the Internet] 2009;2(1):68–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/B814955K>
17. Esposito D, Antonietti M. Redefining biorefinery: the search for unconventional building blocks for materials. *Chem Soc Rev* 2015;44(16):5821–5835.
18. Bozell JJ, Petersen GR. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “top 10” revisited. *Green Chemistry* 2010;12(4):539–55.
19. Delgado Y, Valmaña O, S. Nunes R, Musse Neto GJ, Guerra G, Pontes LAM. Lignocellulosic Biomass Transformation Processes into Building Blocks: Focus on Simulation, Optimization, and the Life Cycle Assessment (LCA) Techniques. 2024; p. 75–112.
20. Dutta K, Daverey A, Lin JG. Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation. *Renew Energy*. 2014;69:114–122.
21. Damartzis T, Zabaniotou A. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011;15(1):366–378.
22. Danso-Boateng E, Achaw OW. Bioenergy and biofuel production from biomass using thermochemical conversions technologies—a review. *AIMS Energy* 2022;10(4):585–647.

23. Liu C, Wang H, Karim AM, Sun J, Wang Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem Soc Rev.* 2014;43(22):7594–7623.
24. Sadaka S, Negi S. Improvements of biomass physical and thermochemical characteristics via torrefaction process. *Environ Prog Sustain Energy* 2009;28(3):427–434.
25. Sharifzadeh M, Sadeqzadeh M, Guo M, et al. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Prog Energy Combust Sci.* 2019;71:1–80.
26. Bridgwater A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 2012;38:68–94.
27. Resasco DE, Crossley SP. Implementation of Concepts Derived from Model Compound Studies in the Separation and Conversion of Bio-Oil to Fuel. 2014;
28. Albrecht Davidson RA Dagle B Maddi DT Howe AR Cooper J Lopez-Ruiz E Panisko KS. Final Report for the Project Characterization and Valorization of Aqueous Phases Derived from Liquefaction and Upgrading of Bio-Oils. 2018;
29. Mortensen PM, Grunwaldt JD, Jensen PA, Knudsen KG, Jensen AD. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Appl Catal A Gen.* 2011;407(1–2):1–19.
30. Stankovikj F, McDonald AG, Helms GL, Garcia-Perez M. Quantification of Bio-Oil Functional Groups and Evidences of the Presence of Pyrolytic Humins. *Energy and Fuels* 2016;30(8):6505–6524.

31. Zacher AH, Olarte M V., Santosa DM, Elliott DC, Jones SB. A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research. *Green Chemistry*. 2014;16(2):491–515.
32. Bu Q, Lei H, Zacher AH, et al. A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresour Technol* [homepage on the Internet] 2012;124:470–477. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412012849>
33. Vitasari CR, Meindersma GW, Haan AB de. Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals. *Bioresour Technol* [homepage on the Internet] 2011;102(14):7204–7210. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411005979>
34. Pinheiro Pires AP, Arauzo J, Fonts I, et al. Challenges and opportunities for bio-oil refining: A review. *Energy and Fuels*. 2019;33(6):4683–4720.
35. Fernández-Arroyo A, Delgado D, Domine ME, López-Nieto JM. Upgrading of oxygenated compounds present in aqueous biomass-derived feedstocks over NbOx-based catalysts. *Catal Sci Technol* 2017;7(23):5495–5499.
36. Barrett CJ, Chheda JN, Huber GW, Dumesic JA. Single-reactor process for sequential aldol-condensation and hydrogenation of biomass-derived compounds in water. *Appl Catal B* 2006;66(1–2):111–118.
37. Fernández-Arroyo A, Lara MA, Domine ME, Sayagués MJ, Navío JA, Hidalgo MC. High {0 0 1} faceted TiO₂ nanoparticles for the valorization of oxygenated

- compounds present in aqueous biomass-derived feedstocks. *J Catal* 2018;358:266–276.
38. Kumar R, Enjamuri N, Shah S, Al-Fatesh AS, Bravo-Suárez JJ, Chowdhury B. Ketonization of oxygenated hydrocarbons on metal oxide based catalysts. *Catal Today* 2018;302:16–49.
39. Huber GW, Chheda JN, Barrett CJ, Dumesic JA. Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates. *Science* (1979) [homepage on the Internet] 2005;308(5727):1446–1450. Available from: <https://doi.org/10.1126/science.1111166>
40. Condensación aldólica [Homepage on the Internet]. [cited 2024 Aug 12]; Available from: <https://www.quimicaorganica.org/enolatos-y-enoles/260-condensacion-aldolica.html>
41. Snell RW, Combs E, Shanks BH. Aldol Condensations Using Bio-oil Model Compounds: The Role of Acid–Base Bi-functionality. *Top Catal* [homepage on the Internet] 2010;53(15):1248–1253. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9576-7>
42. Ibrahim SM, Mustafa A. Synthesis and characterization of new bifunctional SnZrSi oxide catalysts for biodiesel production. *J Mol Liq* 2022;354.
43. Khalid H, Chaudhry AA. Basics of hydroxyapatite-structure, synthesis, properties, and clinical applications. In: *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites*. Elsevier, 2019; p. 85–115.

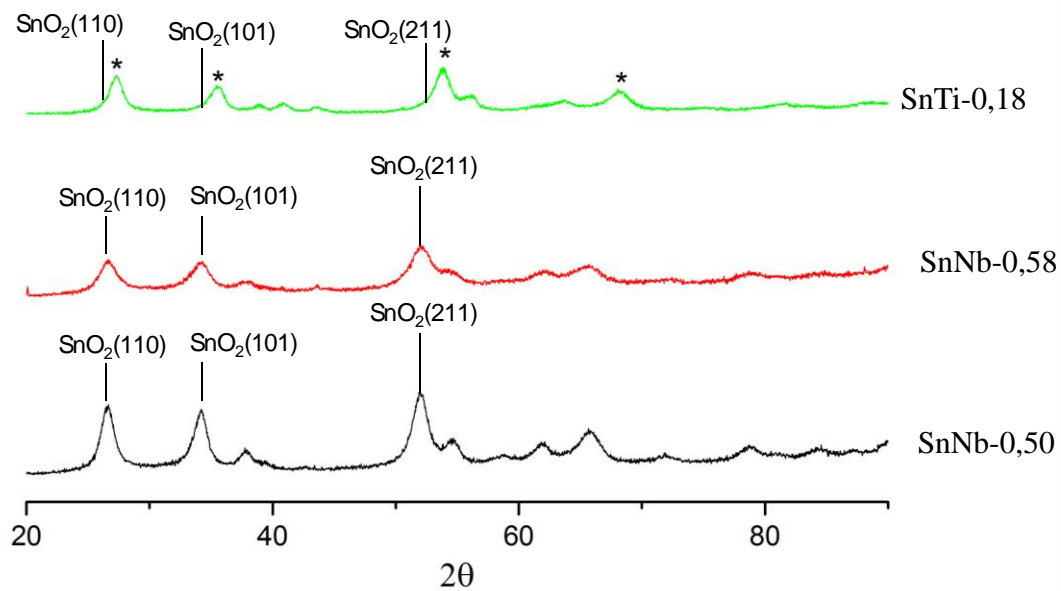
44. Difracción de Rayos X [Homepage on the Internet]. [cited 2024 Aug 12]; Available from: <https://espectrometria.com.mx/que-es-la-difraccion-de-rayos-x-xrd-y-por-que-es-tan-importante-para-la-industria/#:~:text=Difracci%C3%B3n%20de%20rayos%20X%3A%20%C2%BFqu%C3%A9,interat%C3%B3mico%20dentro%20de%20un%20cristal>.
45. Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo [Homepage on the Internet]. [cited 2024 Aug 12]; Available from: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis/espectroscopia-de-emision-por-plasma-de-acoplamiento-inductivo.html>
46. Análisis termoquímico [Homepage on the Internet]. [cited 2024 Aug 12]; Available from: <https://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/analisis-termoquimico/tpd#:~:text=Desorci%C3%B3n%20de%20NH3%20a%20temperatura,60%2C%20120%20y%20180%20%C2%BAC>
47. Isernia L. DESARROLLO DE UNA METODOLOGIA ALTERNA DE BAJO COSTO PARA LA OBTENCION DE PERFILES TPD-NH3 DE MATERIALES SOLIDOS. <https://youtu.be/MwDikNUMWsw>. 2020;
48. Microscopía Electrónica de Barrido [Homepage on the Internet]. [cited 2024 Aug 12]; Available from: <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb#:~:text=El%20Microscopio%20electr%C3%B3nico%20de%20barrido,gran%20parte%20de%20la%20muestra>.
49. Microscopía electrónica de barrido. [cited 2024 Aug 12]; Available from: <https://www.ual.es/universidad/serviciosgenerales/stecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de->

- barrido#:~:text=El%20microscopio%20electr%C3%B3nico%20de%20barrido%20(SEM)%20genera%20un%20fin%20haz,registra%20mediante%20un%20detector%20apropiado.
50. Catalyst Characterization [Homepage on the Internet]. In: Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. 2003; p. 129–166. Available from: <https://doi.org/10.1002/3527602658.ch4>
51. Dr. Víctor Manuel Rosas García. Isotermas de adsorción. Universidad Autónoma de Nuevo León San Nicolás de los Garza, NL, México [homepage on the Internet] [cited 2024 Aug 12]; Available from: <https://lqi.tripod.com/FQAv/isoterm.htm>
52. ¿Cuál es el principio de la cromatografía de gases? [Homepage on the Internet]. [cited 2024 Jun 30]; Available from: ¿Cuál es el principio de la cromatografía de gases?
53. Martínez G. Cuantificación de compuestos por cromatografía: Método del Patrón Interno.
54. Fernández A, Naranjo A. CATALYTIC TRANSFORMATIONS OF OXYGENATED COMPOUNDS DERIVED FROM BIOMASS AQUEOUS EFFLUENTS INTO HIGH-VALUE PRODUCTS PhD in Sustainable Chemistry Doctoral candidate. 2018;
55. Veliček J, Davidek T, Davidek J, Viden I, Trčka P. Some formaldehyde reaction products in non-enzymatic browning reactions.

56. M. Ventura, A. Marinas, M.E. Domine. Catalytic processes for biomass-derived platform molecules valorisation. *Topics Catal.*, 63 (2020) 846-865 (DOI:10.1007/s11244-020-01309-9).
57. M.E. Domine, J.M. López-Nieto, D. Delgado, A. Fernández-Arroyo. WO 2017162900, (2017).

ANEXOS

* TiO_2 rutilo



Anexo 1. Patrón de Difracción de Rayos-X de los materiales bi-metálicos con sus correspondientes planos del SnO_2 .