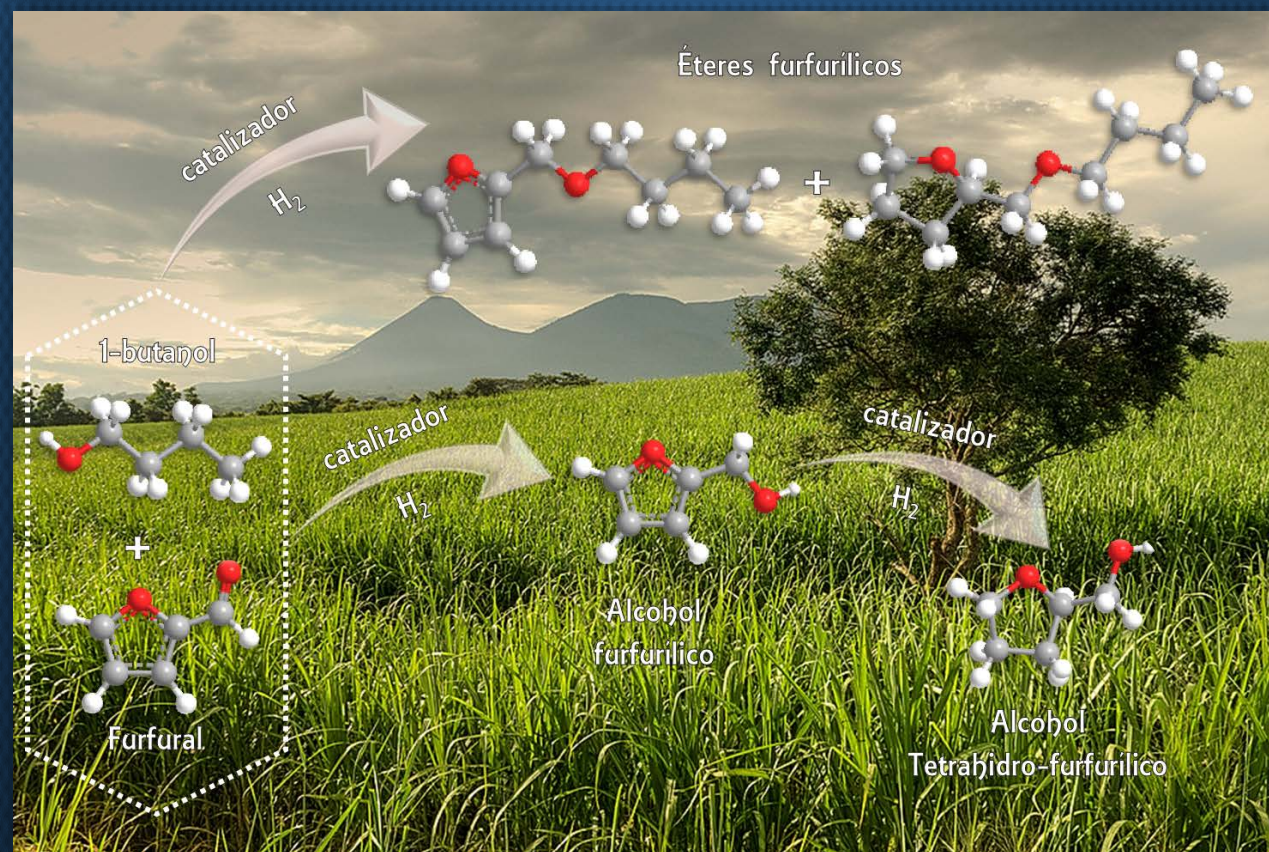


Procesos Catalíticos Sostenibles para la Transformación de Derivados de Biomasa en Productos Químicos



Tesis Doctoral

Autor: Marvin Chávez Sifontes

Director: Dr. Marcelo Eduardo Domine

Valencia, Septiembre de 2017

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA

***Procesos Catalíticos Sostenibles para la
Transformación de Derivados de Biomasa en
Productos Químicos***

Tesis Doctoral

Programa: Doctorado en Química Sostenible

Autor: Marvin Chávez Sifontes

Director: Dr. Marcelo Eduardo Domine

Valencia, Septiembre 2017

RESUMEN

La biomasa particularmente de tipo ligno-celulósica proveniente de residuos agrícolas y forestales —que no compite con el uso de la tierra para otros cultivos o para la producción de alimentos— se presenta como una alternativa para la producción de productos químicos y combustibles, reduciendo así nuestra dependencia de las materias primas de origen fósil. Actualmente, los procesos de transformación de materias primas renovables (i.e. biomasa vegetal) para la obtención de hidrocarburos y otros productos químicos, resultan en general, más costosos que los procesos convencionales, haciendo que los procesos de valorización de la biomasa y los bio-productos obtenidos no sean competitivos frente a sus análogos derivados del petróleo. Por ello, pensamos que un importante desafío para los químicos es intentar desarrollar nuevas rutas catalíticas para convertir la biomasa y sus derivados en productos químicos y combustibles a través de procesos sostenibles y económicamente viables.

En esta tesis doctoral han sido desarrollados catalizadores sólidos y procesos catalíticos para llevar a cabo distintas transformaciones de derivados de biomasa mediante reacciones consecutivas o en cascada (procesos en "one pot"), obteniendo productos químicos de alto valor añadido. Las valorizaciones de derivados de biomasa estudiadas comprendieron tanto compuestos plataforma derivados de fracciones ricas en celulosa y hemicelulosa (i.e. furfural y 2-metilfurano) como de aquellos derivados de fracciones ricas en lignina (i.e. guayacol, siringaldehído, etc.).

Uno de los derivados de la biomasa que ha sido estudiado es el furfural, para cuya transformación a alcoholes furfúrico y tetrahydro-furfúrico, se desarrollaron catalizadores de hidrogenación selectiva basados en metales soportados sobre distintos óxidos metálicos. En particular, se obtuvieron elevadas selectividades al alcohol furfúrico en la hidrogenación selectiva de furfural trabajando con catalizadores basados en Pt soportado, mientras que se lograron excelentes rendimientos al alcohol tetrahydro-furfúrico al utilizar catalizadores del tipo Ru/Al₂O₃ y Ru/ZrO₂. Con el catalizador Ru/ZrO₂ se alcanzaron los mejores resultados, mostrando además una gran estabilidad durante varios re-usos, incluso en medios de reacción acuosos. Además, se ha demostrado que los distintos polimorfos presentados por el ZrO₂ influyen en la actividad catalítica de estos materiales.

También ha sido investigada la obtención directa de furfural éteres a partir de furfural mediante un proceso reactivo en cascada que involucra etapas de eterificación y reducción (eterificación-reductiva), para el cual desarrollamos catalizadores basados en paladio soportado sobre distintos óxidos metálicos. Los mejores resultados fueron obtenidos con los catalizadores Pd/ZrO₂ y Pd/TiO₂ que en combinación con alcoholes (i.e. butanol, pentanol, hexanol, etc.) resultaron activos para la síntesis de éteres furfúricos y éteres tetrahydro-furfúricos, siendo estos últimos compuestos importantes por su aplicación como aditivos de combustibles.

La transformación catalítica del 2-metilfurano —derivado del furfural— mediante un proceso de hidrólisis/condensación para generar productos intermedios que tras hidrogenación dan lugar a compuestos con aplicación industrial también fue abordada. Así, se ha desarrollado un proceso que utiliza un catalizador sólido ácido tipo resina polimérica de intercambio iónico en combinación con un sistema reactivo/disolvente benigno (agua/etanol), el cual resulta ventajoso con respecto a los procesos conocidos que utilizan ácidos minerales u orgánicos. Además, el estudio incluye la propuesta de un posible mecanismo de reacción para el proceso (modelo cinético de primer orden), confirmando que la hidrólisis de 2-metilfurano es la etapa limitante de la velocidad del proceso completo.

Por último, se estudió la transformación catalítica de compuestos fenólicos derivados de la lignina en una mezcla acuosa a través de la reacción de hidrogenación/hidrodesoxigenación catalizada por materiales basados en Pd, Pt y Ru soportados sobre distintos óxidos metálicos, demostrándose que la capacidad de hidrodesoxigenación de estos materiales resultó ser dependiente del tipo de metal y del tipo de soporte utilizado. Con catalizadores de Ru y Pd se alcanzaron los mejores rendimientos a productos de hidrodesoxigenación (HDO), resultando además activos para la mejora de una fracción de oligómeros derivados de la despolimerización de lignina, con buenos rendimientos a monómeros fenólicos y C6-C8 alcoholes.

En definitiva, el trabajo desarrollado en esta tesis muestra como a través del estudio de distintos catalizadores sólidos multifuncionales, con propiedades específicas y controladas, y bajo condiciones de reacción adecuadas, se pueden desarrollar procesos catalíticos para transformar compuestos plataforma derivados de la biomasa en una serie de productos químicos con diversas e interesantes aplicaciones.

ABSTRACT

Ligno-cellulosic biomass from agricultural and forest residues—which does not compete with land use for other crops or for food production—is presented as an alternative to chemicals and fuels production, diminishing our dependence on fossil raw materials. Nowadays, processes for transformation of renewable raw materials (i.e. vegetal biomass) to produce hydrocarbons and other chemical products are more expensive than the conventional petrochemical processes, so that the valorization processes for the biomass and the obtained bio-products are not competitive with their analogs derived from petroleum. For this reason, we think that a major challenge for chemists is to try to develop new catalytic routes to convert biomass and its derivatives into fuels and chemicals through sustainable and economically viable processes.

In this doctoral thesis, solid catalysts and catalytic processes have been developed to carry out different transformations of biomass derivatives by means of consecutive cascade-type reactions (one-pot processes), obtaining high added-value chemical products. The valorization of biomass derivatives studied comprised platform compounds derived from cellulose and hemicellulose rich fractions (i.e. furfural and 2-methylfuran), as well as those derived from lignin-rich fractions (i.e. guaiacol, syringaldehyde, etc.).

Furfural is one of the studied biomass derivatives, and for its transformation into furfuryl and tetrahydro-furfuryl alcohols have been designed selective hydrogenation catalysts based on metal supported on different metal oxides. Particularly, for furfural hydrogenation, high selectivity to furfuryl alcohol was obtained by working with Pt-based catalysts. While excellent yields to tetrahydro-furfuryl alcohol were reached by Ru-based catalysts (i.e. Ru/Al₂O₃ and Ru/ZrO₂). The Ru/ZrO₂ catalyst reached the best results, also that catalyst has displayed great stability during several re-uses, even in aqueous reaction media. Furthermore, it has been indicated that the different ZrO₂ polymorphs exhibit an influence on the catalytic activity of these materials.

Also, have been investigated a one-pot process to obtain furfuryl ethers from furfural by a cascade-type reactions process, which implicate etherification and reduction stages (reductive-etherification). For this process, Pd-based catalysts supported on different metal oxides were developed. The best results were reached by working with Pd/ZrO₂ and Pd/TiO₂ catalysts,

which in combination with alcohols (i.e. butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol, etc.) were active for the synthesis of furfuryl ethers and tetrahydro-furfuryl ethers, those compounds being an interesting group of fuel additives.

The catalytic transformation of 2-methylfuran—a furfural derivative—by hydrolysis/condensation process to produce intermediate compounds have been also studied. After a hydrogenation process, this kind of compounds yields chemical products with industrial application. Thus, a process that uses an ionic exchange polymeric resin as solid acid catalyst combined with a benign reactive/solvent system (water/ethanol) was developed, this process indicates advantages with respect to previously reported processes that utilize mineral or organic acids as catalysts. In addition, the study includes the proposal of a possible reaction mechanism and a first-order kinetic model for the process, confirming that the hydrolysis of 2-methyl furan is the rate-limiting step of the global process.

Finally, the catalytic transformation of phenolic compounds derived from lignin was studied by mean of a hydrogenation/hydrodeoxygenation (HYD/HDO) process in aqueous phase, catalyzed by materials based on Pd, Pt and Ru supported on different metal oxides. It has been demonstrated that the hydrodeoxygenation capacity of these materials turned out to be dependent on the type of metal and the solid support used. The best yields for hydrodeoxygenation (HDO) products were reached with Ru and Pd catalysts, also resulting active for the upgrading of a fraction of oligomers derived from lignin depolymerization, with good yields to phenolic monomers and C6-C8 alcohols.

Summarizing, the work developed during this thesis shows how through the study of different multifunctional solid catalysts, with specific and controlled properties, and under suitable reaction conditions, catalytic processes can be developed to transform biomass-derived platform compounds in a series of chemical products with diverse and interesting applications.

RESUM

La biomassa particularment del tipus ligno-cel·lulòsica provinent de residus agrícoles i forestals, que no competeix amb l'ús de la terra per a altres cultius o per la producció d'aliments, es presenta com una alternativa a la producció de combustibles i/o de productes químics; per tant, es redueix així la nostra dependència dels combustibles fòssils.

Actualment els processos de transformació de matèries primeres renovables (i.e. biomassa vegetal) per a l'obtenció d'hidrocarburs i altres productes químics resulten, en general, més costosos que els processos convencionals, de manera que fan que els processos de valoració de la biomassa i els bio-productes obtinguts no siguin competitius enfront dels seus anàlegs derivats del petroli. Per això pensem que un important desafiament per als químics és intentar desenvolupar noves rutes catalítiques per a convertir la biomassa i els seus derivats en combustibles i productes químics a través de processos sostenibles i econòmicament viables.

En aquesta tesi doctoral s'han desenvolupat catalitzadors sòlids i processos catalítics per a dur a terme diferents transformacions de derivats de biomassa mitjançant reaccions consecutives o en cascada (processos en "one pot"), obtenint productes químics d'alt valor afegit. Les valoracions de derivats de biomassa estudiades van comprendre tant compostos plataforma que provenen de fraccions riques en cel·lulosa i hemi-cel·lulosa (i.e. furfural i 2-metilfurano) com d'aquells obtinguts de fraccions riques en lignina.

Un dels derivats de la biomassa estudiat és el furfural, per a la transformació del qual als alcohols furfurílic i tetrahidro-furfurílic, es desenvoluparen catalitzadors d'hidrogenació selectiva basats en metalls suportats sobre diferents òxids metàl·lics. En particular, es van obtenir elevades selectivitats a l'alcohol furfurílic en la hidrogenació selectiva de furfural treballant amb catalitzadors basats en Pt suportat, mentre que es van aconseguir excel·lents rendiments a l'alcohol tetrahidro-furfurílic en utilitzar catalitzadors del tipus Ru/Al₂O₃ i Ru/ZrO₂. Amb el catalitzador Ru/ZrO₂ es van aconseguir els millors resultats, mostrant a més una gran estabilitat durant diversos usos, inclús en medis de reacció aquosos. A més, s'ha demostrat que els diferents polimorfes presentats pel ZrO₂ influeixen en l'activitat catalítica d'aquests materials.

També s'ha investigat l'obtenció directa de furfural èters a partir de furfural per mitjà d'un procés reactiu en cascada que involucra etapes d'eterificació i reducció (eterificació-reductiva), per al qual vam desenvolupar catalitzadors basats en pal·ladi suportat sobre diferents òxids metàl·lics. Els millors resultats es van obtenir amb els catalitzadors Pd/ZrO₂ i Pd/TiO₂ que, en combinació amb alcohols (i.e. butanol, pentanol, hexanol, etc.), van resultar actius per a la síntesi d'èters furfurílics i èters tetrahidro-furfurílics, sent aquests últims compostos importants per la seua aplicació com a additius de combustibles.

La transformació catalítica del 2-metilfurà (2-MF, derivat del furfural) mitjançant un procés d'hidròlisi/condensació per a generar productes intermedis que després de la hidrogenació donen lloc a compostos amb aplicació industrial, també va ser abordada. D'aquesta forma, es va desenvolupar un procés que emprava un catalitzador sòlid àcid tipus resina polimèrica d'intercanvi iònic en combinació amb un sistema reactiu/dissolvent benigne (2-MF/aigua/etanol), el qual resulta avantatjós respecte als processos coneguts que utilitzen àcids minerals o orgànics.

A més, l'estudi inclou la proposta d'un possible mecanisme de reacció per al procés (model cinètic de primer ordre), que confirma que la hidròlisi de 2-MF és l'etapa limitant de la velocitat de reacció.

Finalment, es va estudiar la transformació catalítica de compostos fenòlics derivats de la lignina en una mescla aquosa mitjançant la reacció d'hidrogenació/hidrodessoxigenació catalitzada per materials basats en Pd, Pt i Ru suportats sobre diferents òxids metàl·lics i es va demostrar que la capacitat de hidrodessoxigenació depèn del tipus de metall i del tipus de suport utilitzat. Amb catalitzadors de Ru i Pd es van aconseguir els millors rendiments a productes de hidrodessoxigenació (HDO), resultant a més actius per a la millora d'una fracció d'oligòmers que resulten de la despolimerització de lignina, amb bons rendiments a monòmers fenòlics i C6-C8 alcohols.

En definitiva, el treball desenvolupat en aquesta tesi mostra com a través de l'estudi de diferents catalitzadors sòlids multifuncionals, amb propietats específiques i controlades, i sota condicions de reacció adequades, es poden desenvolupar processos catalítics per a transformar compostos plataforma derivats de la biomassa en una sèrie de productes químics amb diverses i interessants aplicacions.

AGRADECIMIENTOS

*"Ingrato es quien niega haber recibido un favor, ingrato el que lo oculta,
ingrato el que no lo devuelve, pero mucho más ingrato es quien lo olvida"*
(Séneca L.)

Llegado este punto en el cual se cierra una de las etapas más importantes en mi vida no quiero despedirme del Instituto de Investigación en dónde me he formado estos últimos años, sin antes agradecer a las personas que de una u otra manera me han brindado su apoyo durante el desarrollo de esta tesis. A ellos, quisiera extender una dedicatoria en formato de agradecimientos.

Al Prof. Avelino Corma por la atención prestada a un correo electrónico escrito hace ya varios años atrás, puesto que sin ese detalle este Salvadoreño no habría podido iniciar su aventura científica en tierras Valencianas.

A mi jefe Dr. Marcelo E. Domine por brindarme una oportunidad para poder continuar con mi formación al aceptarme en su grupo de trabajo, por la paciencia y por apoyarme en cada etapa durante el desarrollo de la presente tesis.

A la Universidad Politécnica de Valencia y al Instituto de Tecnología Química por la beca pre-doctoral para Formación de Personal Investigador (FPI).

Al Prof. Benjamín E. Solsona (Universidad de Valencia, España), Prof. Rolando A. Spanevello (Universidad Nacional de Rosario, Argentina) y Prof. Francisco J. Urbano (Universidad de Córdoba, España), por su colaboración y valiosos comentarios en la revisión de la presente tesis.

A mis amigos y compañeros del grupo TRACA-TREN (Laboratorio QF-I): Susana, gracias por tu amabilidad, por todas las jornadas de trabajo y risas compartidas. Miriam, gracias también por tu amabilidad, sonrisa y sobre todo por tu ayuda con los experimentos de estabilidad catalítica. Cristina, gracias por estar dispuesta a ayudarme siempre que lo he necesitado. Alberto, gracias por todas las jornadas de trabajo y por toda la información compartida, además por los partidos de pádel. Jaime y Zaher (los últimos en unirse al grupo) gracias por su forma de ser y por el apoyo recibido durante este tiempo que hemos compartido. Chelo (la chica nueva adoptada en nuestro laboratorio), gracias por tu apoyo desde el primer día que llegué al laboratorio, por enseñarme todo lo necesario para poder iniciar con mis reacciones, por ser revisora de la presente tesis y sobre todo por tu amistad "Jefa".

"De una cosa estoy seguro, en nuestro grupo de investigación aún no se ha descubierto como transformar el Plomo en Oro, pero lo que mis compañeros sí han descubierto es como transformar mis días difíciles en una sonrisa"

Muchas gracias por todo chicos ...

A Yannick y Laurent, por su amabilidad y disposición a ayudarme en cada momento que les he solicitado apoyo, sobre todo gracias por ayudarme con el reactor para pirólisis de biomasa.

A todos mis compañeros con los que inicié el Máster y hemos continuado en el ITQ (Jorge, José Miguel S., Lina, Borja, Vicent, Sara S., Juan)

A cada uno de los que trabajan en los Laboratorios de la Primera Planta, Química Fina II (Amparo, Sergio, Nastia, Aroa, Alexandra, Claudia), Materiales Híbridos (José Miguel C., Bea, Pilar, Cecilia), Nanotecnología (Abde, Esther, Diego, Iván, Jinbao, Amparo, etc.), Energías Renovables (Julio, Sonia, María, Raquel, etc.), Combinatoria (Nuria, Larisha, Isabel M., etc.), Laboratorio B-1 (Karen, Borja, Andrea), Laboratorio B-2 (Juan, Ferrán, Javi, Javi N., Víctor), Laboratorio B-3 (Pablo, Sergio, Silvia), Laboratorios de fotoquímica (Sonia, Fabrizio, Rebeca, Isabel, etc.)

A cada uno de los que trabajan en los Laboratorios de la Segunda Planta, Laboratorios de Reacción 1, Reacción 2, Reacción 3 y Reacción 4 —confieso que a pesar de todo este tiempo en el ITQ aún me confundo y sigo sin identificar cual laboratorio es el 1, el 2, etc.— (Dani, José Luis C., Cristina C.,

Lidia, Marta, Rocío, Belén, Eli, Amada, Elena, Tere, Eva B., Cristina I., Salva, Javi Da Costa) Síntesis de Materiales (Amparo, Jorge, Vicent, Tomás, Miguel, Ángel, Marta P., Sebas, Chema, Alejandro), Nanomedicina (Alejandro "Canario"). 2^{da} Planta del Cubo (Francine, Raúl).

A los que ya no están en el ITQ: José Miguel P., Rubén, Cyril, Estefanía, Pedro, Eva L., Juanjo, Raquel S., Francisco, Raquel M., Laura M., Judith, Paula.

A los últimos en llegar (post-docs.): Candela, Iván, Dalgi, Pascual, Bea Jakob.

A Marta F., por ser una más de nuestro grupo y por todas las palabras de ánimo. A José Luis J., por la ayuda con los análisis de Difracción de Rayos X, A Miguel Ángel G., por las charlas sobre química de productos naturales, hemi-síntesis y tu disposición a colaborar. Al Prof. Francisco M., Prof. Agustín M., Prof. Eduardo P. y Prof. José Manuel L., por todo lo que me han enseñado y sobre todo por su amabilidad en el momento de responder cualquier pregunta.

A todo el personal técnico del Instituto de Tecnología Química por llevar a cabo sus labores de manera tan profesional y por toda su colaboración, Toni (gestión de pedidos e inventario), Maribel y Amparo (análisis de área superficial, TG, análisis elemental), Estrella (análisis de RMN de líquidos), Fani y M^a Jesús (análisis de ICP y XRF), Rosa (análisis de IR-KBr e IR-piridina), Carmen y Fani (análisis de GC-MS), Rafa, Javi, M^a José (taller informático), David, Álvaro, Óscar, Javi Z. (taller de electrónica y reactores), José, Paquito, Javi P., Nacho (taller mecánico y gases), M^a Jesús (biblioteca), Mónica, Inma, Cristina, Natalia, Marcos (gerencia y administración).

Mención especial merecen de mí parte, José G. gracias por compartir tus conocimientos sobre materiales y diseño de nuevos tipos de reactores, y dos personas que ya no están en el ITQ: Jesús, gracias por compartir toda tu experiencia en las charlas de cromatografía de gases. Vicent, gracias por cada lunes mantenerme al día de la actualidad nacional e internacional.

A todos los del equipo de fútbol "zeolita FC" por cada una de las temporadas compartidas, Ángel, Miguel, Javi, Marcelo, Sergio, Iván, Álvaro, Rafa, Cristian, Segundo, Andrés, Marcos.

A las autoridades de la Escuela de Química y de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad de El Salvador, por el apoyo brindado para realizar el Máster y el Doctorado en Química Sostenible en la Universidad Politécnica de Valencia.

A todos mis compañeros y amigos de la Escuela de Química por todo el apoyo recibido desde la distancia e impulsarme a no desistir en esta aventura. En especial agradezco el apoyo brindado por Lcdo. Carlos Acosta, Lcdo. Alfredo Díaz, Dr. Orlando Canjura y Dra. Sonia Molina por alentarme a seguir siempre adelante, y sobre todo por su disposición a colaborar en cada momento que les he necesitado. Gracias por su fina amistad.

A Laeti por ser un gran apoyo al inicio y al final de cada día, por todo lo compartido, por escucharme, por entenderme, por soportarme, y sobre todo por permitirme coger tu mano para correr esta maratón, juntos.

Gracias por tu cariño "Rubiaaaaaa".

A toda mi familia (mis padres, mi hermano, mi abuelita, mis tíos, mis primos y mis sobrinos) por ser mi soporte desde la distancia, por ser una de las razones por las cuales cada día durante todos estos años me he levantado, he intentado continuar y superarme.

Este trabajo, es en buena parte fruto de la educación que recibí de mis padres, es parte de lo que me dieron, es parte de ellos. Muchas gracias, ustedes han sido, son y seguirán siendo mi mejor ejemplo de constancia, perseverancia y sacrificio personal para conseguir la superación de sus hijos.

Definitivamente, "estar lejos de tus seres queridos es el precio más alto que se puede pagar por hacer lo que te gusta"

A todos aquellos que no he nombrado, pero que de una u otra forma han colaborado para que la culminación de este trabajo sea una realidad, tengan presente que les estoy infinitamente agradecido.

Marvin Chávez Sifontes — Valencia, 2017

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 01: Introducción General

	Pág.
1.1. Producción de bio-combustibles a partir de la biomasa	4
1.2. Producción de productos químicos a partir de la biomasa	6
1.3. El concepto de "bio-refinería"	10
1.4. Compuestos plataforma obtenidos a partir de celulosa y hemi-celulosa	13
1.5. El furfural y sus derivados	14
1.6. La lignina y sus derivados	20
1.6.1. Métodos de extracción y aislamiento de la lignina	
1.6.2. La lignina como fuente de productos de interés	
1.6.3. Obtención de moléculas plataforma a partir de la lignina	
1.7. Referencias	38

CAPÍTULO 02: Objetivos

	Pág.
2.1. Objetivo general	47
2.2. Objetivos específicos	48

CAPÍTULO 03: Procedimientos Experimentales

	Pág.
3.1. Materiales	49
3.1.1. Reactivos y catalizadores comerciales	
3.2. Síntesis de soportes tipo óxido metálico	52
3.2.1. Síntesis de óxido de zirconio (mezcla de fases: monoclinica y tetragonal)	
3.2.2. Síntesis de óxidos mixtos basados en óxido de zirconio	
3.3. Síntesis de catalizadores	54
3.3.1. Síntesis de catalizadores de Platino soportado (impregnación a volumen de poro)	

- 3.3.2. Síntesis de catalizadores de Rutenio soportado (método deposición-precipitación)
- 3.3.3. Síntesis de catalizadores de Rutenio soportado (impregnación a volumen de poro)
- 3.3.4. Síntesis de catalizadores de Paladio soportado (impregnación a volumen de poro)
- 3.3.5. Síntesis de zeolitas Beta (H-BETA)
- 3.3.6. Síntesis de zeolita Mordenita (H-MOR)

3.4. Análisis y caracterización de catalizadores 57

- 3.4.1. Análisis de difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction)
- 3.4.2. Espectroscopia de emisión atómica – plasma de acoplamiento inductivo (ICP, Inductively Coupled Plasma)
- 3.4.3. Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF, X-Ray Fluorescence)
- 3.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy)
- 3.4.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy)
- 3.4.6. Análisis textural. Isotermas de adsorción de nitrógeno
- 3.4.7. Análisis termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis)
- 3.4.8. Análisis de reducción mediante temperatura programada (TPR, Temperature-Programmed Reduction)

3.5. Técnicas de análisis para reactivos y productos 65

- 3.5.1. Análisis por cromatografía de gases (GC, Gas Chromatography)
- 3.5.2. Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS, Gas Chromatography-Mass Spectrometry)
- 3.5.3. Análisis por cromatografía líquida de alta presión mediante exclusión por tamaño (HPLC-SEC, High Pressure Liquid Chromatography - Size Exclusion Chromatography)
- 3.5.4. Análisis elemental: C, H, N y S (EA, Elemental Analysis)
- 3.5.5. Resonancia magnética nuclear (NMR-¹H y ¹³C, Nuclear Magnetic Resonance ¹H y ¹³C)

3.6. Procedimientos para el desarrollo de los experimentos catalíticos 72

- 3.6.1. Reacciones de hidrogenación de furfural
- 3.6.2. Reacciones de eterificación-reductiva de furfural
- 3.6.3. Reacciones de hidrólisis/condensación de derivados furánicos
- 3.6.4. Reacciones de hidrodeshidrogenación/hidrogenación de compuestos fenólicos derivados de lignina
- 3.6.5. Fórmulas utilizadas

3.7. Referencias 78

CAPÍTULO 04: Hidrogenación Selectiva de Furfural

	Pág.
4.1. Introducción	81
4.1.1. Hidrogenación de furfural	
4.1.2. Descarboxilación de furfural	
4.1.3. Hidrogenólisis de derivados furánicos	
4.2. Estudios preliminares con catalizadores comerciales	93
4.3. Estudios con catalizadores basados en Platino	94
4.3.1. Catalizadores de Platino soportado sobre óxidos metálicos simples	
4.3.2. Catalizadores de Platino soportado sobre óxidos metálicos mixtos	
4.4. Estudios con catalizadores basados en Rutenio	104
4.4.1. Catalizadores de Rutenio soportado sobre óxidos metálicos simples	
4.4.2. Estudios para la obtención selectiva de alcohol tetrahydro-furfurílico (THFALOH) con los catalizadores Ru/Al ₂ O ₃ y Ru/ZrO ₂	
4.4.3. Estudio de la influencia del soporte en el catalizador Ru/Al ₂ O ₃	
4.4.4. Estudio de re-usos y estabilidad de los catalizadores Ru/ZrO ₂ y Ru/Al ₂ O ₃	
4.4.5. Estudio de re-usos y estabilidad del catalizador Ru/ZrO ₂ en presencia de agua	
4.4.6. Estudio de la influencia de la fase de ZrO ₂ en el catalizador Ru/ZrO ₂	
4.4.7. Estudio de catalizadores de Ru soportado sobre óxidos mixtos conteniendo ZrO ₂	
4.5. Conclusiones	146
4.6. Referencias	149

CAPÍTULO 05: Eterificación-Reductiva de Furfural

	Pág.
5.1. Introducción	155
5.2. Catalizadores basados en Paladio sobre distintos óxidos metálicos	163
5.3. Estudio de catalizadores de Paladio soportado sobre óxido de zirconio	172
5.3.1. Efecto de la temperatura de reacción en catalizadores Pd/ZrO ₂	
5.3.2. Efecto de la cantidad de catalizador Pd/ZrO ₂ en la eterificación-reductiva de furfural	
5.3.3. Efecto del contenido metálico del catalizador Pd/ZrO ₂ en la eterificación-reductiva de furfural	

- 5.3.4. Efecto del tamaño del alcohol en la eterificación-reductiva de furfural con el catalizador Pd/ZrO₂
- 5.3.5. Efecto de la presencia de agua en la eterificación-reductiva de furfural con catalizadores Pd/ZrO₂
- 5.3.6. Estabilidad y re-uso del catalizador Pd/ZrO₂ Monoclínico en la eterificación-reductiva de furfural
- 5.3.7. Estudio del mecanismo de reacción para la eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol catalizada por Pd/ZrO₂

5.4. Catalizadores basados en Paladio soportado sobre óxido de titanio	205
5.5. Conclusiones	212
5.6. Referencias	216

CAPÍTULO 06: Hidrólisis / Condensación de Derivados Furánicos

	Pág.
6.1. Introducción	221
6.1.1. Condensación aldólica (Reacción de Claisen-Schmidt)	
6.1.2. Condensación reductiva de furfural	
6.1.3. Condensación de furfural con derivados furánicos	
6.1.4. Condensación de 2-metilfurano con compuestos carbonílicos	
6.2. Estudio de la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por resinas poliméricas de intercambio iónico	228
6.2.1. Efecto del tipo de disolvente	
6.2.2. Estudio del efecto de la concentración de agua en el sistema	
6.2.3. Estudio del efecto de la temperatura de reacción	
6.2.4. Estudio del efecto de la cantidad de catalizador en el sistema	
6.2.5. Estudio de distintas resinas poliméricas de intercambio iónico como catalizadores heterogéneos	
6.2.6. Estudio de la capacidad de regeneración de la resina Amberlyst® 15 como catalizador en la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano	
6.3. Estudio de la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por sólidos ácidos tipo aluminosilicato (Zeolitas)	240
6.3.1. Efecto de la estructura de la zeolita	
6.3.2. Efecto de la relación molar Si/Al y el carácter hidrófobo de la zeolita H-Beta	
6.4. Estudio cinético para el proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por Amberlyst® 15	248

6.4.1. Propuesta de un mecanismo para la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por Amberlyst® 15	
6.4.2. Propuesta de un modelo cinético para hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por Amberlyst® 15	
6.4.3. Estudio de la condensación (hidroxi-alquilación) de 2-metilfurano con pentanal catalizada por Amberlyst® 15	
6.5. Estudio del proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano con furano catalizada por Amberlyst® 15	278
6.6. Estudio de la hidrogenación del producto de la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano	287
6.7. Conclusiones	294
6.8. Referencias	297

CAPÍTULO 07: Hidrogenación / Hidrodesoxigenación de Compuestos Fenólicos Derivados de Lignina

	Pág.
7.1. Introducción	301
7.1.1. Catalizadores para hidrotratamiento	
7.1.2. Catalizadores basados en metales nobles	
7.1.3. Mecanismos involucrados en el proceso de hidrodesoxigenación	
7.1.4. Materiales basados en metales soportados para la hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos derivados de lignina	
7.2. Actividad catalítica de materiales basados en Paladio soportado sobre óxidos metálicos	324
7.3. Actividad catalítica de materiales basados en Platino soportado sobre óxidos metálicos	331
7.4. Actividad catalítica de materiales basados en Rutenio soportado sobre óxidos metálicos	337
7.5. Comparación de la actividad catalítica de catalizadores en función del metal: Pd, Pt o Ru soportado sobre óxidos metálicos	344
7.6. Actividad de catalizadores de Pd, Pt o Ru en función del tiempo de reacción o la presión inicial de hidrógeno	346
7.7. Actividad catalítica de catalizadores de hidro-desulfuración (HDS): NiMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂-Al₂O₃	351
7.7.1. Comparación de catalizadores de Paladio con catalizadores de hidro-desulfuración (HDS)	

7.7.2. Comparación de catalizadores de Platino con catalizadores de hidrodesulfuración (HDS)

7.7.3. Comparación de catalizadores de Rutenio con catalizadores de hidrodesulfuración (HDS)

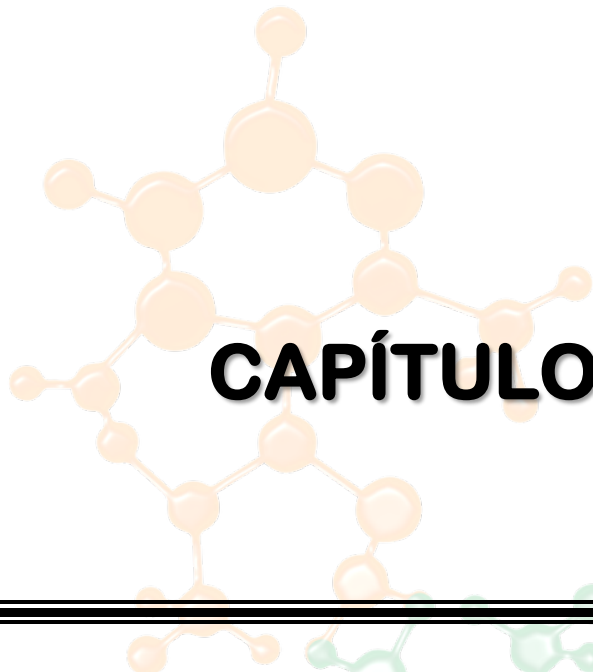
7.8. Hidrogenación/Hidrodesoxigenación de una fracción orgánica obtenida mediante despolimerización de lignina tipo Kraft	358
7.9. Conclusiones	376
7.10. Referencias	379

CAPÍTULO 08: Conclusiones Generales

	Pág.
8.1. Hidrogenación selectiva de furfural	383
8.2. Eterificación-Reductiva de furfural	385
8.3. Hidrólisis/Condensación de derivados furánicos	386
8.4. Hidrogenación/Hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos derivados de lignina	388

CAPÍTULO 09: Anexos

	Pág.
9.1. Índice de figuras	391
Capítulo 01: Introducción General	
Capítulo 03: Procedimientos Experimentales	
Capítulo 04: Hidrogenación Selectiva de Furfural	
Capítulo 05: Eterificación-Reductiva de Furfural	
Capítulo 06: Hidrólisis/Condensación de Derivados Furánicos	
Capítulo 07: Hidrogenación/Hidrodesoxigenación de Compuestos Fenólicos Derivados de Lignina	
9.2. Índice de tablas	405
Capítulo 01: Introducción General	
Capítulo 03: Procedimientos Experimentales	
Capítulo 04: Hidrogenación Selectiva de Furfural	
Capítulo 05: Eterificación-Reductiva de Furfural	
Capítulo 06: Hidrólisis/Condensación de Derivados Furánicos	
Capítulo 07: Hidrogenación/Hidrodesoxigenación de Compuestos Fenólicos Derivados de Lignina	



CAPÍTULO 01



Introducción General



En nuestra sociedad actual, los recursos fósiles (i.e. carbón, petróleo y gas natural) representan la materia prima dominante tanto para la producción de combustibles como para la producción de productos químicos (i.e. fármacos, pigmentos, plásticos, etc.)^{1,2}. Diversos factores, como la creciente demanda mundial de energía, la acumulación atmosférica de CO₂ y el consecuente aumento del efecto invernadero, las fluctuaciones de precios, la disminución de las reservas, las dificultades para explotar las reservas existentes, así como la legislación, han estimulado la búsqueda de materias primas alternativas impulsando la transición hacia una sociedad más sostenible basada en las energías renovables^{3,4}.

Uno de los mayores problemas que afronta actualmente la sociedad es el alto consumo energético y nuestra dependencia de las fuentes fósiles para satisfacer esta demanda; dicha problemática se ve acentuada al ser analizada desde el punto de vista económico, si consideramos que las fuentes fósiles son recursos no renovables cuya extracción cada vez se vuelve más complicada y, además, su producción está prevista que disminuya con el paso de los años⁵. También desde el punto de vista ambiental existe la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero —producidas principalmente por la combustión de derivados del petróleo— debido a que tienen un efecto perjudicial sobre el clima mundial⁶. En la actualidad, el consumo de combustibles derivados de fuentes fósiles es una de las mayores fuentes generadoras de CO₂, representando por ejemplo para el caso del sector transporte un 23% de las emisiones mundiales; además, se estima que el uso de energía y las emisiones de CO₂ provenientes del sector transporte se incrementen en un 80% hacia 2030 con respecto a los niveles actuales⁷.

En base a lo antes mencionado y teniendo en cuenta una visión de sostenibilidad, desde hace varios años se está orientando una cantidad de recursos al desarrollo e implementación de tecnologías productoras de energía mediante fuentes renovables (i.e. solar, eólica, geotérmica, etc.)^{4,8}, así como también al desarrollo de procesos y rutas alternativas para la producción de combustibles y productos químicos a partir de materias primas de origen renovable (i.e. biomasa de tipo ligno-celulósica)^{9,10}.

Dentro de las fuentes de energía renovables, la biomasa de tipo ligno-celulósica se presenta como una de las más prometedoras para disminuir nuestra dependencia de las fuentes fósiles, siendo además la única fuente renovable proveedora de carbono e hidrógeno. Según datos estadísticos, ya en 2012 la biomasa representaba el 75% de la contribución de todas las fuentes energéticas de tipo renovable, y se estima que tiene el potencial de cubrir el 25% de la demanda energética mundial en 2035¹¹. Además, según el concepto de bio-refinería, a partir de la biomasa podemos producir combustibles y productos químicos mediante un ciclo sostenible (Figura 1.1) de producción/consumo con un balance cero (o muy cercano a cero) con respecto al carbono, permitiendo el desarrollo de una economía ambientalmente sostenible^{12,13}.



Figura 1.1 Propuesta de un ciclo sostenible para la transformación la biomasa “ligno-celulósica” en productos químicos, combustibles y energía.

La biomasa vegetal es generada a partir del proceso de fotosíntesis que implica la combinación de CO_2 y H_2O utilizando radiación proveniente de la luz solar como fuente de energía, con la subsecuente producción de O_2 como sub-producto. Los productos primarios son azúcares (i.e. C5-C6), unidades básicas que forman celulosa —por polimerización de unidades de glucosa— y hemi-celulosa —polímero formado por unidades de glucosa y xilosa—. Hay un tercer componente de la biomasa vegetal, la lignina, que es un polímero altamente reticulado constituido por unidades de fenil-propanoles y que junto con la celulosa y hemi-celulosa proporciona fuerza y consistencia a las plantas¹⁴. Además de estos componentes, las plantas también son capaces de elaborar productos o componentes secundarios, los cuales son particulares de

cada especie de plantas, entre ellos: ácidos grasos, alcaloides, terpenos, esteroides, etc.

Como ha sido mencionado en el párrafo anterior la biomasa vegetal se compone principalmente de tres bio-polímeros: celulosa, hemi-celulosa y lignina (Figura 1.2), la composición y/o distribución de estos componentes varía dependiendo del tipo de planta. Así por ejemplo, en el caso de madera de tipo genérico los porcentajes comúnmente encontrados son: 38-50% celulosa, 23-32% hemi-celulosa y 15-25% lignina. La celulosa (40-45%) es un polisacárido lineal formado fundamentalmente por unidades de D-glucosa unidas a través de enlaces glicosídicos tipo β -1,4 y la hemicelulosa (25-35%) es un co-polímero amorfo y ramificado que contiene unidades de glucosa, galactosa, xilosa y arabinosa. Estas cadenas de polisacáridos están protegidas mediante una envoltura de lignina (15-20%), un biopolímero que está constituido por tres principales unidades básicas del tipo fenil-propano: alcohol *p*-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico^{14,15}.

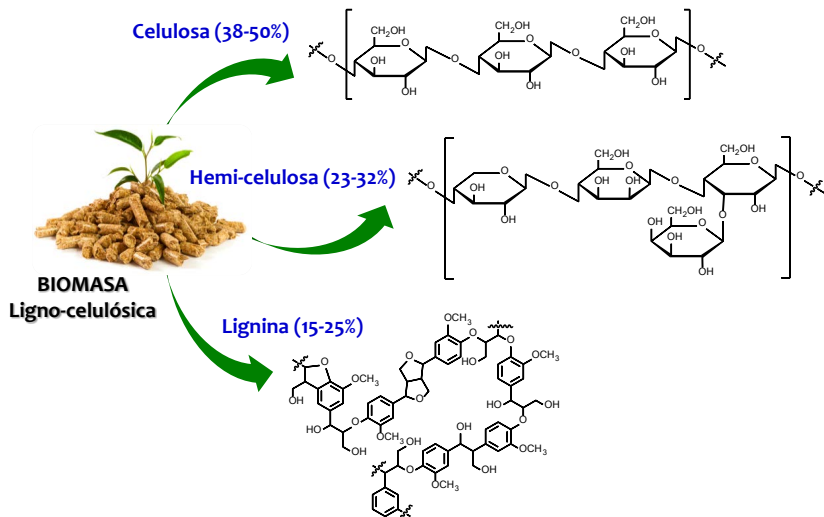


Figura 1.2 Bio-polímeros que componen la biomasa de tipo ligno-celulósica, y los porcentajes comúnmente encontrados en la madera.

La idea de utilizar la biomasa de tipo ligno-celulósica para la producción de productos químicos no es nueva. Ya durante la década de 1930 William Jay Hale desarrolló la idea del aprovechamiento de los carbohidratos de tipo agro-industrial como materia prima para la obtención productos comerciales (i.e. plásticos, pinturas, gasohol, etc.), acuñando el término “*chemurgy*”, con el

cual intentaba destacar como gracias a la relación entre química y agricultura esta última dejaría de ser vista como una simple abastecedora de alimentos para el hombre y sería considerada como una potencial fuente para la obtención de una amplia gama de compuestos químicos para suplir diversas necesidades^{16,17}. Se estima que aproximadamente un 10% de los productos químicos orgánicos son producidos a partir de biomasa, siendo la mayor parte de éstos compuestos de elevado peso molecular (i.e. oleo-químicos, ésteres derivados de celulosa, etc.), aunque el desarrollo de nuevos procesos ha permitido avanzar hacia la obtención de compuestos químicos de base (“bulk chemicals”) de menor peso molecular (i.e. etanol, ácido acético, acetato de etilo, etc.)¹⁸.

1.1. PRODUCCIÓN DE BIO-COMBUSTIBLES A PARTIR DE LA BIOMASA

En las últimas décadas, se han desarrollado distintos proyectos de investigación y desarrollo tendientes a incentivar el aprovechamiento de la biomasa, llegando hasta la aplicación y puesta en marcha de una variada gama de procesos industriales, la mayor parte de los cuales han sido orientados a la producción de bio-combustibles. Así, encontramos actualmente una clasificación para este tipo de productos en generaciones dependiendo de la antigüedad y complejidad de los procesos para su producción: bio-combustibles de 1^{ra} generación, bio-combustibles de 2^{da} generación, bio-combustibles de 3^{ra} generación y bio-combustibles de 4^{ta} generación¹⁹.

La primera generación de bio-combustibles son producidos empleando tecnologías convencionales como: la fermentación —para azúcares y carbohidratos—, trans-esterificación —para los aceites y grasas—, y la digestión anaerobia —para los desperdicios orgánicos—. Mediante estos procesos se obtienen, a partir de azúcares: etanol, metanol y n-butanol; a partir de los aceites vegetales y grasas: bio-diesel; y a partir de los residuos orgánicos: bio-gás (mezcla de CH₄ con CO₂ y pequeñas cantidades de CO, N₂ e H₂, entre otros). Las ventajas de estos bio-combustibles son su relativa facilidad de procesamiento, sus bajas emisiones de gases de efecto

invernadero, aunque presentan como principal desventaja el desvío de recursos alimenticios (i.e. azúcares y carbohidratos) hacia la producción de vectores energéticos^{20,21}.

Para mitigar la principal desventaja de los biocombustibles de primera generación y no competir directamente con la producción de alimentos, se han desarrollado procesos para la obtención de bio-combustibles de segunda generación, cuyos insumos son residuos agrícolas y forestales compuestos principalmente por celulosa (i.e. bagazo de la caña de azúcar, rastrojos de maíz, paja de trigo, serrín, hojas y ramas secas de árboles, etc.). Los procesos de producción tienen un nivel de complejidad más alto que los de primera generación, y como ejemplos destacan el proceso de sacarificación-fermentación, utilizado principalmente para la producción a gran escala de etanol y otros productos de interés (i.e. n-butanol), y el proceso Fischer-Tropsch. Este último proceso también recibe los nombres de proceso GTL y proceso BTL, de las siglas en inglés "Gas-To-Liquids" y "Biomass-To-Liquids" en función de que conlleven la gasificación del carbón y de la materia lignocelulósica de la biomasa, respectivamente, y se basa en la producción de gas de síntesis (mezcla de $\text{CO} + \text{H}_2$) para a partir de éste sintetizar después algún combustible líquido, como por ejemplo el etanol o el bio-diesel.

Mediante los procesos de segunda generación se producen distintos combustibles y precursores de combustibles líquidos, tales como etanol, metanol, n-butanol, bio-diesel, 2,5-dimetilfurano (DMF), entre otros. Como ha sido mencionado, la ventaja principal en la producción de estos bio-combustibles es que no hay competencia con la producción de alimentos, ya que no se producen desviaciones de cultivos alimenticios hacia el sector energético. Sin embargo, su mayor desventaja es la escasa aportación en la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero que se logra durante el procesamiento de los insumos en comparación con los biocombustibles de primera generación^{20,21}.

En los últimos años encontramos nuevos desarrollos para la producción de bio-combustibles de tercera generación, cuyas materias primas son cultivos no alimenticios de crecimiento rápido y con una alta densidad energética almacenada en sus componentes químicos, por lo que se les denomina

“cultivos energéticos”. Entre estos vegetales están los pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido, y las algas verdes y verde-azules. En general, la mayoría de los procesos para la obtención de bio-combustibles de esta generación se encuentran en fase de desarrollo. Las ventajas de estos bio-combustibles son el secuestro de CO₂ para la producción de los insumos y un balance positivo en economía de emisión de gases de efecto invernadero, siendo su principal desventaja la utilización de tierras de cultivo de alimentos para sembrar los insumos, con excepción de las algas verdes²².

Finalmente, existe una cuarta generación de bio-combustibles los cuales son producidos mediante el uso de bacterias genéticamente modificadas que emplean dióxido de carbono u otra fuente de carbono para la obtención de los bio-combustibles. A diferencia de las generaciones anteriores, en las que también se pueden emplear bacterias y organismos genéticamente modificados como insumos o como medio para realizar alguna parte de los procesos, en la cuarta generación la bacteria es la que efectúa la totalidad del proceso de producción de los bio-combustibles. Actualmente, esta generación de bio-combustibles se encuentra en fase de investigación, ya que implica desarrollar una tecnología que involucra la adaptación y optimización de dispositivos y sistemas biológicos existentes, o incluso el rediseño y modificación genética de sistemas biológicos naturales para producir bio-combustibles de alta calidad²³.

1.2. PRODUCCIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS A PARTIR DE LA BIOMASA

Además de la producción de bio-combustibles a partir de recursos renovables como la biomasa, existe también un enorme y creciente interés por parte de la comunidad científica y del sector industrial en el desarrollo de nuevos procesos para la valorización de la biomasa para obtener productos químicos de interés industrial. Así, después de un tratamiento primario de la biomasa se pueden obtener una gran variedad de mezclas de productos (i.e. azúcares vía hidrólisis o aceites vía pirólisis, entre otros) y también productos de especial interés vía procesos fermentativos (i.e. ácido succínico, ácido levulínico, ácido láctico, entre otros). En particular, la presente tesis está

enfocada en el estudio y desarrollo de procesos catalíticos para la transformación de compuestos derivados —conocidos como “compuestos plataforma”— de las distintas fracciones obtenidas a partir biomasa de tipo ligno-celulósica (i.e. celulosa, hemi-celulosa o lignina). Entre los compuestos derivados de las fracciones de biomasa encontramos, compuestos furánicos, como por ejemplo furfural, 2-metilfurano, etc., compuestos fenólicos, como por ejemplo guayacol, vainillina, etc., y muchos otros. Es por ello que en los siguientes párrafos centramos nuestra atención en algunos procesos que actualmente se encuentran en desarrollo y se proponen para el procesamiento/transformación de biomasa y de las fracciones orgánicas obtenidas (i.e. bio-aceites), las cuales presentan mezclas de compuestos que después de procesos de mejoramiento pueden ser transformados en productos químicos de interés.

En este sentido, como ya se ha mencionado brevemente en el párrafo anterior, los procesos de transformación de la biomasa del tipo ligno-celulósica pueden clasificarse en procesos primarios y secundarios (o “downstream processes”). Los procesos primarios tratan la biomasa o sus distintas fracciones de manera directa, obteniéndose como productos intermedios o mezclas de compuestos de interés. Estos intermedios son posteriormente procesados, mejorados y aislados mediante procesos secundarios para así obtener el o los productos finales. Mientras que los procesos primarios de tratamiento de biomasa se encuentran en un estadio muy avanzado en su aplicación industrial, los procesos secundarios en cambio tienen un menor grado de avance, siendo la mayoría de ellos procesos adaptados de la industria del refino del petróleo.

Diferentes procesos primarios han sido utilizados para la transformación de biomasa del tipo ligno-celulósica, entre ellos: tecnologías fermentativas o de bio-conversión^{24,25}, gasificación a elevada temperatura²⁶, pirólisis térmica y/o catalítica²⁷, licuefacción²⁸ y otros procesos catalíticos^{29,30}.(ver Figura 1.3)

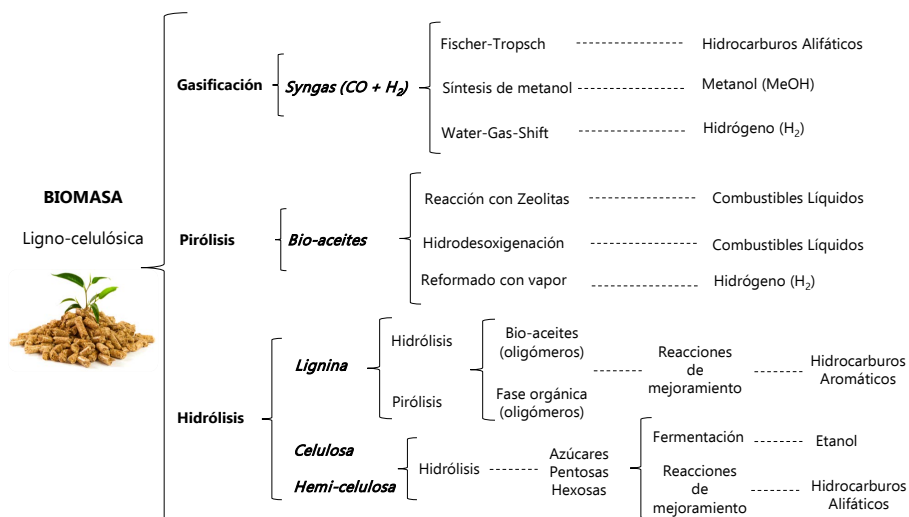


Figura 1.3 Diversos procesos para la transformación de biomasa ligno-celulósica y posibles productos a obtener a partir de las distintas fracciones.

Como puede observarse en la Figura 1.3 entre los procesos primarios para el procesamiento de la biomasa destacan la gasificación, proceso mediante el cual se obtiene una mezcla de gases denominada “*syn gas*” o “gas de síntesis” mayoritariamente compuesta por CO e H₂, de manera análoga al *syn gas* obtenido mediante gasificación de carbón. Este gas de síntesis puede ser convertido a combustibles líquidos o compuestos químicos plataforma mediante procesos con tecnologías muy bien establecidas como por ejemplo: Fisher-Tropsch o síntesis de metanol. Sin embargo, además de las aplicaciones mencionadas ha sido reportado una interesante alternativa al uso del gas de síntesis o bien mezclas de CO₂ + H₂ como materia prima en procesos para la producción de compuestos químicos mediante fermentación microbiana, una tecnología que está iniciando a comercializarse por, *inter alia*, Lanzatech y Coskata³¹.

La conversión hidrolítica del material ligno-celulósico es otro de los procesos primarios mostrados en la Figura 1.3, en este caso puede llevarse a cabo mediante catálisis homogénea por ácidos minerales a elevadas temperaturas o bien mediante catálisis enzimática a temperaturas moderadas; en el primero de los casos son formadas cantidades significativas de residuos inorgánicos (i.e. cloruros o sulfatos) como resultado de los procesos de neutralización del ácido mineral utilizado, debido a lo anterior se están

centrando esfuerzos en la investigación de catalizadores sólidos ácidos para este proceso, de manera análoga a los utilizados en el procesamiento de las fracciones de crudo en la industria petroquímica; en el caso de la hidrólisis enzimática suele necesitarse un pre-tratamiento del material mediante explosión con vapor o explosión con amonio para abrir la estructura ligno-celulósica y exponer los enlaces glicosídicos al ataque de las enzimas.

Teniendo en cuenta que los procesos que han sido desarrollados y optimizados durante más de un siglo para procesar hidrocarburos y para producir la gran mayoría de los productos químicos no están adaptados para el procesamiento de fracciones orgánicas derivadas de la biomasa, debido a que éstas últimas contienen compuestos altamente funcionalizados, existe la necesidad de desarrollar nuevas metodologías y procesos catalíticos para la producción de combustibles y productos químicos a partir de la biomasa.

En la actualidad, tres tipos de estrategias son consideradas como potencialmente utilizables para convertir biomasa de tipo ligno-celulósica³²: 1) de biomasa a productos, a través de moléculas degradadas tipo C1-C3 (i.e. proceso termoquímicos: gasificación y/o pirólisis)^{33,34}, 2) de biomasa a productos, a través de moléculas plataforma tipo C5-C8 “*el concepto de bio-refinería*” (i.e. procesos de despolimerización seguidos de procesos catalíticos de mejoramiento)³⁵ y 3) de biomasa a productos, a través de reacciones en cascadas “*one-pot*” (i.e. combinación de procesos de despolimerización con procesos catalíticos de mejoramiento)³⁶.

La línea de investigación en la cual se enmarca el trabajo desarrollado durante la presente tesis se ubica dentro de la segunda estrategia citada en el párrafo anterior “*el concepto de bio-refinería*”. Así, partiendo de moléculas plataforma obtenidas a partir de la fragmentación de los distintos biopolímeros que conforman la biomasa, el objetivo es desarrollar procesos catalíticos que permitan la transformación de estas moléculas plataforma en compuestos de interés, además de intentar generar un valor añadido en la cadena de producción.

1.3. EL CONCEPTO DE “BIO-REFINERÍA”

El concepto de bio-refinería ha sido desarrollado de manera análoga al concepto de las refinerías dónde a partir de petróleo se produce además de combustibles una variedad de productos químicos, en este sentido una bio-refinería se concibe como una planta industrial que reúne una serie de tecnologías capaces de separar las distintas fuentes de biomasa (i.e. madera, pastos, etc.) en sus componentes principales (carbohidratos, triglicéridos, etc.) para posteriormente convertirlos en productos de valor añadido, es decir mediante el “bio-refinado” procesar la biomasa de manera sostenible para convertirla en bio-combustibles, energía y productos químicos (Figura 1.4)^{37,38}.

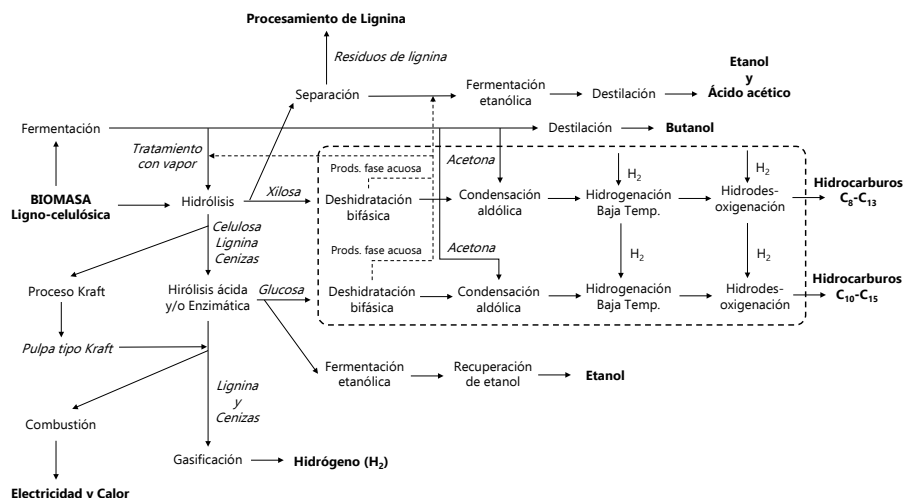


Figura 1.4 Esquema básico de una bio-refinería para el aprovechamiento de biomasa tipo ligno-celulósica^{37,38}.

En una bio-refinería típica se emplean diversos procedimientos para fraccionar la biomasa y convertir sus componentes en productos de valor agregado. En general, estos procesos se pueden clasificar en cuatro diferentes grupos: mecánicos (i.e. fraccionamiento, prensado y reducción del tamaño), bioquímicos (i.e. fermentación y conversión enzimática), termoquímicos (i.e. gasificación y pirólisis) y químicas (i.e. hidrólisis ácida, síntesis y esterificación)³⁹. En la actualidad, se pueden identificar tres tipos de bio-refinería, el primero produce bio-etanol vía fermentación de azúcares provenientes de maíz comestible, trigo o caña de azúcar como materia prima. El segundo tipo utiliza los mismos tipos materia prima pero apunta a la

producción de una gama más amplia de productos de mayor valor (i.e. compuestos químicos plataforma y bio-aceites). El tercer tipo de bio-refinerías usan todas las fracciones de materia prima de biomasa (i.e. celulosa, hemicelulosa y lignina) para la producción de productos químicos y combustibles avanzados⁴⁰.

Actualmente, se está tratando de orientar el diseño de planta de las bio-refinerías de manera paralela al diseño de las plantas petroquímicas (bio-refinerías integradas), de manera que se puedan aprovechar las distintas fracciones de la biomasa de tipo ligno-celulósica para producir en una de las líneas combustibles y en otra de las líneas productos químicos y polímeros^{41,42}. Como primera etapa de los procesos para este tipo de bio-refinería encontramos el pre-tratamiento de la biomasa⁴³; esta etapa es muy importante en el procesamiento integral de la biomasa involucra tratamientos físicos (i.e. reducción del tamaño de partícula), termo-químicos (i.e. hidrólisis ácida) y/o bioquímicos (i.e. hidrólisis enzimática). El gran objetivo es separar los componentes principales del material de partida (i.e. celulosa, hemicelulosa y lignina) para poder continuar con las distintas líneas de transformación en la planta^{15,44}.

Según Wyman C. *et al.*^{45,46}, dentro de las características más importantes a considerar para un proceso de pre-tratamiento de la biomasa, entre ellas podemos citar: 1) reactivos químicos de bajo costo, 2) mínima generación de residuos, 3) reacciones rápidas y reactivos no corrosivos, para minimizar costos de mantenimiento de los reactores, 4) buenos rendimientos en la etapa de hidrólisis ácida, para minimizar los costos de la etapa enzimática, 5) facilitar la recuperación de la lignina como otra fracción valorable.

Para realizar el pre-tratamiento de la biomasa se han empleado diferentes disolventes, entre ellos: H₂O₂, etilenglicol, dioxano, etc., pero resultan demasiado costosos para un proceso a escala industrial. En este sentido, entre los procesos de pre-tratamiento más viables para el procesamiento de la biomasa teniendo en cuenta la relación costo-efectividad, encontramos: 1) explosión con vapor de agua "*steam explosion*", 2) tratamiento con ácido diluido, 3) tratamiento con hidróxido de amonio, 4) tratamiento con hidróxido de calcio, entre otros.⁴⁴. Para una ampliación sobre

los procesos de pre-tratamiento de biomasa, estudio de condiciones de operación, ventajas, desventajas, mecanismos de acción, etc. se recomiendan los trabajos de Akhtar N. *et al.*⁴⁷; Oh Y., *et al.*⁴⁸ y Kim J., *et al.*⁴⁹, por mencionar algunos.

Una vez realizada la etapa de pre-tratamiento cada una de las fracciones obtenidas (i.e. celulosa, hemi-celulosa y lignina) puede ser sometida a distintos procesos (i.e. fermentativos, catalíticos, etc.) para su transformación en compuestos químicos de interés. Estas transformaciones pueden dar lugar a productos con aplicación directa, como es el caso de los bio-combustibles y en particular del etanol, o pueden generar una serie de intermedios o moléculas plataforma (i.e. compuestos furánicos, compuestos fenólicos, etc.) que constituyen los bloques fundamentales para futuros procesos de producción de compuestos químicos con aplicaciones variadas.

El concepto de bio-refinería ha crecido y evolucionado principalmente en función del aumento de la producción mundial de bio-etanol. En este sentido, un gran número de tecnologías para la valorización de las fracciones de celulosa y hemi-celulosa han sido desarrolladas para poder aprovechar en mayor medida o de manera más eficiente, las distintas fracciones de la biomasa para la producción de etanol, como por ejemplo, mediante procesos de hidrólisis combinados con procesos de fermentación⁵⁰⁻⁵². Sin embargo, el etanol que puede considerarse como el bio-combustible más abundante producido actualmente, presenta ciertas desventajas, tales como: baja densidad de energía y problemas de compatibilidad con los hidrocarburos derivados del petróleo (i.e. limitada solubilidad). Las limitaciones actuales del etanol como combustible se pueden superar con el desarrollo de tecnologías rentables que permitan la conversión de fracciones derivadas de la biomasa en combustibles líquidos químicamente idénticos a los utilizados actualmente en el transporte^{53,54}.

1.4. COMPUESTOS PLATAFORMA OBTENIDOS A PARTIR DE CELULOSA Y HEMI-CELULOSA

Un compuesto químico plataforma del inglés “*chemical building block*” es una molécula que puede ser convertida en varios productos químicos intermedios o productos finales, dando lugar a un rango amplio de aplicaciones; cuando esta molécula es obtenida a partir de la biomasa es conocida como compuesto químico plataforma sostenible o bio-compuesto químico plataforma del inglés “*bio-based chemical building block*”. Los podemos encontrar en dos tipos, aquellos que son idénticos a sus equivalentes de origen petroquímico y aquellos que son completamente nuevos y con características propias. El primer tipo puede ser utilizado directamente y transformado mediante la infraestructura industrial existente, mientras que el segundo tipo supone el desarrollo de nuevos procesos catalíticos para su aprovechamiento. Los mercados más grandes para los bio-compuestos químicos plataforma son la producción de polímeros, lubricantes y disolventes.

Actualmente hay un mercado existente para los bio-compuestos químicos plataforma pero la producción actual es sólo una fracción en comparación a la que mantienen los compuestos químicos plataforma, obtenidos por *vía* petroquímica; pero se espera que la producción se incremente en los próximos años.

En el año 2004 y 2007 el Departamento de Energía de los Estados Unidos (US-DOE) presentó dos reportes en los cuales identificaba una serie de compuestos químicos plataforma, así como también los procesos tecnológicos necesarios para su producción a partir carbohidratos obtenidos mediante fuentes renovables (i.e. biomasa ligno-celulósica o residuos forestales) siguiendo un aprovechamiento integrado basado en el concepto de bio-refinería.

Además, en este reporte se da cuenta como la conversión de éstos bio-compuestos químicos plataforma ofrece la puerta hacia una amplia gama de productos químicos secundarios, los que pueden ser incorporados en formulaciones de surfactantes, resinas, polímeros, adhesivos, etc. encontrando aplicación en variedad de industrias^{55,56}.

Utilizando diversos procesos de transformación catalítica (i.e. hidrólisis y deshidratación) a partir de las fracciones de celulosa y hemi-celulosa —Volumen I, Reporte US-DOE— pueden ser obtenidos una gran variedad de compuestos plataforma, entre los que destacan: ácido levulínico, sorbitol, ácido glucónico y principalmente derivados furánicos, como: furfural y 5-hidroximetil-furfural, según se muestra en la Figura 1.5⁵⁵

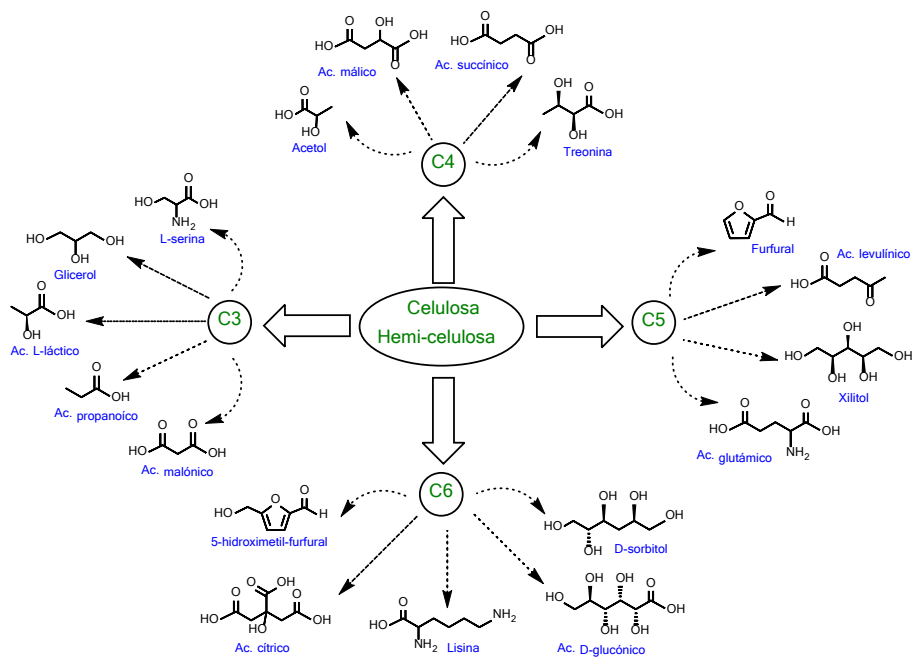


Figura 1.5 Esquema representativo de la variedad de compuestos que pueden ser obtenidos a partir de las fracciones de celulosa y hemi-celulosa.

Una variedad de procesos para la transformación de estos compuestos han sido descritos y detallados en distintas revisiones, en estos reportes destacan procesos primarios como la hidrólisis y deshidratación de los carbohidratos, además de otros procesos secundarios más específicos como el reformado, la isomerización, condensaciones aldólicas, hidrogenación o hidrodesoxigenación, la aplicación de cada una de estos procesos depende de los tipos de compuestos finales que deseen obtenerse^{31,57-59}.

1.5. EL FURFURAL Y SUS DERIVADOS

La hidrólisis catalizada por ácidos minerales (i.e. HCl, H₂SO₄ o HNO₃) es uno de los métodos primarios utilizados para la fragmentación de biomasa de

tipo ligno-celulósica separando las fibras de celulosa y hemicelulosa de las redes de lignina. El proceso de hidrólisis ácida continúa mediante la ruptura de los enlaces C-O en los polisacáridos hasta obtener los respectivos monosacáridos (i.e. celulosa: glucosa y fructosa; hemicelulosa: xilosa).

Según uno de los mecanismos propuestos, este proceso de hidrólisis comprende una serie de etapas, a saber: 1) protonación de un átomo de oxígeno generando un oxígeno trivalente, 2) ruptura heterolítica de un enlace C-O para formar en un extremo un carbocatión y en el otro extremo un grupo hidroxilo, 3) reacción de una molécula de agua con el carbocatión generado en la etapa anterior y 4) eliminación de un protón de la especie H_2O^+ , con la consecuente regeneración del catalizador y generación de una molécula con un nuevo grupo hidroxilo. Esta secuencia es repetida numerosas veces hasta que el polisacárido es completamente hidrolizado. Se conoce muy bien que el rendimiento del proceso es dependiente de la eficiencia de transferencia de protones por lo que resulta clave el control de parámetros como la concentración de iones hidronio, la constante dieléctrica del disolvente y la temperatura^{60,61}.

En particular, un proceso de hidrólisis de una biomasa rica en hemicelulosa en presencia de ácidos minerales, similar al antes comentado, puede llevar a la obtención de moléculas de interés, como por ejemplo: furfural y 5-hidroxi-metilfurfural.

En la Figura 1.6 se muestra un esquema con las principales etapas del proceso de obtención de furfural a partir de la biomasa ligno-celulósica: 1) aislamiento y separación de las unidades estructurales de biomasa (i.e. celulosa, hemicelulosa y lignina), 2) hidrólisis de los polisacáridos hasta monómeros (azúcares C5 y C6) y 3) deshidratación de xilosa hasta producir furfural. El mecanismo preciso por el cual se lleva a cabo la deshidratación de xilosa catalizada por ácidos para producir furfural aún no está del todo establecido, a pesar de que han sido formuladas distintas propuestas basadas en intermedios de tipo azúcares con estructuras de cadena abierta, así como también en azúcares con estructuras de cadena cerrada.

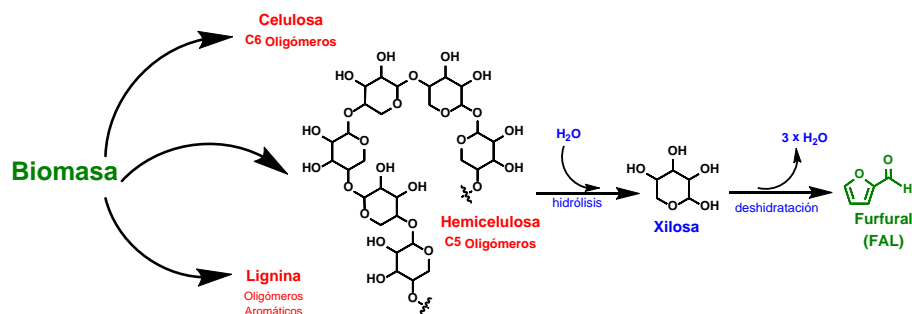
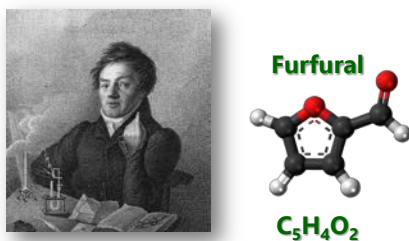


Figura 1.6 Esquema con las distintas etapas involucradas en el proceso de obtención de furfural a partir de biomasa de tipo ligno-celulósica.

El furfural o furan-2-metanal fue aislado por primera vez en 1821 —publicado en 1832— gracias al químico alemán Johann Wolfgang Döbereiner (Figura 1.7), quien lo obtuvo como sub-producto en la obtención de ácido fórmico a partir de la destilación de hormigas muertas⁶². Entre 1835-1840 los químicos Emmet P. y Stenhouse J. observaron que este compuesto podía ser producido mediante destilación de una mezcla acuosa acidificada (H_2SO_4) obtenida a partir de una serie de cultivos (i.e. avena, maíz, trigo y serrín). Stenhouse J. determinó su fórmula empírica como $C_5H_4O_2$ y seis décadas después el químico Carl Harries dedujo su fórmula estructural⁶³.



Johann Wolfgang Döbereiner
(13 Diciembre 1780 – 24 Marzo 1849)

Figura 1.7 Imagen de J. W. Döbereiner descubridor del furfural. Estructura química del Furfural.

El potencial comercial del furfural (FAL) fue revelado por primera vez por la compañía americana Quaker Oats Company, que desarrolló en el año 1921 un proceso industrial para la producción de este compuesto químico. Esta compañía analizó una gran variedad de materias primas provenientes de biomasa de tipo hemi-celulósica, encontrando que al tratar con ácido sulfúrico diluido los materiales ricos en hemi-celulosa se producían cantidades significativas de furfural. Inicialmente, se produjo el furfural a partir de las

cáscaras de avena provenientes de su planta de procesamiento de cereales de Cedar Rapids (Iowa). Posteriormente, el proceso se extendió a otros residuos agroindustriales, tales como: cáscara de arroz, cáscaras de semilla de algodón, mazorcas de maíz, bagazo de caña de azúcar, etc., los cuales representan una fuente de materias primas renovables para la producción de furfural^{64,65}.

Actualmente, el proceso de producción industrial de furfural se realiza en continuo utilizando catálisis ácida y con vapor a alta presión, produciéndose en una primera etapa la fragmentación mediante hidrólisis de los polisacáridos (i.e. hemi-celulosa) hasta llegar a los monosacáridos (mayoritariamente xilosa), los cuales en una segunda etapa son secuencialmente deshidratados hasta obtener furfural. Éste último es recuperado de la fase líquida mediante un proceso de destilación con arrastre de vapor —para evitar su degradación—, para posteriormente someter la mezcla agua-furfural a nuevos procesos de separación y purificación hasta obtener el furfural con mayor pureza⁶⁶.

La producción de furfural está limitada —bajos rendimientos $\approx 50\%$ — por las reacciones no deseadas, entre ellas: la formación de huminas por reacciones de condensación, la resinificación del furfural e incluso reacciones de fragmentación o descomposición de la xilosa⁶⁷. Por este motivo, muchos grupos de investigación han centrado su trabajo en el desarrollo de nuevos procesos para la producción de furfural intentando evitar las reacciones no deseadas, para así mejorar los rendimientos finales. Los desarrollos incluyen: mejora en los procesos de extracción, desarrollo de procesos bifásicos, introducción de líquidos iónicos como aditivos e incluso la utilización de CO_2 supercrítico como disolvente de extracción⁶⁸⁻⁷⁰.

Actualmente, se estima que aproximadamente el 90% de la producción mundial de furfural está concentrada en tres países: China RP ($\approx 70\%$ de la producción total), República Dominicana y Sudáfrica⁶⁶. En términos de volumen, más recientemente en 2015 se estimó la producción global de furfural en 306.300 toneladas, calculándose que ésta debería incrementarse a 488.300 toneladas en 2021, reflejando así un incremento anual de 7,7% a lo largo de cinco años. En 2015, el valor global de mercado para el furfural rondó los 582 millones de dólares americanos (USD), con expectativas de

incrementar a 1,1 billones de USD entre 2016 y 2021, representando un incremento anual del 11,7%⁷¹.

La química de los compuestos furánicos experimentó su época dorada durante la primera mitad del siglo XX debido a la aplicación del furfural como disolvente y en la fabricación de resinas tipo fenol-furfural. En 1950 el furfural era utilizado para la fabricación de Nylon-6,6, proceso que cayó en desuso a partir de 1960 debido al desarrollo de un proceso para la obtención de tetrahidro-furano —intermedio clave en el proceso— por la ruta petroquímica⁷².

En las últimas décadas y debido a diversas razones (i.e. energéticas, ambientales y políticas), la química de los compuestos furánicos ha vuelto a recuperar interés tanto en el ámbito científico como en el ámbito industrial. El furfural (FAL) ha sido seleccionado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (US-DOE) como uno de los 30 compuestos plataforma derivados de la biomasa, entre los cuales también destacan otros derivados furánicos como: 5-hidroximetil-furfural (5-HMF), ácido 1,5-furanodicarboxílico. Estos compuestos plataforma presentan una serie de potencialidades de cara a la obtención de una amplia gama de productos químicos, sean éstos ya conocidos y obtenidos por la vía petroquímica, o bien nuevos productos con aplicaciones interesantes o como sustitutos de compuestos conocidos^{55,73}.

El furfural puede utilizarse directamente como disolvente, ya que debido al carácter aromático del anillo furánico es buen disolvente para compuestos aromáticos y en general compuestos insaturados, mientras que su polaridad intermedia (grupo carbonilo) lo vuelve poco soluble en sustancias altamente polares, así como también en sustancias altamente apolares. Debido a las dos funcionalidades químicas que presenta —grupo aldehído y anillo aromático— puede experimentar reacciones típicas de aldehídos, tales como: acetalización, acilación, condensaciones, reducción a alcoholes, aminación reductiva a aminas, descarbonilación, oxidación a ácidos carboxílicos, etc. Además, por parte del anillo furánico puede experimentar reacciones de alquilación, hidrogenación, halogenación, etc. Debido al efecto electroatrayente del grupo carbonilo, el anillo furánico es menos susceptible

a experimentar reacciones de apertura hidrolítica del anillo y reacciones de cicloadición de Diels-Alder⁷².

Quizá la aplicación más conocida que posee el furfural es la de ser utilizado como materia prima para la producción de alcohol furfúrico (FALOH). Sin embargo, tal y como puede observarse en la Figura 3, el furfural es además el compuesto plataforma para la obtención otros compuestos derivados del furano, tales como: furano, 2-metilfurano, furfural-amina, ácido furoico, entre otros.

En la Figura 1.8 se presentan diversos procesos catalíticos (i.e. hidrogenación, oxidación, hidrogenólisis y descarbonilación) que han sido propuestos para convertir el furfural en distintos compuestos de interés industrial (i.e. furfural alcohol, ácido furoico, ciclopentanona, butanodiolos, pentanodiolos, ácidos dicarboxílicos, entre otros). Estos compuestos producidos a partir del furfural se pueden clasificar en tres grupos principales en función de: 1) las rutas de síntesis (i.e. hidrogenación, oxidación, etc.), 2) sus posibles aplicaciones (i.e. intermedios en síntesis orgánica, combustibles y aditivos para combustibles), y 3) número de carbonos en el producto final (i.e. químicos tipo C4 y químicos tipo C5).

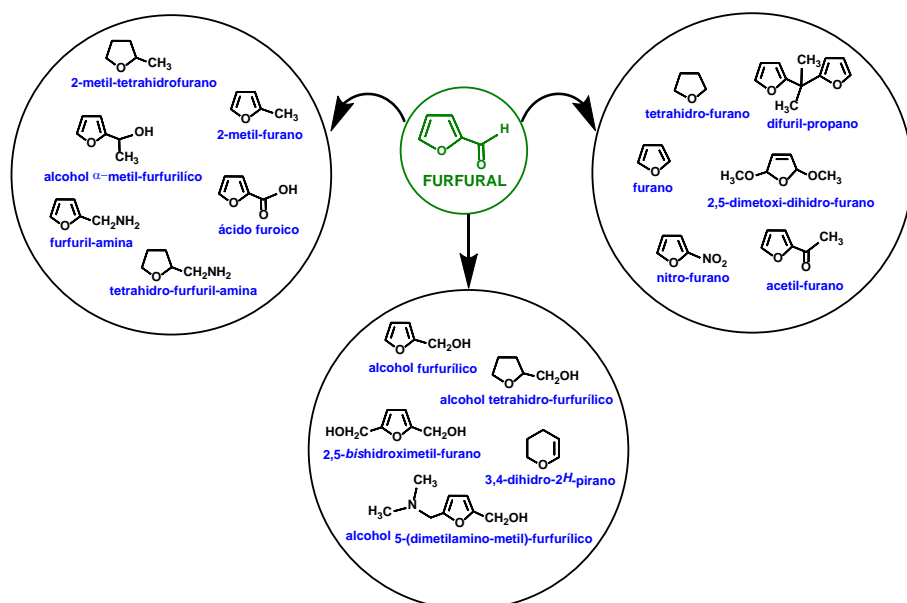


Figura 1.8 Furfural como compuesto plataforma para la obtención de una amplia gama de productos químicos.

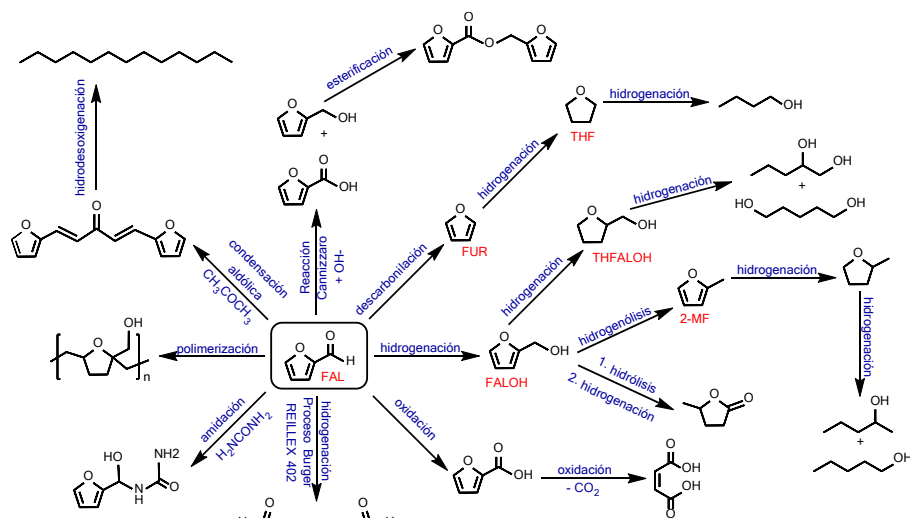


Figura 1.9 Esquema con diferentes procesos catalíticos para la transformación del furfural en diversos productos químicos.

En general podemos decir que las potencialidades del furfural como compuesto plataforma radican en una serie de hechos, a partir de furfural: 1) pueden ser obtenidos bio-combustibles directamente o a partir de sus derivados, 2) pueden obtenerse derivados furánicos con importantes aplicaciones industriales que actualmente son comercializados, 3) pueden obtenerse productos industriales que actualmente solamente se obtienen por vía petroquímica, y finalmente, 4) mediante la aplicación de procesos químicos industriales conocidos pueden obtenerse nuevos productos químicos con interesantes aplicaciones⁷⁴⁻⁷⁷.

1.6. LA LIGNINA Y SUS DERIVADOS

La lignina es otra de las fracciones que representa una fuente renovable potencialmente valiosa para la obtención de compuestos químicos fundamentalmente de tipo aromático, siendo las futuras aplicaciones bastante promisorias. La industria papelera produce enormes cantidades de lignina cada año, aproximadamente el 90% de este material se quema directamente en las mismas fábricas en una etapa de recuperación de energía, se estima que solamente un $\approx 10\%$ proveniente del proceso sulfito y del proceso Kraft se explotan comercialmente principalmente como aditivos (i.e. ligno-sulfonatos); sin embargo, durante los próximos años este será un campo prometedor para

la obtención de productos con alto valor añadido según lo destacan una serie de reportes⁷⁸⁻⁸³. A continuación, centraremos nuestra atención en la composición de la lignina y las posibilidades que esta ofrece para la obtención de productos de interés industrial.

La definición estructural de la lignina nunca ha sido tan clara como la de otros polímeros naturales tales como celulosa y proteínas, debido a la complejidad que afecta a su aislamiento, al análisis de la composición, y a la caracterización estructural. El problema de una definición precisa para la lignina se asocia con la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales, las cuales no suelen repetirse de forma regular, dado que la composición y estructura de la lignina varían dependiendo de su origen y del método de extracción o aislamiento utilizado⁸⁴.

En la Figura 1.10 se presenta una de las estructuras químicas propuestas para la lignina.

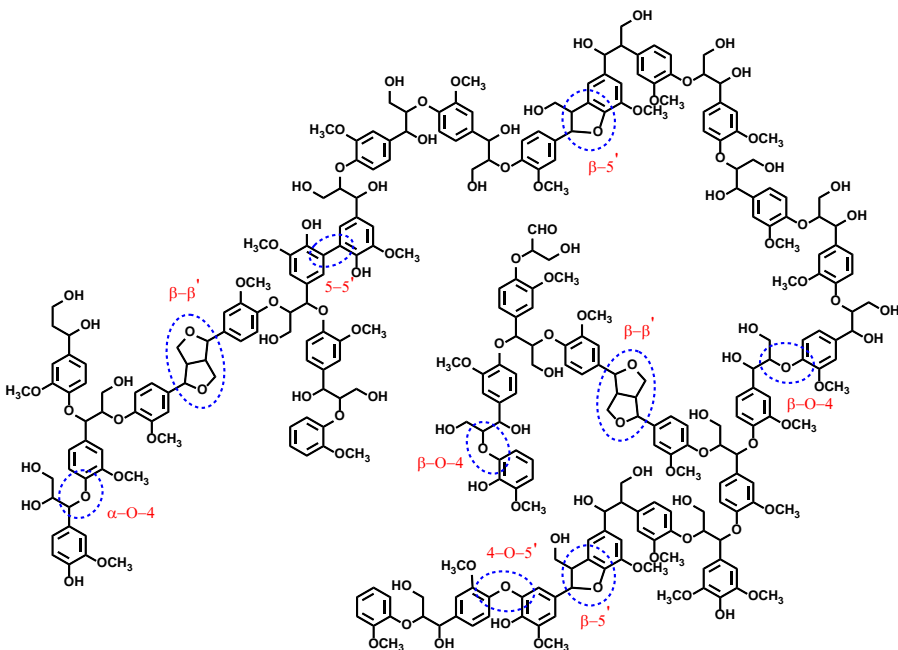


Figura 1.10 Modelo estructural propuesto para la lignina obtenida a partir de madera aserrada.

Según la definición estructural de lignina dada por Brauns – generalmente la más aceptada– las ligninas tienen las siguientes características: 1) son polímeros vegetales construidos a base de unidades de fenilpropanoides, 2) presentan la mayor parte de los grupos metoxilo contenidos en la madera, 3) son resistentes a la hidrólisis ácida, fácilmente oxidables, solubles en bisulfito o álcalis caliente, y fácilmente condensables con fenoles o tioles, 4) cuando se hace reaccionar con nitrobenzeno en una solución alcalina caliente las ligninas producen principalmente vainillina, siringaldehído y *p*-hidroxibenzaldehído en función del origen de las ligninas, 5) cuando se colocan a ebullición en una solución etanólica de ácido clorhídrico, las ligninas forman monómeros del tipo “*cetonas de Hibbert*” (mezcla de cetonas aromáticas resultantes de la ruptura de los principales enlaces éter (β -O-4) entre unidades de lignina)⁸⁴.

En general, las ligninas son copolímeros que se derivan principalmente de tres unidades fenilpropano-monoméricas (monolignoles) básicas: alcohol *p*-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico^{83,88}. Los monolignoles son dirigidos a diferentes regiones de la pared celular en las que polimerizan formando biopolímeros con propiedades biofísicas características, los cuales en conjunto refuerzan la pared celular y debido a sus propiedades hidrofóbicas facilitan el transporte de agua en las plantas⁸⁵. Las ligninas son consideradas mezclas racémicas, como se evidencia por análisis de diversos fragmentos diméricos tales como, (\pm)-pinoresinoles y (\pm)-siringoresinoles⁸⁶.

Los tres principales monolignoles se forman en el citoplasma a través de la “ruta del shikimato” que produce fenilalanina como intermedio clave. Los monolignoles se generan mediante reacciones de desaminación, hidroxilación, reducción y metilación catalizadas por diversas enzimas. Estos monolignoles reaccionan en la pared celular mediante reacciones de oxidación catalizadas por peroxidasas transformándose en intermedios radicalarios los cuales finalmente se enlazan para formar cadenas poliméricas de lignina^{87,88}.

Los porcentajes de distribución de los principales monolignoles dependen del tipo de planta, el monolignol más abundante en las maderas blandas es el alcohol coniferílico que puede llegar a superar el 95% del total

de monolignoles presentes; mientras que en las maderas duras coexisten fundamentalmente los alcoholes coniferílico y sinapílico. En el caso de plantas del tipo herbáceas, puede haber proporciones similares de los tres monolignoles principales⁸⁹.

1.6.1. Métodos de extracción y aislamiento de la lignina

La lignina puede ser aislada del material ligno-celulósico mediante una variedad de métodos que implican diferentes procesos mecánicos y/o químicos. En la Tabla 1.1 se presentan algunos de los principales métodos comúnmente empleados para aislar lignina residual.

Tabla 1.1 Diferentes tipos de métodos para el aislamiento de lignina⁹¹.

Preparación	Metodología	Observaciones
Lignina de madera molida (MWL)	Extracción acuosa con dioxano de la madera finamente molida	Se obtiene alrededor del 20% de rendimiento a partir de la lignina original
Lignina enzimática de madera molida (MWEL)	Residuo que queda después de la hidrólisis de los carbohidratos de la madera finamente molida	Rendimiento del 95%, pero contiene 10-12% de carbohidratos, no es completamente soluble en los solventes comunes
Lignina enzimática celulasa (CEL)	Fracción soluble resultante de la MWEL	Similares a la MWL
Lignina nativa de Braun	Extracto etanólico de madera residual (tamaño de partículas tipo aserrín)	Rendimientos y peso molecular más bajos que los obtenidos por MWL
Ligninas tipo Kraft y tipo Sulfito	Disolución químicas de lignina a elevadas temperaturas y presiones	No es representativo de la lignina original, importante subproducto en la producción de papel
Lignina tipo soda	Disolución en medio alcalino de fibras no madereras tales como, paja, bagazo de caña, etc.	Ligninas de bajo peso molecular, insolubles en agua y con bajos niveles de contaminantes (por ej. Azúcares y azufre)
Lignina Klason	Insoluble, residuos condensados después de la hidrólisis de polisacáridos con ácido sulfúrico	No es representativo de la lignina original

Los métodos utilizados para la extracción y aislamiento se pueden agrupar en dos vías principales. El primer grupo incluye métodos en los que se libera la celulosa y hemi-celulosa mediante solubilización, dejando la lignina

como residuo insoluble; mientras que el segundo grupo incluye métodos que implican la disolución de la lignina dejando como residuos insolubles la celulosa y la hemi-celulosa, seguido de la recuperación de lignina a partir de la fase líquida.

Debido a la naturaleza heterogénea de las materias primas (madera y pulpa), no hay ningún método disponible actualmente para el aislamiento cuantitativo de lignina natural o residual, sin el riesgo de modificarla estructuralmente durante el proceso. Sin embargo, la información obtenida sobre la reactividad química y la estructura de la lignina aislada es valiosa⁹⁰.

Actualmente la industria papelera es la principal productora de lignina, el tipo de proceso empleado para la fabricación de la pasta de celulosa determina el tipo de lignina industrialmente disponible o al menos las más asequibles en la actualidad. Hay tres tipos de ligninas que corresponden a los tres procesos químicos mayoritarios para la fabricación de pasta de celulosa, a saber: del tipo Sulfito, Kraft y Soda⁹²⁻⁹⁴.

1) Lignina Tipo Sulfito: En el proceso de obtención de pasta por sulfito, la madera se coloca a digestión a 140-170°C con una solución acuosa de sulfito o bisulfito de sodio, amonio, magnesio y calcio; el pH de la solución depende del tipo, solubilidad y características de disociación de la sal utilizada. Durante el proceso, es incorporado entre un 4-8% de azufre a las moléculas de lignina, la mayor parte en forma de grupos sulfonato, aunque se encuentra en otras formas (sulfito y sulfato). Este proceso no es selectivo para la extracción de lignina, el licor resultante contiene hemi-celulosa y carbohidratos, por lo que para obtener lignina con mayor grado de pureza debe someterse a posteriores procesos de separación (i.e. fermentación alcohólica de los azúcares con posterior destilación, precipitación, degradación química de los azúcares, etc.).

2) Lignina Tipo Kraft: Aunque el proceso Kraft para la fabricación de pulpa de celulosa es uno de los más predominantes en el mercado—85% de la producción mundial—, la recuperación de lignina tipo Kraft para usos químicos no se practica ampliamente en este momento, ya que la lignina generada se utiliza como combustible para suplir las necesidades energéticas de la planta. Un sistema de recuperación que es esencial para la economía y

el rendimiento de la planta de pasta por el proceso Kraft, esto les permite concentrarse en su negocio de papel básico.

La solubilidad de la lignina Kraft en agua disminuye con el descenso del pH, este principio es utilizado para la separación de la lignina del licor negro. Ha sido determinado que la fracción de lignina insoluble en ácido es de aproximadamente 90%, el contenido de azúcar menor de 2% correspondiente a fracciones de carbohidratos de elevado peso molecular. El contenido en azufre de este tipo de lignina es de 1,5-3,0%, el cual corresponde a azufre inorgánico y azufre elemental, este tipo de lignina no presenta grupos aldehído dado que son muy lábiles en las condiciones de reacción.

3) Lignina Tipo Soda: La fabricación de pasta por el proceso soda fue industrializada en 1853, se ha utilizado tradicionalmente para fibras no madereras tales como paja, bagazo de caña de azúcar, etc. En el proceso de fabricación de pasta tipo soda la materia prima fibrosa se digiere con una solución acuosa de hidróxido de sodio. Dado que estas fibras tienen una estructura relativamente accesible y más bajo contenido de lignina, la temperatura para la fabricación de pasta puede ser 160°C o menor. Como en el caso de la recuperación de lignina tipo Kraft, la recuperación de la lignina tipo soda se basa en la precipitación con ácido y el ajuste de otras variables del proceso.

Las ligninas tipo soda son de bajo peso molecular, insolubles en agua, y obtenidas con bajos niveles de contaminantes (i.e. azúcares). El contenido de azúcares que se ha reportado está entre 2-3% y presentan un contenido de nitrógeno del 0,8-1,6, mientras que, la distribución de pesos moleculares está en el rango de 6900 a 8500 uma. La ausencia de azufre les da ventaja sobre las ligninas tipo Kraft para aplicaciones en las que se necesitan flujos térmicos y las emisiones de compuestos sulfurosos volátiles son indeseables.

4) Ligninas Organosolv: Además de las ligninas industriales antes descritas disponibles actualmente, se han desarrollado procesos alternativos para la obtención de ligninas, estos nuevos procesos presentan una potencial aplicación futura en las operaciones de una bio-refinería (i.e. producción de etanol a partir de la biomasa ligno-celulósica). Entre ellas destacan la lignina tipo Organosolv obtenida a partir del licor generado en el proceso de

obtención de pulpa de madera mediante disolventes orgánicos. En este caso, la lignina es precipitada en medio acuoso después de haber evaporado los disolventes orgánicos que comúnmente suelen ser alcoholes de bajo peso molecular (metanol o etanol). Las ligninas de tipo Organosolv contienen cantidades de hemicelulosa entre 0,9-4,3%, bajas cantidades de polisacáridos (azúcares) 4,5-5,3% y sus pesos moleculares están en el rango de 1000-4340 uma⁸⁴.

1.6.2. La lignina como fuente de productos de interés

Como ha sido mencionado en párrafos anteriores la lignina es una abundante fuente de materias primas renovables siendo las futuras aplicaciones y sus perspectivas bastante promisorias, la industria papelera produce enormes cantidades de lignina cada año, sin embargo una pequeña cantidad de este material ($\approx 10\%$) es utilizado para aplicaciones industriales el resto es aprovechado mediante combustión como fuente energética en la propia planta.

La lignina puede tener aplicaciones directas, como las presentadas por los ligno-sulfonatos, compuestos no peligrosos que poseen aplicaciones como dispersantes de pesticidas, emulsificantes y secuestradores de metales pesados. Además la lignina (sin ningún proceso de modificación química) puede ser utilizada como co-polímero para incorporarse en resinas tipo fenol-formaldehído, polímeros tipo poliolefinas-lignina, poliésteres-lignina, poliuretanos-lignina, etc. Así también, la lignina puede modificarse químicamente (fenolización, desmetilación, etc.) y formar parte en formulaciones para mejorar las propiedades de desempeño de resinas o adhesivos^{78,80,95}.

Otra posible aplicación de la lignina es como precursor para la producción de carbón activado. De hecho, como la lignina tiene un alto contenido de carbono y una estructura molecular similar al carbón bituminoso podría ser un precursor ideal. Carrot S. *et al.*⁹⁶, presentan una revisión donde examinan la química y propiedades texturales de carbones activados producidos a partir de lignina. Estos autores reportan que en condiciones apropiadas de activación es posible obtener materiales con áreas superficiales y volúmenes de poro aproximados a $2.000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, respectivamente;

estos materiales tienen una capacidad para la adsorción en fase acuosa de contaminantes metálicos comparable a la de carbones activados comerciales⁹⁶.

1.6.3. Obtención de moléculas plataforma a partir de la lignina

Actualmente hay un interés en distintos métodos para la fragmentación de lignina que podrían aprovecharse tanto para producir bio-combustibles, como para generar productos químicos aromáticos, y por lo tanto formar la base de una bio-refinería.

En la Figura 1.11 se presenta un resumen de las transformaciones a las cuales puede ser sometida la lignina, con el objetivo de producir compuestos de mayor valor agregado.

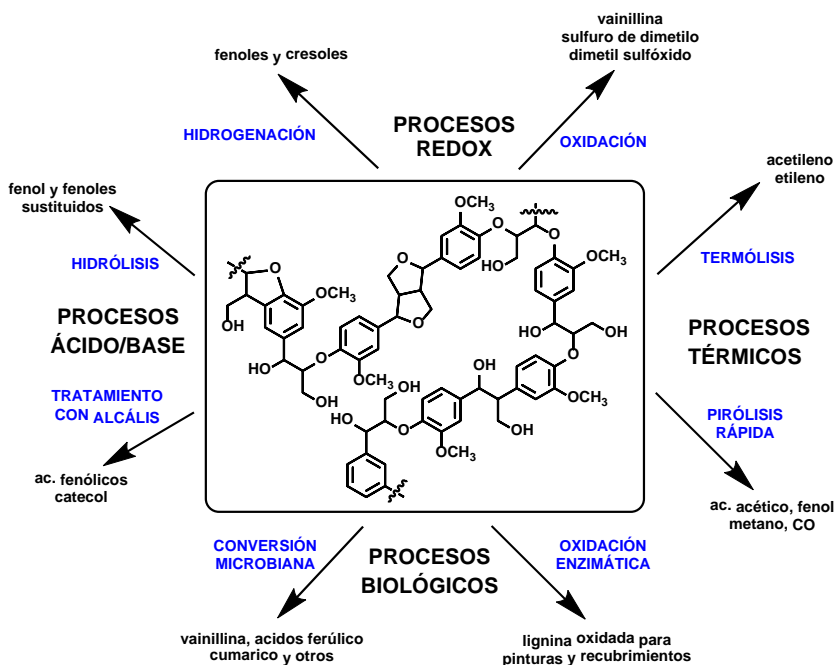


Figura 1.11 Esquema representativo de los diferentes procesos de transformación de la lignina en compuestos químicos de interés⁵⁶.

Para aprovechar de forma exitosa esta fuente renovable de compuestos químicos existe la necesidad de entender la composición a nivel estructural de este polímero. La lignina está conformada por unidades aromáticas interconectadas mediante enlaces tipo éter (C-O) y tipo alquílicos (C-C), los cuales son altamente resistentes a los ataques químicos. Los enlaces éter más

comunes encontrados en la lignina son del tipo α -O-4, β -O-4 y α -hidroxi- β -O-4, los que juegan un papel importante en los procesos de despolimerización de este biopolímero.

Sobre la base de los tipos de enlaces citados anteriormente muchos investigadores han centrado sus líneas de investigación en diferentes métodos para la despolimerización de lignina; por ejemplo, la despolimerización de la lignina mediante procesos de hidrólisis (ácida o básica) u oxidación en condiciones de alta presión y temperatura producen compuestos de bajo peso molecular, estos compuestos representan una variedad de productos químicos de alto valor añadido, siendo los más importantes un grupo de compuestos fenólicos, entre los que destacan: vainillina, cresoles, catecoles, guayacol, etc.^{94,97}.

A continuación se describen brevemente algunos de los principales métodos químicos que están siendo investigados. Para recabar mayor información respecto a los distintos métodos de despolimerización —que no son objeto de esta tesis doctoral— recomendamos algunos trabajos encontrados en las siguientes referencias:^{82,98-100}.

Despolimerización de lignina mediante hidrólisis básica

Una de las metodologías más utilizadas para la hidrólisis y despolimerización de lignina es el tratamiento en presencia de catalizadores básicos. Muchos investigadores han prestado atención a este método para la despolimerización de lignina mediante el cual se intenta romper por hidrólisis en presencia de un catalizador básico, altas temperaturas (250-350°C) y altas presiones los principales enlaces C-O (β -O-4) presentes en la lignina¹⁰¹.

La hidrólisis térmica de lignina en presencia de catalizadores básicos homogéneos —siendo el más común el hidróxido de sodio— ha sido reportada en diversas condiciones de reacción, determinándose que la formación de monómeros es directamente proporcional a la concentración del catalizador. Labidi J. *et al.*¹⁰², evaluaron la actividad de diferentes catalizadores básicos homogéneos (NaOH, KOH, LiOH, K₂CO₃ y Ca(OH)₂) en la reacción de hidrólisis de lignina; los mejores rendimientos se obtuvieron con el hidróxido de sodio (20% en peso de fase orgánica), mientras que todos los catalizadores reportaron mayor selectividad hacia catecoles. Además, las

reacciones de re-polimerización fueron un factor predominante en este proceso, lo que puede constatarse mediante los porcentajes de lignina residual que algunos casos pueden llegar hasta el 45%¹⁰².

Además, en estos sistemas se determinó que el ácido bórico —en pequeñas cantidades— actúa como agente de protección mediante la formación de ésteres con grupos hidroxilo fenólicos reduciendo de este modo la oligomerización, siendo una variable para controlar el rendimiento del proceso y que permite alcanzar conversiones del 85% de lignina^{103,104}. La estrategia de utilizar agentes protectores para evitar en la medida de lo posible la repolimerización ha sido estudiada por distintos investigadores, entre los compuestos utilizados para tal fin encontramos: ácido bórico, fenol, 2-naftol y *p*-cresol¹⁰⁴⁻¹⁰⁶. Fang Z. *et al.*¹⁰⁷, han estudiado la despolimerización de lignina en presencia de agua en condiciones supercríticas, encontrando que la adición de fenol favorecía la homogenización del sistema de reacción, así como también la despolimerización de la lignina ya que inhibe la repolimerización de los fragmentos fenólicos formados¹⁰⁷.

Por otro lado, Labidi J. *et al.*¹⁰⁸, informaron sobre la revalorización de residuos de la poda de olivares mediante la extracción de lignina por un proceso Organosolv, posteriormente las fracciones de esta lignina fueron sometidas a un proceso de despolimerización básica catalizada por hidróxido de sodio (4% en peso) durante 30 minutos. Los resultados mostraron rendimientos de 23% en peso para la fracción líquida, ≈8% en peso de coque y un 44% en peso de lignina residual. De todos los monómeros obtenidos, catecol y guayacol resultaron ser los productos mayoritarios¹⁰⁸.

Otro tipo de catalizadores básicos aplicados en este proceso son los carbonatos. En este caso la biomasa obtenida a partir de madera ha sido tratada por licuefacción hidrotermal en medio básico utilizando catalizadores de tipo carbonato, tales como RbCO_3 y CsCO_3 (280°C y 5 minutos de reacción) con rendimientos a la fracción líquida del 25% y 22% en peso, respectivamente. Los productos mayoritarios resultaron ser 2-metoxifenol y 1,2-benzenodiol¹⁰⁹.

Despolimerización de lignina mediante hidrólisis ácida

La despolimerización de lignina mediante el uso de catalizadores ácidos de tipo Brönsted (i.e. HCl, H₂SO₄, etc.) es un proceso poco estudiado debido a que la lignina es insoluble en este medio y los enlaces tipo β-O-4 presentes mayoritariamente en la lignina muestran una resistencia elevada a la hidrólisis por este tipo de catalizadores, según lo reportan diferentes estudios¹¹⁰⁻¹¹².

En el trabajo de Hepditch M. *et al.*¹¹³, encontramos descritos una serie de reportes que datan de finales de la década de los 80's en los cuales estudiaron el uso de catalizadores ácidos tipo Lewis para la despolimerización de lignina. Davoudzadeh F. *et al.* (1985), investigaron la despolimerización de lignina tipo Kraft a diferentes temperaturas (110–300°C) utilizando AlCl₃ y BF₃ como catalizadores. Bajo condiciones de presión moderada fue obtenido un 25% en peso de rendimiento a productos destilables, se reporta también que la adición de fenol como co-reactivo favorece el incremento en la cantidad de productos destilables. Vuori A. y Niemala M. (1988), estudiaron la despolimerización de lignina Kraft de pino en presencia de ZnCl₂ como catalizador utilizando condiciones moderadas de reacción, obteniendo como rendimiento máximo un 2% —respecto a la lignina inicial— de la fracción orgánica soluble en éter. Sugita T. *et al.* (1988), estudiaron el uso de FeCl₃ y ZnCl₂ como catalizadores para la despolimerización de lignina Kraft a elevadas temperaturas (>400°C), un 24% de rendimiento fue reportado como el rendimiento máximo obtenido con el catalizador FeCl₃, la mezcla presentó un composición de entre un 70–80% de fenol y cresoles (*m*-, *o*- y *p*-).

Lignina de tipo Organosolv (Alcell) ha sido despolimerizada en un reactor tipo discontinuo utilizando catalizadores ácidos tipo Lewis (NiCl₂ y FeCl₃), estudiando el efecto de diferentes factores, entre ellos: temperatura, catalizador y tiempo de reacción en la conversión de lignina a productos (líquido, gas y sólido). Bajo las condiciones de trabajo ambos catalizadores favorecieron reacciones de condensación, ya que fueron obtenidos bajos rendimientos a fase orgánica 14,1% y 17,5%, para el catalizador de Ni y Fe, respectivamente¹¹³.

Recientemente, ha sido reportada la despolimerización de lignina mediante el uso de catalizadores ácidos sólidos tipo Brønsted (i.e. zeolitas, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Nb_2O_5 , $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ o sulfatada/ ZrO_2) en medio acuoso. Dhepe P. *et al.*^{114,115}, han estudiado este proceso a 250°C y 7 bares de N_2 durante 30 minutos, los autores reportan que el proceso sin catalizadores alcanza un 10% de rendimiento a fracción orgánica soluble en THF, mientras que el proceso catalizado por zeolitas reporta rendimientos máximos del 60% a la fracción orgánica, el resto de catalizadores alcanzaron rendimientos ente 30-40%; resultando estos rendimientos superiores a los obtenidos cuando se utilizan ácidos minerales como catalizadores (i.e. H_2SO_4 o HCl) para los cuales se obtuvieron valores del 39% y 29%, respectivamente. Finalmente, a pesar de que con las zeolitas se han alcanzado los máximos rendimientos, estos catalizadores presentan una estructura cristalina microporosa que resultó inestable en estas condiciones de reacción^{114,115}.

Despolimerización de lignina mediante solvólisis o hidrogenólisis

Es un proceso que trabaja a altas temperaturas, altas presiones —en condiciones supercríticas— y no utiliza catalizadores de ningún tipo, únicamente el sistema disolvente que puede ser en medio acuoso o en medio orgánico, generalmente con la combinación de un compuesto que actúa como donante de hidrógeno (i.e. ácido fórmico o alcoholes). El proceso de hidrogenólisis de lignina en disolventes puede ser dividida en dos subgrupos: 1) fragmentación mediante hidrógeno proveniente de una fuente externa, 2) fragmentación con hidrógeno generado *in situ* a partir de la descomposición térmica de un solvente donador de hidrógeno.

Así por ejemplo, la despolimerización de lignina fue llevada a cabo a 400°C en medio acuoso mediante la utilización de fenol como agente protector para evitar la re-polimerización de los fragmentos formados durante el proceso. Después de una hora de reacción se reporta un rendimiento a fracción despolimerizada >90% con una distribución de pesos moleculares mayoritariamente centrada entre 300-1000 uma¹⁰⁵.

Kleinert M. *et al.*^{116,117}, reportaron la conversión termoquímica de la lignina en un sistema que utiliza alcohol/ácido fórmico como disolvente, generando como producto una mezcla compleja de hidrocarburos alifáticos y

fenoles alquilados, dependiendo de la proporción de cada grupo de compuestos de las condiciones de reacción. El proceso puede denominarse también licuefacción y trabaja en condiciones de alta presión y temperaturas de 350–400°C^{116,117}. Recientemente, ha sido reportado un estudio cinético para la despolimerización de lignina mediante solvólisis en una mezcla de ácido fórmico/etanol en diferentes proporciones en peso, en el rango de temperaturas de 360–400°C los productos mayoritarios resultaron metoxifenol, catecol y fenol^{118,119}. De manera similar, se ha descrito un proceso en el que se utiliza ácido fórmico como donador de hidrógeno en condiciones supercríticas para una mezcla de disolventes dióxido de carbono/acetona/agua (a 370°C, 100 bares durante 3,5 horas). Este proceso ha sido aplicado a lignina de tipo Organosolv, determinando como productos mayoritarios siringol y ácido siríngico¹²⁰.

Despolimerización de lignina mediante pirólisis

La pirólisis es un método en el cual la lignina se calienta a elevadas temperaturas entre 500-700°C durante tiempos cortos en una atmósfera inerte (i.e. N₂) para provocar la ruptura controlada de los enlaces C-O que mantiene unidas las cadenas de este biopolímero, generando una mezcla de gases no condensables (i.e. CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, etc.), un aceite líquido (metanol, etanol, acetaldehído, benceno, alquil-bencenos, fenoles, guayacoles, etc.) y depósitos sólidos (cenizas y coque). El proceso puede llevarse a cabo mediante pirólisis térmica o catalítica utilizando sólidos ácidos tipo zeolitas, o bien sólidos básicos tipo óxidos metálicos o hidrotalcitas; la composición de las distintas fases de productos depende del tipo de catalizador, de la temperatura así como también del tipo de lignina utilizada^{121,122}.

La pirólisis de lignina alcalina catalizada por zeolitas protónicas con diferente tamaño de poro (H-BETA, H-ZSM-5 y H-USY), fue estudiada por van Bokhoven J. *et al.*, quienes determinaron que estos catalizadores con sitios ácidos mayoritariamente de tipo Brønsted juegan un papel dual al participar en la despolimerización de la lignina, pero también en la estabilización de los monómeros evitando la re-polimerización. Los mejores resultados se obtuvieron con la zeolita H-USY con un 75% en peso de la fracción líquida

conteniendo un 40% de hidrocarburos aromáticos, entre los cuales destacan tolueno, xilenos y alcoxi-fenoles¹²³. La zeolita experimenta desactivación debido al bloqueo de poros y envenenamiento de los sitios activos, los autores reportan que la actividad catalítica puede ser recuperada mediante un proceso de regeneración que consiste en la calcinación en aire para eliminar depósitos de coque y liberar los poros, combinado con un proceso de intercambio protónico para recuperar sitios activos¹²⁴.

El uso de catalizadores tipo zeolitas tiene efectos principalmente en las etapas secundarias del proceso de despolimerización ayudando además de la ruptura de los enlaces éter (β -O-4), también en la descomposición de los grupos hidroxilos, carbonilos, y metoxilos; la capacidad de eliminación de este tipo de funciones oxigenadas depende del tipo y estructura de la zeolita, siendo las zeolitas H-USY y H-BETA las más efectivas^{125,126}.

Recientemente Vinu R. *et al.*, han reportado la pirólisis de lignina catalizada por diferentes óxidos metálicos, entre ellos: TiO_2 , ZrO_2 y CeO_2 . El uso de los óxidos como catalizadores incrementa entre en un 10-18% el rendimiento a guayacoles en la fase orgánica, y disminuye en un $\leq 10\%$ el rendimiento a la fase sólida, en comparación a los rendimientos del proceso sin catalizadores; del grupo de óxidos investigados el TiO_2 sintetizado por el método sol-gel alcanzó los mejores rendimientos independientemente de la temperatura de calcinación y el área superficial específica, por lo que los autores concluyen que los rendimientos obtenidos con este catalizador pueden deberse a la capacidad del TiO_2 para promover la formación de radicales hidroxilo vía activación térmica¹²⁷.

Despolimerización de lignina mediante hidrodeshidrogenación

El proceso de despolimerización de lignina por hidrodeshidrogenación consiste en someter a la lignina a un proceso de presiones y temperaturas elevadas en presencia de H_2 —el H_2 puede suministrarse de manera externa o bien generarse "*in situ*" mediante descomposición térmica de compuestos donadores como: ácido fórmico o alcoholes^{128,129}— y un catalizador con capacidad hidrogenante, el proceso puede llevarse a cabo tanto en medio acuoso como en disolvente orgánicos. En estas condiciones los enlaces estructurales C-O de la lignina sufren rupturas mediante un mecanismo

complejo el cual involucra variadas reacciones, entre ellas: hidrogenólisis, desmetilación, desmetoxilación, este proceso comúnmente es acelerado mediante la adición de catalizadores ácidos en el sistema. Además, el proceso puede llevarse a cabo en una sola etapa o en dos etapas separadas, como productos se obtienen mayoritariamente compuestos aromáticos con bajo contenido de oxígeno y/o hidrocarburos mayoritariamente aromáticos.

La lignina puede convertirse en combustibles utilizando catalizadores típicos de hidrodesulfuración (HDS) como NiMo y CoMo soportado sobre alúmina o zeolitas a 250-450°C. Así, los C=C y los anillos aromáticos son hidrogenados, mientras que los enlaces C-O son desoxigenados en las mismas condiciones, los productos mayoritarios de este proceso incluyen: fenoles, ciclohexanos, benceno, naftaleno y fenantreno, con rendimientos a la fracción líquida del 61% con respecto a la lignina alimentada¹³⁰. Kubička D. *et al.*, han publicado la hidrodesoxigenación de lignina, en presencia de catalizadores comerciales de NiMoP/Al₂O₃, a 320-380°C y 4-7 MPa de presión de H₂. Estudiaron parámetros como temperatura y presión de hidrógeno, encontrando que la formación de productos no deseados (productos de condensación) puede suprimirse al aumentar los valores de estos parámetros. Además, evaluaron el método de activación del catalizador (obtención de la forma sulfurada), mostrando los resultados obtenidos que el catalizador es más activo si la sulfuración se realiza en una etapa previa al proceso catalítico y no *in situ*¹³¹.

Catalizadores basados en otros metales soportados (i.e. Ni, Pt, Pd y Ru) han sido utilizados para la hidrodesoxigenación de lignina, en este sentido se reporta un estudio de catalizadores basados en Pt, Pd y Ru soportados sobre carbón para la hidrodesoxigenación de lignina utilizando una mezcla etanol/agua (65 vol%) como disolvente, 250°C y 20 bares de H₂; estos catalizadores alcanzaron rendimientos a la fase orgánica superiores al 70% y como productos principales 4-etilguayacol y 4-etilfenol, en estas condiciones de reacción no se observaron diferencias significativas entre los rendimientos alcanzados por cada uno de los catalizadores¹³².

Un sistema catalítico compuesto por la combinación de Ru/Al₂O₃ con zeolita H-Y ha sido reportado para la hidrodeshidrogenación de solución acuosa de lignina (0,33 wt%) a 280°C y 40 bares de H₂. Este sistema resulta eficiente alcanzando conversiones del 93% y selectividades a cicloalcanos e hidrocarburos alifáticos (C₇-C₁₈) del 73% y 24%, respectivamente. Los sitios ácidos presentes en la zeolita muestran un efecto sinérgico con los sitios metálicos al colaborar en la ruptura selectiva de los enlaces C-O-C en los oligómeros (dímeros y trímeros), y además estos sitios ácidos promueven reacciones de alquilación permitiendo obtener una variedad de bicicloalcanos¹³³.

La hidrodeshidrogenación también puede realizarse empleando promotores o dadores de hidrógeno *"in situ"*, un catalizador de níquel (10 wt%) soportado sobre carbón presenta buena actividad en la hidrodeshidrogenación de lignina extraída de aserrín de abedul (extracción Soxhlet 12 horas con etanol/benceno 1:2 v/v), utilizando como disolventes: metanol, etanol y etilenglicol como dadores de hidrógeno. Conversión: 50% y selectividad a monómeros: 90%, en todos los casos los productos mayoritarios fueron propil-guayacol y propil-siringol. Los autores proponen que en una primera etapa la lignina es fragmentada *vía alcoholólisis* en especies con masas de 1100 *m/z* a 1600 *m/z*, y en una segunda etapa estos fragmentos son convertidos a monómeros sobre el catalizador de Ni/C¹³⁴.

Despolimerización Oxidativa

Además de los procesos de despolimerización discutidos en los párrafos anteriores también encontramos en literatura reportes de despolimerización oxidativa, los agentes oxidantes comúnmente utilizados son: cloro, dióxido de cloro, oxígeno, peróxido de hidrógeno, ozono y peroxi-ácidos, como reporta Zhang X. *et al.*¹³⁵, dependiendo del agente oxidante utilizado el proceso transcurre mediante distintos mecanismos y por lo tanto los productos obtenidos serán distintos¹³⁵. Considerando el gran número de grupos hidroxilos presentes en la lignina se obtienen como principales productos de este proceso aldehídos y ácidos carboxílicos de tipo aromático (i.e. vainillina, siringaldehído, ácido 4-hidroxibenzoico, etc.) la vainillina destaca como uno de los principales productos, actualmente se estima que de

las 20000 toneladas/año de vainillina que se producen a nivel mundial un 15% es obtenida a partir de lignina¹³⁶.

Rodriguez A. *et al.*¹³⁷⁻¹³⁹, han realizado ensayos para la producción de vainillina por oxidación de lignina en diferentes tipos de reactores, entre ellos reactores de lecho fijo utilizando intercambiadores iónicos, reactores continuos de columnas empaquetadas y reactores discontinuos en suspensión; en cada uno de sus estudios presentan en detalle los modelos matemáticos propuestos para cada proceso¹³⁷⁻¹³⁹.

Diferentes aldehídos (vainillina, siringaldehído, *p*-hidroxibenzaldehído) han sido obtenidos por oxidación de lignina en medio básico y utilizando como catalizadores perovskitas. Las perovskitas que presentaron mejores rendimientos a los aldehídos mencionados son: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ y $\text{LaSr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ ¹⁴⁰. Una perovskita tipo óxido LaCoO_3 ha sido reportada como catalizador en la oxidación básica de lignina (120°C, 20 bares de O_2 y 3 horas reacción), obteniendo aldehídos en el siguiente orden de selectividad siringaldehído>vainillina>*p*-hidroxibenzaldehído. Además, los autores presentan un análisis del mecanismo de reacción propuesto para este proceso oxidativo, el cual involucra la reacción de las moléculas de lignina con moléculas de oxígeno adsorbidas sobre las especies de cobalto. Este catalizador mostró reusabilidad durante cinco ciclos sin mostrar disminución significativa en su actividad¹⁴¹.

Los hidróxidos dobles laminares (hidrotalcitas, HT's) son otros catalizadores sólidos con potencialidades en la despolimerización oxidativa de lignina. Recientemente, Bidy M. y Beckham G. *et al.*, reportan la posibilidad de utilizar una HT de Mg/Al dopada con Ni para la despolimerización de dos tipos de ligninas en fase acuosa y a una temperatura de 275°C. Los rendimientos a monómeros fueron de entre 5-9%, este proceso alcanzo rendimientos bajos comparados con procesos oxidativos en fase homogénea; sin embargo, se presenta como una buena alternativa si consideramos la facilidad de recuperación del catalizador. Finalmente los autores destacan y discuten la actividad de los NO_3^- como iones interlaminares los cuales parecen facilitar el proceso de despolimerización¹⁴².

Otro proceso utilizado para la despolimerización oxidativa de lignina es la fotocatalisis heterogénea, este es un proceso ampliamente investigado para la destrucción de contaminantes orgánicos presentes en fase líquida y/o en fase gas, el catalizador más comúnmente utilizado es el TiO_2 debido a su disponibilidad comercial, bajo costo, elevada actividad y a su resistencia química. Varios investigadores han centrado sus estudios en el desarrollo y aplicación de esta metodología a la despolimerización de lignina para la obtención de compuestos con mayor valor añadido (i.e. vainillina, siringaldehído, etc.). En los reportes encontramos el uso de radiación ultravioleta artificial, como principales agentes oxidantes encontramos el uso de oxígeno y agua oxigenada, mientras que como fotocatalizadores la mayor parte de los reportes utilizan TiO_2 y TiO_2 dopado, pocos reportes encontramos con el uso de ZnO o CeO_2 ^{143,144}.

Todo lo mencionado en este capítulo introductorio muestra un panorama general sobre las fuentes de combustibles y productos químicos en los que se basa nuestra sociedad actual, fuentes naturales que son finitas y que tarde o temprano se agotarán, y la alternativa presentada a través del desarrollo de nuevos procesos que permitan una transición desde una economía basada en fuentes fósiles no renovables hacia fuentes renovables (i.e. solar, eólica, geotérmica, biomasa, etc.), tanto para la producción de energía y combustibles como para materias primas para la síntesis de productos químicos. Dentro de estas fuentes renovables destaca la biomasa (del tipo ligno-celulósica), ya que es la única capaz, a partir de sus residuos o bien de especies vegetales no productoras de alimentos, de producir fracciones orgánicas que servirán como materia prima para la obtención de vectores energéticos y compuestos con aplicaciones específicas en la industria química en general.

La idea de la sustitución de las fuentes fósiles por fuentes renovables (i.e. la utilización de la biomasa como fuente sostenible de combustibles y productos químicos) está enmarcada dentro los principales objetivos de la Química Verde¹⁴⁵, tema que ha atraído desde hace años el interés de la comunidad científica, de la industria y, en general, de toda la sociedad, por lo que actualmente se encuentra considerado como una de las líneas prioritarias

de investigación de cara a un desarrollo sostenible desde el punto de vista económico, ambiental y social. Cabe destacar que la utilización y transformación de fuentes renovables como la biomasa necesitan el desarrollo de procesos catalíticos eficientes con elevadas conversiones y buenas selectividades a productos, de preferencia estos procesos deben involucrar catalizadores de tipo heterogéneo y ser activos en fase acuosa^{146,147}, y generar la menor cantidad de residuos en función de la cantidad de productos (i.e. factor E)^{148,149}. Todo ello será lo que permita e impulse la integración de estas nuevas tecnologías con las ya existentes así como también la progresiva sustitución de los métodos de producción antiguos por métodos catalíticos alternativos.

Es necesario remarcar, que a pesar de las notables perspectivas para la producción de materias primas, productos químicos y combustibles a partir de la biomasa de tipo ligno-celulósica actualmente las metodologías que se emplean poseen múltiples limitaciones técnicas, por lo que será necesario continuar con la investigación y el desarrollo de nuevos procesos alternativos (i.e. procesos catalíticos, enzimáticos, o combinados) que operen con una elevada eficiencia y sean competitivos desde el punto de vista industrial.

Siguiendo esta idea, la investigación desarrollada en esta tesis doctoral consistirá en el diseño y estudio de catalizadores sólidos y procesos catalíticos para ser aplicados en la transformación de compuestos plataforma derivados de biomasa, a partir tanto de fracciones ricas en celulosa y hemi-celulosa (i.e. furfural, 2-metilfurano) como de fracciones ricas en lignina (i.e. vainillina, siringaldehído, etc.). De esta manera, pretendemos demostrar como mediante el uso de diferentes catalizadores sólidos y distintas condiciones de reacción, siempre siguiendo los principios de la Química Verde y el desarrollo sostenible, se pueden desarrollar procesos catalíticos para obtener a partir de derivados de la biomasa una serie de productos químicos con diversas aplicaciones de interés industrial.

1.7. REFERENCIAS

- (1) Matar, S.; Hatch, L. F. *Chemistry of Petrochemical Processes*, 2nd Ed.; Elsevier Inc., 2001.
- (2) Fahim, M.; Taher, A.-S.; Amal, E. *Fundamentals of Petroleum Refining*,

- 1st Ed.; Elsevier Science, 2009.
- (3) Poliakoff, M.; Licence, P. *Nature* **2007**, *450* (December), 810–812.
 - (4) Panwar, N. L.; Kaushik, S. C.; Kothari, S. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15* (3), 1513–1524.
 - (5) Shafiee, S.; Topal, E. *Energy Policy* **2009**, *37* (1), 181–189.
 - (6) Greenhouse Gas (GHG) Emissions <https://www.epa.gov/ghgemissions> (accessed Apr 20, 2017).
 - (7) Saboori, B.; Sapri, M.; bin Baba, M. *Energy* **2014**, *66*, 150–161.
 - (8) Hussain, A.; Arif, S. M.; Aslam, M. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *71* (January), 12–28.
 - (9) Huber, G. W.; Sara, I.; Corma, A. *Chem Rev.* **2006**, *2* (106), 4044–4098.
 - (10) Corma Canos, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2411–2502.
 - (11) Kopetz, H. *Nature* **2013**, *493* (7435), 29–31.
 - (12) Bisaria, V. S.; Kondo, A. *Bioprocessing of Renewable Resources to Commodity Bioproducts*, Bisaria, V. S., Kondo, A., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., 2014.
 - (13) Gupta, V. G.; Tuohy, M.; Kubicek, C. P.; Saddler, J.; Xu, F. *Bioenergy Research: Advances and Applications*, Gupta, V. G., Tuohy, M., Kubicek, C. P., Saddler, J., Xu, F., Eds.; Elsevier B.V., 2014.
 - (14) Bajpai, P. *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production*, Springer Singapore, 2016.
 - (15) Lange, J.; Solutions, S. G. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2007**, *1*, 39–48.
 - (16) Elliott, D. C. *Encyclopedia of Energy*, Elsevier Inc., 2004; pp 163–174.
 - (17) Caes, B. R.; Teixeira, R. E.; Knapp, K. G.; Raines, R. T. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3* (11), 2591–2605.
 - (18) Kircher, M. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2015**, *29*, 26–31.
 - (19) Dutta, K.; Daverey, A.; Lin, J. G. *Renew. Energy* **2014**, *69*, 114–122.
 - (20) Demirbas, A. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2007**, *33* (1), 1–18.
 - (21) Naik, S. N.; Goud, V. V.; Rout, P. K.; Dalai, A. K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14* (2), 578–597.
 - (22) Ho, D. P.; Ngo, H. H.; Guo, W. *Bioresour. Technol.* **2014**, *169*, 742–749.
 - (23) Aro, E. M. *Ambio* **2016**, *45* (1), 24–31.
 - (24) Brethauer, S.; Studer, M. H. *Chimia (Aarau)*. **2015**, *69* (10), 572–581.
 - (25) Monlau, F.; Sambusiti, C.; Ficara, E.; Aboulkas, A.; Barakat, A.; Carrère, H. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *5*, 2600–2621.
 - (26) Molino, A.; Chianese, S.; Musmarra, D. *J. Energy Chem.* **2016**, *25* (1), 10–25.
 - (27) Carpenter, D.; Westover, T. L.; Czernik, S.; Jablonski, W. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 384–406.
 - (28) Elliott, D. C.; Biller, P.; Ross, A. B.; Schmidt, A. J.; Jones, S. B. *Bioresour.*

- Technol.* **2015**, *178*, 147–156.
- (29) Ennaert, T.; Van Aelst, J.; Dijkmans, J.; De Clercq, R.; Schutyser, W.; Dusselier, M.; Verboekend, D.; Sels, B. F. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (3), 584–611.
- (30) Bhanja, P.; Bhaumik, A. *Fuel* **2016**, *185*, 432–441.
- (31) Sheldon, R. A.; Sheldon, R. *Green Chem.* **2014**, *16*, 950–963.
- (32) Gallezot, P. *Catal. Today* **2007**, *121* (1–2), 76–91.
- (33) Baus, P. *Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Desing and Theory*; Elsevier Inc., 2010.
- (34) Brown, R. C. *Thermochemical Processing of Biomass. Conversion into Fuels, Chemicals and Power*, Brown, R. C., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- (35) Saha, B.; Fan, M.; Wang, J. *Sustainable Catalytic Processes*, Saha, B., Fan, M., Wang, J., Eds.; Elsevier B.V., 2015.
- (36) Xia, Q.; Chen, Z.; Shao, Y.; Gong, X.; Wang, H.; Liu, X.; Parker, S. F.; Han, X.; Yang, S.; Wang, Y. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11162.
- (37) Cherubini, F. *Energy Convers. Manag.* **2010**, *51* (7), 1412–1421.
- (38) Xing, R.; Subrahmanyam, A. V.; Olcay, H.; Qi, W.; van Walsum, G. P.; Pendse, H.; Huber, G. W. *Green Chem.* **2010**, *12* (11), 1933–1946.
- (39) Qureshi, N.; Hodge, D. B.; Vertès, A. A. *Biorefineries. Integrated Biochemical Processes for Liquid Biofuels*, Qureshi, N., Hodge, D. B., Vertès, A. A., Eds.; Elsevier B.V, 2014.
- (40) Luo, L.; van der Voet, E.; Huppes, G. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (13), 5023–5032.
- (41) Maity, S. K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *43*, 1427–1445.
- (42) Maity, S. K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *43*, 1446–1466.
- (43) Galbe, M.; Zacchi, G. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *46*, 70–78.
- (44) Mosier, N.; Wyman, C.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y. Y.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 673–686.
- (45) Wyman, C. E.; Dale, B. E.; Elander, R. T.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. R.; Lee, Y. Y. **2005**, *96*, 1959–1966.
- (46) Wyman, C. E.; Dale, B. E.; Elander, R. T.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. R.; Lee, Y. Y. **2005**, *96*, 2026–2032.
- (47) Akhtar, N.; Gupta, K.; Goyal, D.; Goyal, A. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2016**, *35* (2), 489–511.
- (48) Oh, Y. H.; Eom, I. Y.; Joo, J. C.; Yu, J. H.; Song, B. K.; Lee, S. H.; Hong, S. H.; Park, S. J. *Korean J. Chem. Eng.* **2015**, *32* (10), 1945–1959.
- (49) Kim, J. S.; Lee, Y. Y.; Kim, T. H. *Bioresour. Technol.* **2016**, *199*, 42–48.
- (50) Viikari, L.; Vehmaanperä, J.; Koivula, A. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *46*, 13–24.
- (51) Haghghi Mood, S.; Hossein Golfeshan, A.; Tabatabaei, M.; Salehi

- Jouzani, G.; Najafi, G. H.; Gholami, M.; Ardjmand, M. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *27*, 77–93.
- (52) Singh, R.; Shukla, A.; Tiwari, S.; Srivastava, M. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *32*, 713–728.
- (53) Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43* (12), 1549–1551.
- (54) Huber, G. W. *Science* **2005**, *308* (5727), 1446–1450.
- (55) Werpy, T.; Petersen, G. *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*; 2004.
- (56) Bozell, J. J.; Holladay, J. E.; Johnson, D.; White, J. F. *Top Value-Added Chemicals from Biomass. Volume II - Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*; 2007.
- (57) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. **2007**, *107*, 2411–2502.
- (58) Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (38), 7164–7183.
- (59) Serrano-Ruiz, J. C.; Luque, R.; Sepúlveda-Escribano, A.; Sepulveda-Escribano, A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (11), 5266.
- (60) Resasco, D.; Sitthisa, S.; Faria, J.; Prasomsri, T.; Ruiz, M. P. In *Heterogeneous Catalysis in Biomass to Chemicals and Fuels*, Kubička, D., Kubičková, I., Eds.; Research Singpost, 2011.
- (61) Cai, C. M.; Zhang, T.; Kumar, R.; Wyman, C. E. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, *89* (1), 2–10.
- (62) Döbereiner, J. W. *Ann. der Pharm.* **1832**, *3* (2), 141–146.
- (63) International Furan Chemicals B.V. <http://www.furan.com> (accessed Jan 1, 2017).
- (64) Brownlee, H. J.; Miner, C. S. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40* (2), 201–204.
- (65) Zeitsch, K. J. *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*; Elsevier Science: Amsterdam, 2000.
- (66) Mamman, A. S.; Lee, J.-M.; Kim, Y.-C.; Hwang, I. T.; Park, N.-J.; Hwang, Y. K.; Chang, J.-S.; Hwang, J.-S. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2008**, *2*, 438–454.
- (67) Herzfeld, J.; Rand, D.; Matsuki, Y.; Daviso, E.; Mak-Jurkauskas, M.; Mamajanov, I. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (19), 5741–5745.
- (68) Karinen, R.; Vilonen, K.; Niemelä, M. *ChemSusChem* **2011**, *4* (8), 1002–1016.
- (69) Zhou, P.; Zhang, Z. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (11), 3694–3712.
- (70) Peleteiro, S.; Rivas, S.; Alonso, J. L.; Santos, V.; Parajó, J. C. *Bioresour. Technol.* **2016**, *202*, 181–191.
- (71) Gaurav, S. G. *Furfural: Global Markets - BBC Research*, 2016.
- (72) Hoydonckx, H. E.; Van Rhijn, W. M.; Van Rhijn, W.; De Vos, D. E.; Jacobs,

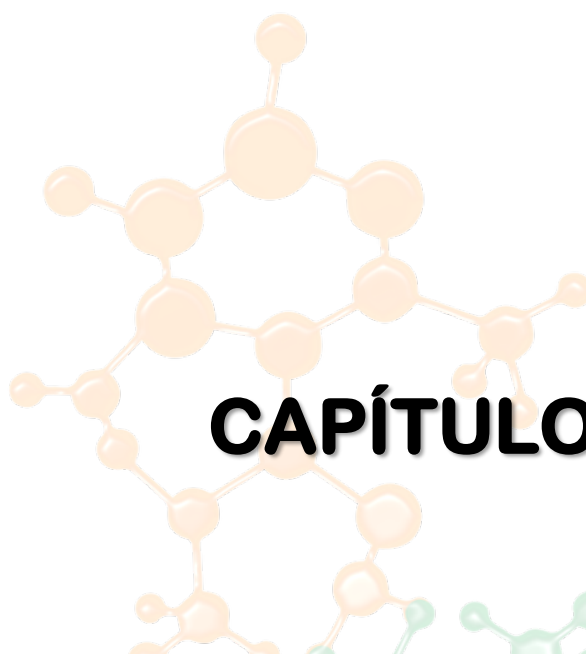
- P. A. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- (73) Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chem.* **2010**, *12* (4), 539.
- (74) Lange, J. P.; van Der Heide, E.; van Buijtenen, J.; Price, R. *ChemSusChem* **2012**, *5* (1), 150–166.
- (75) Yan, K.; Wu, G.; Lafleur, T.; Jarvis, C. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *38*, 663–676.
- (76) Mariscal, R.; Maireles-Torres, P.; Ojeda, M.; Sádaba, I.; López Granados, M. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (4), 1144–1189.
- (77) Li, X.; Jia, P.; Wang, T. *ACS Catal.* **2016**, *6* (11), 7621–7640.
- (78) Lora, J. H.; Glasser, W. G. *J. Polym. Environ.* **2002**, *10* (1), 39–48.
- (79) Stewart, D. *Ind. Crops Prod.* **2008**, *27* (2), 202–207.
- (80) Calvo-Flores, F. G.; Dobado, J. A. *ChemSusChem* **2010**, *3* (11), 1227–1235.
- (81) Doherty, W. O. S.; Mousavioun, P.; Fellows, C. M. *Ind. Crops Prod.* **2011**, *33* (2), 259–276.
- (82) Chávez-Sifontes Marvin and Domine Marcelo E. *Av. en Ciencias e Ing.* **2013**, *4* (4), 15–46.
- (83) Rinaldi, R.; Jastrzebski, R.; Clough, M. T.; Ralph, J.; Kennema, M.; Brujinincx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (29), 8164–8215.
- (84) Lu, F.; Ralph, J. In *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*, Sun, R.-C., Ed.; Elsevier, 2010; p Chapter 6 (169-198).
- (85) Hatakeyama, H.; Hatakeyama, T. In *Biopolymers: Lignin, Proteins, Bioactive Nanocomposites*, Abe, A., Dušek, K., Kobayashi, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; p Chapter 1 (1-63).
- (86) Davin, L. B.; Lewis, N. G. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2005**, *16* (4), 407–415.
- (87) Chiang, V. L. *Environ. Chem. Lett.* **2006**, *4* (3), 143–146.
- (88) Liu, C. J.; Miao, Y. C.; Zhang, K. W. *Molecules* **2011**, *16* (1), 710–727.
- (89) Gellerstedt, G.; Henriksson, G. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Naceur Belgacem, M., Gandini, A., Eds.; Elsevier, 2008; p Chapter 9 (201-224).
- (90) Bauer, S.; Sorek, H.; Mitchell, V. D.; Ibáñez, A. B.; Wemmer, D. E. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60* (33), 8203–8212.
- (91) John R. Obst and T. Kent Kirk. In *Methods in Enzymology: Biomass: Part B: Lignin, Pectin and Chitin*, Wood, W. A., Kellogg, S. T., Eds.; Academic Press, 1988; p Inc.: 3-12.
- (92) Lora, J. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Naceur Belgacem, M., Gandini, A., Eds.; Elsevier, 2008; p

Chapter 10 (225-241).

- (93) Vishtal, A.; Kraslawski, A. *BioResources* **2011**, *6* (3), 3547–3568.
- (94) Azadi, P.; Inderwildi, O. R.; Farnood, R.; King, D. A. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *21*, 506–523.
- (95) Gandini, A.; Belgacem, M. N. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Naceur Belgacem, M., Gandini, A., Eds.; Elsevier, 2008; p Chapter 11 (243-271).
- (96) Carrot Suhas, P. J. .; Ribero Carrott, M. M. L. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98* (12), 2301–2312.
- (97) Li, C.; Zhao, X.; Wang, A.; Huber, G. W.; Zhang, T. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (21), 11559–11624.
- (98) Pandey, M. P.; Kim, C. S. *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34* (1), 29–41.
- (99) Pineda, A.; Lee, A. F. *Appl. Petrochemical Res.* **2016**, *6* (3), 1–14.
- (100) Kozliak, E. I.; Kubátová, A.; Artemyeva, A. A.; Nagel, E.; Zhang, C.; Rajappagowda, R. B.; Smirnova, A. L. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (10), 5106–5122.
- (101) Yuan, Z.; Cheng, S.; Leitch, M.; Xu, C. (Charles). *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (23), 9308–9313.
- (102) Toledano, A.; Serrano, L.; Labidi, J. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2012**, *87* (11), 1593–1599.
- (103) Nenkova, S.; Vasileva, T.; Stanulov, K. *Chem. Nat. Compd.* **2008**, *44* (2), 182–185.
- (104) Roberts, V. M.; Stein, V.; Reiner, T.; Lemonidou, A.; Li, X.; Lercher, J. A. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (21), 5939–5948.
- (105) Okuda, K.; Umetsu, M.; Takami, S.; Adschiri, T. *Fuel Process. Technol.* **2004**, *85* (8–10), 803–813.
- (106) Toledano, A.; Serrano, L.; Labidi, J. *Fuel* **2014**, *116*, 617–624.
- (107) Fang, Z.; Sato, T.; Smith Jr., R. L.; Inomata, H.; Arai, K.; Kozinski, J. A.; Smith, R. L.; Inomata, H.; Arai, K.; Kozinski, J. A. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99* (9), 3424–3430.
- (108) Toledano, A.; Serrano, L.; Labidi, J. *Chem. Eng. J.* **2012**, *193–194*, 396–403.
- (109) Karagöz, S.; Bhaskar, T.; Muto, A.; Sakata, Y. *Fuel* **2004**, *83* (17–18), 2293–2299.
- (110) Imai, T.; Yokoyama, T.; Matsumoto, Y. *J. Wood Sci.* **2011**, *57* (3), 219–225.
- (111) Imai, T.; Yokoyama, T.; Matsumoto, Y. *J. Wood Chem. Technol.* **2012**, *32* (2), 165–174.
- (112) Sturgeon, M. R.; Kim, S.; Lawrence, K.; Paton, R. S.; Chmely, S. C.; Nimlos, M.; Foust, T. D.; Beckham, G. T. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2* (3), 472–485.

- (113) Hepditch, M. M.; Thring, R. W. *Can. J. Chem. Eng.* **2000**, *78* (February), 226–231.
- (114) Deepa, A. K.; Dhepe, P. L. *RSC Adv.* **2014**, *4* (25), 12625–12629.
- (115) Deepa, A. K.; Dhepe, P. L. *ACS Catal.* **2015**, *5* (1), 365–379.
- (116) Kleinert, M.; Barth, T. *Energy & Fuels* **2008**, *22* (2), 1371–1379.
- (117) Kleinert, M.; Gasson, J. R.; Barth, T. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *85* (1–2), 108–117.
- (118) Gasson, J. R.; Forchheim, D.; Sutter, T.; Hornung, U.; Kruse, A.; Barth, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (32), 10595–10606.
- (119) Forchheim, D.; Gasson, J. R.; Hornung, U.; Kruse, A.; Barth, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (46), 15053–15063.
- (120) Gosselink, R. J. A.; Teunissen, W.; van Dam, J. E. G.; de Jong, E.; Gellerstedt, G.; Scott, E. L.; Sanders, J. P. M. *Bioresour. Technol.* **2012**, *106*, 173–177.
- (121) Pandey, M. P.; Kim, C. S. *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34* (1), 29–41.
- (122) Mu, W.; Ben, H.; Ragauskas, A.; Deng, Y. *BioEnergy Res.* **2013**, *6* (4), 1183–1204.
- (123) Ma, Z.; Troussard, E.; Van Bokhoven, J. A. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *423–424*, 130–136.
- (124) Ma, Z.; van Bokhoven, J. A. *ChemCatChem* **2012**, *4* (12), 2036–2044.
- (125) Ben, H.; Ragauskas, A. J. *Energy & Fuels* **2011**, *25* (10), 4662–4668.
- (126) Ben, H.; Ragauskas, A. J. *RSC Adv.* **2012**, *2* (33), 12892–12898.
- (127) Nair, V.; Vinu, R. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *119*, 31–39.
- (128) Yu, J. L.; Savage, P. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37* (1), 2–10.
- (129) Gilkey, M. J.; Xu, B. *ACS Catal.* **2016**, *6* (3), 1420–1436.
- (130) Oasmaa, A.; Johansson, A. *Energy and Fuels* **1993**, *7* (8), 426–429.
- (131) Horáček, J.; Homola, F.; Kubičková, I.; Kubička, D. *Catal. Today* **2012**, *179* (1), 191–198.
- (132) Ye, Y.; Zhang, Y.; Fan, J.; Chang, J. *Bioresour. Technol.* **2012**, *118*, 648–651.
- (133) Wang, H.; Ruan, H.; Pei, H.; Wang, H.; Chen, X.; Tucker, M. P.; Cort, J. R.; Yang, B. *Green Chem.* **2015**, *17* (12), 5131–5135.
- (134) Song, Q.; Wang, F.; Cai, J.; Wang, Y.; Zhang, J.; Yu, W.; Xu, J. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (3), 994–1007.
- (135) Ma, R.; Xu, Y.; Zhang, X. *ChemSusChem* **2015**, *8* (1), 24–51.
- (136) Fache, M.; Boutevin, B.; Caillol, S. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (1), 35–46.
- (137) Zabkova, M.; Borges da Silva, E. A.; Rodrigues, A. E. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *55* (1), 56–68.
- (138) Araújo, J. D. P.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. *Catal. Today* **2009**, *147* (SUPPL.), 330–335.

- (139) Araújo, J. D. P.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. *Chem. Eng. Res. Des.* **2010**, *88* (8), 1024–1032.
- (140) Wang, B.; Long, Z. *Appl. Mech. Mater.* **2011**, *80–81*, 350–354.
- (141) Deng, H.; Lin, L.; Sun, Y.; Pang, C.; Zhuang, J.; Ouyang, P.; Li, J.; Liu, S. *Energy & Fuels* **2009**, *23* (1), 19–24.
- (142) Kruger, J. S.; Cleveland, N. S.; Zhang, S.; Katahira, R.; Black, B. A.; Chupka, G. M.; Lammens, T.; Hamilton, P. G.; Bidy, M. J.; Beckham, G. T. *ACS Catal.* **2016**, *6* (2), 1316–1328.
- (143) Awungacha Lekelefac, C.; Busse, N.; Herrenbauer, M.; Czermak, P. *International Journal of Photoenergy*. 2015.
- (144) Li, S.-H.; Liu, S.; Colmenares, J. C.; Xu, Y.-J. *Green Chem.* **2016**, *18* (3), 594–607.
- (145) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press, 2000.
- (146) Hara, M.; Nakajima, K.; Kamata, K. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16* (3), 34903.
- (147) Wu, K.; Wu, Y.; Chen, Y.; Chen, H.; Wang, J.; Yang, M. *ChemSusChem* **2016**, *9* (12), 1355–1385.
- (148) Sheldon, R. A. *Catal. Today* **2011**, *167* (1), 3–13.
- (149) Sheldon, R. A. *Chem Soc Rev* **2012**, *41* (4), 1437–1451.



CAPÍTULO 02



Objetivos

La biomasa particularmente de tipo ligno-celulósica proveniente de residuos agrícolas y forestales, que no compite con el uso de la tierra para otros cultivos o para la producción de alimentos, se presenta como una alternativa para la producción de combustibles y de productos químicos; reduciendo así, nuestra dependencia de los combustibles fósiles y de sus derivados obtenidos mediante procesos de la industria petroquímica. Actualmente los procesos para la transformación de materias primas renovables (i.e. biomasa vegetal) para la obtención de hidrocarburos y otros productos químicos resultan, en general, más costosos que los procesos convencionales, haciendo que los procesos de transformación de la biomasa y los bio-productos obtenidos no sean competitivos frente a sus análogos derivados del petróleo.

Por ello pensamos que un importante desafío para los químicos es intentar desarrollar nuevas rutas catalíticas para convertir la biomasa y sus derivados en combustibles y productos químicos a través de procesos sostenibles y económicamente viables. El uso de catalizadores heterogéneos y particularmente su aplicación en reacciones consecutivas o en cascada – procesos en “*one pot*”–, puede conducir a la obtención eficiente de productos químicos, disminuyendo los costes operativos y minimizando las posteriores etapas de separación.

En este sentido, el objetivo principal o general de esta tesis doctoral consiste en desarrollar catalizadores y procesos catalíticos que permitan llevar a cabo distintas transformaciones de derivados de biomasa —tanto de aquellos compuestos derivados de fracciones ricas en celulosa y hemi-celulosa como de aquellos derivados de fracciones ricas en lignina— en productos químicos de interés industrial.

La consecución de este objetivo primario se encuentra estrechamente relacionado con el desarrollo de distintos objetivos secundarios o específicos, a saber:

- **Para compuestos derivados de fracciones de biomasa rica en celulosa y hemi-celulosa:**

Estudio de un proceso catalítico selectivo para la hidrogenación de furfural a alcohol tetrahidro-furfurílico —derivado bio-degradable con aplicaciones industriales— en una sola etapa.

Estudio de un proceso catalítico que implique etapas en cascada (i.e. hidrogenación/eterificación) para la transformación de furfural a éteres y tetrahidro-furfuril éteres de alto valor añadido.

Estudio de la transformación catalítica de derivados de furfural (i.e. 2-metilfurano) a productos químicos y/o combustibles mediante un proceso de hidrólisis/condensación en una sola etapa.

- **Para compuestos derivados de fracciones de biomasa rica en lignina:**

Estudio de un proceso catalítico para la conversión de mezclas acuosas de compuestos aromáticos oxigenados derivados de lignina (i.e. guayacol, vainillina, aceto-siringona) en mezclas de hidrocarburos mediante reacciones de hidrogenación/hidrodesoxigenación.

Por supuesto, un objetivo transversal implicado en cada una de las etapas de esta tesis doctoral será el diseño, estudio y caracterización de una variedad de materiales sólidos de tipo nano-estructurado y multi-funcionales que permitan realizar reacciones catalíticas consecutivas o en cascada en el mismo sistema reactivo, disminuyendo así las etapas del proceso y aumentando la eficiencia del mismo.



CAPÍTULO 03



Procedimientos Experimentales



3.1. MATERIALES

3.1.1. Reactivos y Catalizadores Comerciales

Para el desarrollo de la presente tesis fueron utilizados compuestos químicos de grado reactivo con porcentajes de pureza entre 97-99% del proveedor Sigma-Aldrich. Todos los reactivos fueron utilizados directamente del frasco sin purificaciones previas.

Tabla 3.1 Diferentes reactivos orgánicos utilizados durante el desarrollo de la presente tesis.

No	Reactivo	No	Reactivo
1	Furfural	24	Ciclopentanona
2	5-hidroximetilfurfural	25	1,4-butanodiol
3	2-metilfurano	26	1,2-pentanodiol
4	2-metiltetrahydro-furano	27	1,5-pentanodiol
5	Furano	28	Guayacol
6	Tetrahydro-furano	29	Vainillina
7	Alcohol furfurílico	30	Acetovainillona
8	Alcohol Tetrahydro-furfurílico	31	Siringaldehído
9	Metanol	32	Acetosiringona
10	Etanol	33	4-metil-guayacol
11	2-propanol	34	4-etilguayacol
12	1-butanol	35	Siringol
13	2-butanol	36	1,2,3-trimetoxibenceno
14	2-metil-1-propanol	37	<i>o</i> -, <i>m</i> - y <i>p</i> -hidroxifenol
15	2-metil-2-propanol	38	<i>o</i> -, <i>m</i> - y <i>p</i> -cresol
16	1-pentanol	39	Fenol
17	1-hexanol	40	Anisol
18	1-heptanol	41	Tolueno
19	1-octanol	42	<i>o</i> -, <i>m</i> - y <i>p</i> -xileno
20	Ciclopentanol	43	<i>n</i> -Hexano
21	Ciclohexanol	44	Ciclohexano
22	4-metil-ciclohexanol	45	4-metil-ciclohexano
23	Butanal	46	Clorobenceno

Tabla 3.2 Diferentes reactivos inorgánicos utilizados durante el desarrollo de la presente tesis.

No	Reactivo	No	Reactivo
1	Ácido clorhídrico	10	Nitrato amónico de cerio (IV)
2	Ácido sulfúrico	11	Nitrato de magnesio hexa-hidratado
3	Ácido nítrico	12	Oxicloruro de titanio (IV)
4	Ácido fluorhídrico	13	Silicato de sodio nona-hidratado
5	Hidróxido de sodio	14	Nitrato de amonio
6	Hidróxido de amonio	15	Cloruro de tetra-amino paladio (II) hidratado
7	Oxicloruro de zirconio (IV) octa-hidratado	16	Cloruro de tetra-amino platino (II) hidratado
8	Oxinitrato de zirconio (IV) hidratado	17	Cloruro de rutenio (III) hidratado
9	Nitrato de aluminio nona-hidratado	18	Cloruro de hexa-amino rutenio (III) hidratado

Para el desarrollo de la presente tesis se utilizaron distintos catalizadores sólidos comerciales, entre ellos: resinas poliméricas, zeolitas y óxidos metálicos. A continuación presentamos una serie de tablas con el detalle de cada tipo de catalizadores utilizados.

Se utilizaron tres tipos de resinas poliméricas de intercambio iónico de tipo protónico, a saber: Amberlyst[®], Nafion[®] y Dowex[®]. Todas las resinas fueron utilizadas según han sido suministradas por el proveedor sin ningún tipo de tratamiento previo. Los detalles y capacidad de intercambio protónico para cada una de ellas son presentados en la siguiente tabla.

Tabla 3.3 Diferentes resinas poliméricas de intercambio iónico —tipo protónicas— utilizadas durante el desarrollo de la presente tesis.

No	Resina	Forma Iónica	Proveedor	Capacidad de intercambio (meq·mL ⁻¹)*
1	Amberlyst [®] 15	H ⁺	Sigma-Aldrich	1,7 (1,8)
3	Dowex [®] 50WX8-200	H ⁺	Sigma-Aldrich	1,7 (1,4)
4	Dowex [®] 50WX4-100	H ⁺	Sigma-Aldrich	1,1 (0,9)
5	Dowex [®] 50WX2-100	H ⁺	Sigma-Aldrich	0,6 (0,5)
6	Dowex [®] 50WX2-200	H ⁺	Sigma-Aldrich	0,6 (0,6)

* valor teórico reportado por el fabricante (valor medido experimentalmente)

A parte de las resinas se utilizaron otros catalizadores ácidos, entre ellos: dos tipos de zeolitas comerciales en su forma protónica (H-USY y H-ZSM-5). Antes de ser utilizadas en los experimentos catalíticos las zeolitas fueron tratadas en flujo de aire a 250°C durante un periodo de 3 horas para eliminar humedad y otros contaminantes adsorbidos. Los detalles y datos de composición química para cada una de ellas son presentados en la siguiente tabla.

Tabla 3.4 Diversas zeolitas protónicas utilizadas durante el desarrollo de la presente tesis.

No	Zeolita	Código	Forma Iónica	Proveedor	Relac. Molar Si/Al*
1		CBV 400	H ⁺	Zeolyst International	2,5
2	H-Y	CBV 720	H ⁺	Zeolyst International	15
3		CBV 760	H ⁺	Zeolyst International	30
4	H-ZSM-5	CBV 3024E	H ⁺	Zeolyst International	15

* valor teórico reportado por el fabricante.

Además, como soportes para la síntesis de catalizadores basados en metales soportados (i.e. Pt, Ru y Pd) para el desarrollo de este trabajo fueron utilizados una serie de óxidos metálicos comerciales cuyas principales propiedades y características se detallan en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Diferentes óxidos metálicos utilizados como soportes para la preparación de catalizadores durante el desarrollo de la presente tesis.

No	Óxido Metálico	Proveedor	Área Sup. BET (m ² g ⁻¹)*	Vol. total de poro (cm ³ g ⁻¹)*
1	Al ₂ O ₃ Nanopowder	Sigma-Aldrich	134	0,43
2	TiO ₂ NanoActive	CHEMPURE	232	0,35
3	SiO ₂ Nanopowder	Sigma-Aldrich	508	0,96
4	ZrO ₂ Monoclinico	CHEMPURE	98	0,26
5	ZrO ₂ Tetragonal	CHEMPURE	138	0,20
6	CeO ₂ Nanopowder	Sigma-Aldrich	22	0,15
7	MgO NanoPowder	CHEMPURE	104	0,22
8	ZnO NanoActive	CHEMPURE	47	0,28

* valores medidos experimentalmente mediante isothermas de adsorción de N₂ y calculados utilizando el método BET y método de punto único, respectivamente.

Previo a la incorporación del metal los óxidos fueron calcinados en flujo de aire a 250°C durante un periodo de 3 horas para eliminar humedad y otros contaminantes adsorbidos.

Tabla 3.6 Propiedades físico-químicas de los catalizadores industriales del tipo hidro-desulfuración (HDS) utilizados durante el desarrollo de la presente tesis.

No	Óxido Metálico	Pre-trat.*	Ni o Co** (% en peso)	Mo** (% en peso)	Área Sup BET (m ² ·g ⁻¹)***	Vol. total de poro (cm ³ ·g ⁻¹)***
1	NiMo/Al ₂ O ₃	H ₂	3,6	15,4	192	0,43
2	CoMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	H ₂	3,0	10,4	266	0,56
3	S-NiMo/Al ₂ O ₃	H ₂ S	3,4	16,4	190	0,41
4	S-CoMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	H ₂ S	2,7	11,6	265	0,56

* métodos de pre-tratamiento: reducción (H₂) o sulfuración (H₂S), ** valores medido mediante ICP, *** valores medidos experimentalmente mediante isothermas de adsorción de N₂ y calculados utilizando el método BET y método de punto único, respectivamente.

Proceso de reducción: Cada uno de los catalizadores (0,50 g) fueron activados mediante un proceso de reducción en flujo de hidrógeno (100 mL·min⁻¹) durante 4 horas a 400°C, velocidad de calentamiento: 3 °C·min⁻¹ y enfriamiento en flujo de nitrógeno (25 mL·min⁻¹).

Proceso de sulfuración: Cada uno de los catalizadores (1,0 g) fueron activados mediante un proceso de sulfuración en un reactor de lecho fijo utilizando una mezcla H₂S/H₂ (10% en volumen) a una velocidad de flujo de 100 mL·min⁻¹ durante 4 horas a 400°C, velocidad de calentamiento: 10°C·min⁻¹ y enfriamiento en flujo de la mezcla H₂S/H₂ (10% en vol.).

3.2. SÍNTESIS DE SOPORTES TIPO ÓXIDO METÁLICO

3.2.1. Síntesis de Óxido de Zirconio (mezcla de fases: monoclinica y tetragonal)

Una cantidad específica de ZrO₂ mezcla de fases fue sintetizada mediante el método de precipitación por sol-gel adaptado^{1,2}, se utilizó como precursor oxocloruro de zirconio (IV) octahidratado (ZrOCl₂·8H₂O) y una disolución de hidróxido de amonio 25% vol (NH₄OH) como agente precipitante, todos los químicos utilizados fueron de grado reactivo y se

utilizaron directamente del frasco del proveedor sin purificación previa. Una masa de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ fue disuelta en agua destilada luego lentamente se adicionó la disolución de NH_4OH ($0,50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) manteniendo agitación constante (300-500 rpm) hasta ajustar el pH a un valor entre 8-9, después la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora; finalmente la mezcla se dejó envejecer durante 12 horas a una temperatura entre $80-90^\circ\text{C}$. Después el sólido se filtró y lavó con agua hasta ajustar el pH aproximadamente a un valor de 7, luego el sólido se dejó secar en estufa a 100°C durante 12 horas, finalmente el sólido fue calcinado en atmósfera de aire a 550°C durante 5 horas (rampa de calentamiento: $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

3.2.2. Síntesis de Óxidos Mixtos basados en Óxido de Zirconio

Mediante el método de co-precipitación fueron preparadas una serie de muestras para cada uno de los óxidos mixtos basados en óxido de zirconio (i.e. $ZrO_2-Al_2O_3$ ^{3,4}, ZrO_2-TiO_2 ^{5,6}, ZrO_2-SiO_2 ^{7,8}, ZrO_2-CeO_2 ^{9,10} y ZrO_2-MgO ^{11,12}) a distintas relaciones molares entre los metales (i.e. Zr/M: Al, Ti, Si, Ce o Mg: 2/1: 1/1 y 1/2), utilizando como precursores: oxiclورو de zirconio (IV) octahidratado [$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$], nitrato de aluminio nonahidratado [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$], disolución ácida de oxiclورو de titanio (IV) [$TiOCl_2 \cdot xHCl$], silicato de sodio nonahidratado [$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$], nitrato amónico de cerio (IV) [$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$] o nitrato de magnesio hexahidratado [$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], respectivamente; como agente precipitante se utilizaron disoluciones acuosas de hidróxido de amonio [$NH_4OH=25\% \text{ vol}$], disolución saturada de nitrato de amonio [NH_4NO_3] o disolución de hidróxido de sodio [$NaOH=0,5 \text{ M}$] según el caso, todos los químicos utilizados fueron de grado reactivo y se utilizaron directamente del frasco del proveedor sin purificación previa.

Como procedimiento general una masa del precursor de zirconio y una masa correspondiente al precursor del otro óxido fueron disueltas por separado en un volumen específico de agua destilada, luego ambas disoluciones se mezclaron hasta homogenizar los componentes —excepto para la síntesis del óxido mixto ZrO_2-SiO_2 en cuyo caso para ambas disoluciones los geles se precipitaron por separado utilizando distintos agentes precipitantes, posteriormente se mezclaron hasta homogenizar ambos geles—, a la mezcla de ambas disoluciones luego se adicionó la

disolución de agente precipitante a una velocidad de $0,50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (i.e. $\text{NH}_4\text{OH} = 25\% \text{ vol}$ o $\text{NaOH}=0,50 \text{ M}$) manteniendo agitación constante (500 rpm) hasta ajustar el pH a un valor entre 8-10, después la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora; luego la mezcla se dejó envejecer durante 12 horas a una temperatura entre $80\text{-}90^\circ\text{C}$. Después del envejecimiento el sólido se filtró y lavó con agua hasta ajustar el pH aproximadamente a un valor de 7, luego el sólido se dejó secar en estufa a 100°C durante 12 horas, finalmente el sólido fue calcinado en atmósfera de aire a 550°C durante 5 horas (rampa de calentamiento: $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

3.3. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

3.3.1. Síntesis de Catalizadores de Platino soportado (Impregnación a volumen de poro)

Teniendo en cuenta reportes previos^{13,14}, los catalizadores fueron preparados mediante la impregnación de los distintos soportes (i.e. óxidos simples: SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 , ZnO y MgO o óxidos mixtos: $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$) mediante la técnica de volumen de poro a partir de una disolución acuosa de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ conteniendo una cantidad calculada de metal para obtener una cantidad nominal de 2% en peso sobre cada uno de los soportes (1 g) previamente calcinados durante 3 horas en flujo de aire a 250°C para limpiar la superficie del sólido. Después, el sólido se secó en estufa a 100°C durante 12 horas y luego fue calcinado en aire a 400°C durante 4 horas. Previo uso en la reacción (i.e. hidrogenación o hidrodeshidrogenación) el catalizador fue activado mediante proceso de reducción en flujo de hidrógeno ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) durante 4 horas a 400°C y enfriamiento en flujo de nitrógeno ($25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

3.3.2. Síntesis de Catalizadores de Rutenio soportado (Método deposición-precipitación)

Esta serie de catalizadores fueron preparados mediante un método adaptado de referencias¹⁵⁻¹⁹, utilizando una disolución acuosa de $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ conteniendo una cantidad calculada de metal para obtener un 2% en peso teórico en 1 g del sólido. Dicha solución fue agitada (30 min) junto con una cantidad adecuada de soporte (i.e. óxidos metálicos simples: SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 ,

CeO₂, TiO₂, ZnO y MgO u óxidos metálicos mixtos: ZrO₂-Al₂O₃, ZrO₂-TiO₂, ZrO₂-SiO₂, ZrO₂-CeO₂ y ZrO₂-MgO) previamente tratado en flujo de aire a 250°C durante 3 horas para eliminar la humedad y otros contaminantes de la superficie. Luego se adicionó hidróxido de sodio 0,5 M hasta ajustar el pH entre 8-9 y posteriormente se agitó (1000 rpm) durante 12 horas a temperatura ambiente. Después el sólido fue filtrado y lavado hasta obtener un pH_≈7 para así eliminar los posibles restos de iones cloruro. El sólido fue secado en estufa a 100°C durante 12 horas. Antes de ser utilizado en el experimento catalítico, el catalizador fue activado mediante un proceso de reducción en flujo de hidrógeno (100 mL.min⁻¹) durante 4 horas a 250°C y enfriamiento en flujo de nitrógeno (25 mL.min⁻¹).

3.3.3. Síntesis de Catalizadores de Rutenio soportado (Impregnación a volumen de poro)

Los catalizadores fueron preparados mediante impregnación a volumen de poro o volumen incipiente de los distintos óxidos (i.e. óxidos metálicos simples: SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, TiO₂, ZnO y MgO u óxidos metálicos mixtos: ZrO₂-Al₂O₃, ZrO₂-TiO₂, ZrO₂-SiO₂, ZrO₂-CeO₂ y ZrO₂-MgO) basado en reportes previos²⁰⁻²², una disolución acuosa de Ru(NH₃)₆Cl₂ conteniendo una cantidad calculada de metal para obtener un 2% en peso teórico en 1 g del sólido. Cada uno de los soportes fue previamente tratado en flujo de aire a 250°C durante un periodo de 3 horas para eliminar la humedad y otros contaminantes adsorbidos. Después, el sólido se secó en estufa a 100°C durante 12 horas y finalmente fue calcinado en aire a 400°C durante 3 horas. Antes de ser utilizado en el experimento catalítico, el catalizador fue activado mediante un proceso de reducción en flujo de hidrógeno (100 mL.min⁻¹) durante 4 horas a 250°C y enfriamiento en flujo de nitrógeno (25 mL.min⁻¹).

3.3.4. Síntesis de Catalizadores de Paladio soportado (Impregnación a volumen de poro)

Tomando como base reportes previos^{13,23}, hemos sintetizado esta serie de catalizadores mediante impregnación a volumen de poro de los distintos óxidos (i.e. óxidos simples: SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, TiO₂, ZnO y MgO o óxidos mixtos: ZrO₂-Al₂O₃, ZrO₂-TiO₂, ZrO₂-SiO₂, ZrO₂-CeO₂ y ZrO₂-MgO) a partir de

una disolución acuosa de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ conteniendo una cantidad calculada de metal para obtener un porcentaje de 2 en peso sobre cada uno de los soportes (1 g) previamente calcinados durante 3 horas en flujo de aire a 250°C para limpiar la superficie de la humedad y otros contaminantes. Después, el sólido se secó en estufa a 100°C durante 12 horas y luego fue calcinado en aire a 400°C durante 4 horas. Previo uso en la reacción de hidrogenación o hidrodeshidrogenación el catalizador fue activado mediante un proceso de reducción en flujo de hidrógeno ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) durante 4 horas a 400°C y enfriamiento en flujo de nitrógeno ($25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

3.3.5. Síntesis de Zeolitas Beta (H-BETA)

Las zeolitas Al-Beta con distintas relaciones Si/Al (i.e. 20, 80, 100, 200) fueron sintetizadas en el ITQ siguiendo la metodología descrita en bibliografía²⁴⁻²⁶ mediante síntesis hidrotermal en autoclaves de acero inoxidable con interior recubierto de Teflón a 140°C y bajo rotación (60 rpm), hidrolizando tetra-etilortosilicato (TEOS) en una solución acuosa al 35% de hidróxido de tetra-etilamonio (TEAOH). Seguidamente, se agregó una solución de Al metálico disuelto en TEOH acuoso y la mezcla se dejó agitando hasta completar la evaporación del etanol formado por la hidrólisis del TEOS. A continuación, se añadió HF (Sol. al 48% en agua) y, opcionalmente, semillas de zeolita Beta desaluminizada. Después del tiempo de cristalización requerido, los autoclaves se enfriaron y los sólidos obtenidos se filtraron y se lavaron exhaustivamente con agua destilada. Finalmente, el material resultante se secó a 100°C y se calcinó a 580°C para su posterior análisis y uso. Las relaciones Si/Al obtenidas se determinaron por análisis químico.²⁴⁻²⁶

3.3.6. Síntesis de Zeolita Mordenita (H-MOR)

La zeolita Al-Mordenita relación Si/Al=10 fue preparada en el ITQ mediante síntesis hidrotermal siguiendo un procedimiento experimental adecuado según ha sido descrito en la bibliografía^{27,28}, para un procedimiento general el dióxido de silicio (microsil II) fue suspendido en agua mediante agitación, luego a esta suspensión se le añadió manteniendo agitación constante una mezcla de hidróxido de sodio y aluminato sódico disueltos en agua. Finalmente, manteniendo agitación vigorosa se añadió el bromuro de

tetra-etilamonio disuelto en agua al gel de alumino-silicato formado en la etapa anterior durante un tiempo de 30 minutos. El gel homogéneo formado (pH = 12,5) fue transferido a una autoclave de acero inoxidable (500 mL), el autoclave fue cerrado y colocado dentro de un horno a 140°C durante cuatro días, tiempo al final del cual el autoclave se extrajo del horno y fue enfriado, después el sólido blanco fue filtrado y lavado con agua, luego se dejó secar a 120°C durante 6 horas^{27,28}.

3.4. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

3.4.1. *Análisis de Difracción de Rayos X (XRD, X-Ray Diffraction)*²⁹

La técnica de difracción de rayos X se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido sobre el cual se incide con un haz monocromático de rayos X con un ángulo variable. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10 Å hasta 100 Å, siendo éste del orden de magnitud del espaciado interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas, lo que provoca fenómenos de dispersión. La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina en la muestra. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la radiación se relaciona con el espaciado interplanar de la periodicidad cristalina de acuerdo a la ecuación de Bragg (1912):

$$2d * \text{sen } \theta = n\lambda \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde n es un número entero ($n = 1, 2, 3, \dots$), d es el espaciado interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller (h, k, l), finalmente λ y θ son la longitud de onda y el ángulo de incidencia del haz de rayos X, respectivamente.

El análisis de difracción de rayos X consiste en hacer incidir sobre la muestra a caracterizar un haz de rayos X variando el ángulo de incidencia, para recoger posteriormente la intensidad de los rayos reflejados. De esta manera, se obtiene un difractograma o patrón de rayos X para la muestra, el cual permite identificar y elucidar la estructura del material, pues cada estructura o fase cristalina de un material presenta un difractograma característico.

La difracción de rayos X puede proporcionar también el tamaño de partícula (D) mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer:

$$D = K\lambda / B \cos \theta_B \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde K es una constante, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, B es la anchura del pico a la semi-altura del pico y θ_B es el ángulo en el que aparece el pico.

En nuestro caso, trabajamos con difracción de rayos X para muestras sólidas en polvo. Las muestras se dispusieron en una cápsula metálica y las medidas fueron realizadas en geometría de Bragg-Bretano empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'celerator. Se usó radiación de rayos X de Cu $K\alpha$ ($\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0,5$), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro fue de 200 mm. La medida se realizó a 298 K rotando la muestra durante la misma a 0,5 revoluciones por segundo, y con un tiempo de medida de 35 segundos por paso. En el caso del programa "General", se utilizó una rendija variable con un área de muestra irradiada de 2,5 mm, y el rango de medida fue de $2,0^\circ$ a $90,0^\circ$ (2θ), con un paso de $0,040^\circ$ (2θ). En el caso del programa "Zeolita" se usó una rendija variable con un área de muestra irradiada de 5 mm, un rango de medida de $2,0^\circ$ a $40,0^\circ$ (2θ), y un paso de $0,020^\circ$ (2θ).

3.4.2. Espectroscopia de Emisión Atómica - Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP, Inductively Coupled Plasma)^{30,31}

El objetivo de la técnica ICP es conseguir la emisión característica de los metales en su longitud de onda específica de manera que pueda ser medida. Los componentes típicos de un ICP son: un sistema de introducción de muestra o nebulizador, una llama del ICP, un generador de alta frecuencia, un sistema de transferencia óptica y la interfaz informática.

Las muestras son introducidas a través de un nebulizador que aspira la muestra con un flujo de argón a alta velocidad formando una fina neblina. El aerosol entonces pasa a una cámara de spray donde las gotas de mayor tamaño son eliminadas; normalmente sólo el 2% de la neblina original pasa a través de la cámara de spray. Este proceso es necesario para producir gotas

suficientemente pequeñas para ser vaporizadas en la llama del plasma. Una vez que la muestra pasa el nebulizador es parcialmente desolvatada, y el aerosol se mueve hacia el cuerpo de la llama y se mezcla con más argón. La espiral de acoplamiento es usada para transmitir la radiofrecuencia necesaria para calentar el argón produciendo un plasma de argón. El plasma elimina cualquier disolvente remanente, y causa la atomización/ionización, después el aerosol se desplaza al fondo del cuerpo de la llama.

La luz emitida por los átomos de un elemento en un ICP debe ser convertida en una señal eléctrica que pueda ser medida cuantitativamente. Además, el sistema lleva acoplado un sistema monocromador para medir la intensidad de la luz que ha sido incrementada mediante tubos fotomultiplicadores a las longitudes de onda específicas de cada uno de los elementos. La luz emitida por los átomos o iones en el ICP es comparada con patrones de disoluciones a concentraciones conocidas de los elementos para obtener el valor de la concentración elemental en la muestra.

La composición global de los sólidos se determinó mediante ICP-OES en un equipo Varian 715-ES. En la mayor parte de los casos la digestión de los catalizadores sólidos (30-50 mg) se realizó en 5 mL de una mezcla de HF:HNO₃:HCl (proporción volumétrica 1:1:3) y posterior dilución a 50 mL con H₂O.

3.4.3. *Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF, X-Ray Fluorescence)*³²

La espectrometría de fluorescencia (también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra para el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U).

Consiste en el bombardeo de un átomo con una radiación de energía muy elevada (0,1-1000 keV), que es capaz de arrancar electrones de las capas más internas de la corteza. El hueco creado se rellena por electrones de las capas externas. La energía asociada a estos últimos saltos se emite en forma de radiación, con una frecuencia característica para cada átomo. A este fenómeno se le denomina fluorescencia. Los espectrofotómetros de

fluorescencia de rayos X constan de una fuente de radiación, un porta-muestras, un sistema óptico y un detector, que suele ser un contador de centelleo o semiconductores, basados en el efecto fotoeléctrico. La intensidad de la radiación se puede relacionar con la concentración de un elemento en la muestra.

Las medidas se llevaron a cabo en un equipo MiniPal 4 PANanalytical, para el método de análisis (20 segundos) aproximadamente 100 mg de muestra sólida fueron bombardeados con radiación (30 keV) generada por un tubo de rayos X de rodio. En el caso de los catalizadores sólidos conteniendo rutenio, la radiación emitida por el metal fue registrada a 19,25 keV a partir de cuyos valores se crearon las respectivas curvas de calibración para muestras patrón con diferentes contenidos de rutenio.

3.4.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy)³³

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Esta técnica emplea la transducción de los electrones secundarios emitidos por una muestra al ser sometida a un haz de electrones acelerados en un campo eléctrico, para construir una imagen de la morfología superficial de la muestra analizada.

La microscopía SEM consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra y registrar el resultado de la interacción en un detector apropiado, por ejemplo: detector de electrones secundarios (SE), detector de electrones retrodispersados (BSE), detector de rayos X (EDS), detector de rayos X (WDS), detector de electrones retrodispersados difractados (BSED, etc.) El haz es desplazado sobre la muestra en horizontal y vertical de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo en un determinado punto de la pantalla.

Para llevar a cabo los análisis SEM es necesario fijar las muestras sobre cintas de grafito, a su vez adheridas a soportes de latón o carbono. Si la muestra es lo suficientemente conductora se pueden analizar directamente tras haber sido sometidas a desecación. Sin embargo, si las muestras no son conductoras deben someterse a un baño de oro en una metalizadora.

En este trabajo, las muestras sólidas previamente calcinadas o reducidas fueron sometidas a un proceso de recubrimiento ("sputtering") con hilo de carbono mediante un recubridor BAL-TEC SCD 005 (Leica Microsystems) para poder realizar microanálisis mediante rayos X. Para el análisis químico superficial de los catalizadores mediante el análisis de la energía dispersiva de rayos X (EDX) se realizó con un detector de análisis de energía dispersiva de rayos X acoplado a un microscopio de barrido electrónico (SEM) JEOL JSM-6300 que opera a un voltaje acelerador de 20 keV y con una resolución de 65 keV. La información colectada es el promedio obtenido tras el estudio de varias zonas del sólido, elegidas de forma aleatoria y sobre las que se aplicó distinta magnificación (i.e. 600-1000 aumentos).

3.4.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy)³³

Esta técnica genera una imagen de contraste de resolución a escala nanométrica, a partir de los electrones transmitidos a través de una muestra ultrafina situada en el camino de un haz de electrones acelerados. En el microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada del sólido a caracterizar, depositado sobre una rejilla de cobre, con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV.

Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Las micrografías para los distintos catalizadores sólidos utilizados en esta tesis fueron realizadas con un microscopio JEOL JEM-1010 operando a 200 kV, y equipado con una cámara digital MegaView III y software de

adquisición de imágenes AnalySIS. Las muestras sólidas fueron primeramente dispersadas en etanol y agitadas mediante un baño de ultrasonidos durante 10 minutos, tiempo después del cual se depositó una gota de la suspensión sobre una rendija de cobre dejando secar dentro de campana para posteriormente introducir la muestra directamente al microscopio.

3.4.6. Análisis Textural. Isotermas de Adsorción de Nitrógeno

La técnica de adsorción de gases se fundamenta en el estudio de los fenómenos de adsorción y desorción gas-sólido para obtener información sobre las propiedades texturales de los sólidos. La interpretación de las isotermas de adsorción-desorción empleando las propiedades geométricas del adsorbato y la modelización matemática de los fenómenos superficiales que determinan la termodinámica de los procesos de adsorción y desorción permiten obtener información acerca de la superficie específica, el diámetro de los poros y el volumen de poro del sólido estudiado.

El adsorbato más comúnmente empleado es el nitrógeno a la temperatura de -196°C . La cantidad de gas adsorbido en función de la presión parcial a una temperatura fija, representa una isoterma de adsorción. Existen muchos tipos de isotermas descritas en la literatura las cuales tienen distintas formas dependiendo del tipo de adsorbente, tipo de adsorbato, la interacciones intermoleculares entre el gas y la superficie, etc.³⁴ Actualmente la clasificación elaborada por la IUPAC resulta ser la más adoptada³⁵.

El cálculo del área superficial del sólido puede realizarse mediante diferentes métodos o ecuaciones de ajuste matemático, a saber: Freundlich, Langmuir, BET, etc.³⁶

De los métodos anteriores el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) ha alcanzado el grado de procedimiento estándar para la determinación del área superficial (Ecuación 3.3). Este método permite calcular la superficie específica del material caracterizado asumiendo que la adsorción de N_2 en fase líquida se produce en forma de monocapa. Este método puede aplicarse dentro del intervalo lineal de presiones relativas (P/P_0) que varían desde 0,05 hasta 0,35, aunque depende mucho del material³⁷.

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{(C - 1)}{V_m * C} * \frac{P}{P^0} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Dónde: V es la cantidad absorbida a una determinada presión relativa P/P_o y V_m es el volumen de monocapa. Según la teoría BET, el valor de C está relacionado exponencialmente con la entalpia (calor) de adsorción en la primera capa adsorbida (monocapa). El valor de área superficial BET se calcula a partir del volumen adsorbido en la monocapa mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Area (BET)} = \frac{V_m * L * A_m}{M} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Dónde: V_m es el volumen de monocapa, L es el número de Avogadro, A_m es el área ocupada por cada molécula de nitrógeno adsorbida ($0,162 \text{ nm}^2$ y su diámetro cinético tiene un valor de $3,65 \text{ \AA}$ a 77 K) y M es el volumen que ocupa un mol de gas de adsorbato.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno se determinaron en un equipo Micromeritics ASAP-2040. Entre 200-300 mg de muestra (con una granulometría de entre 0,4-0,8 mm) fueron sometidos a pre-tratamiento térmico durante 24 horas a 250°C , mediante una bomba turbo-molecular se mantuvo un vacío de $2 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ durante todo el tiempo del pre-tratamiento. La presión de saturación de nitrógeno se midió continuamente durante todo el tiempo de análisis. El valor utilizado para el área ocupada por una molécula de nitrógeno es de $0,162 \text{ nm}^2$ y su diámetro cinético tiene un valor de $3,65 \text{ \AA}$.

La superficie específica del sólido se calculó utilizando el modelo B.E.T. El volumen de microporo se obtuvo a partir del gráfico " t -plot" empleando el espesor estadístico de adsorbato de Harkins-Jura. La distribución de diámetro de poro, así como el diámetro medio de poro se obtuvieron mediante el modelo Barret-Joyner-Halenda (B.J.H.) aplicado sobre la rama de adsorción de la isoterma.

3.4.7. Análisis Termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis)³⁸

Los análisis térmicos son un grupo de técnicas de caracterización en los que alguna propiedad física de la muestra se mide de forma continua en función de la temperatura, mientras que la muestra se somete a un cambio de temperatura controlado. Estos cambios pueden ser el peso (termogravimetría,

TGA) o la energía (análisis térmico diferencial, DTA). La termogravimetría informa sobre la cantidad de peso de la muestra para cada temperatura y la calorimetría diferencial indica si un proceso es exotérmico o endotérmico.

Se somete la muestra a una rampa de calefacción, en condiciones de atmósfera inerte u oxidante; las pérdidas de peso obtenidas y sus temperaturas, correspondientes a los distintos máximos presentes en la curva diferencial, permiten conocer las diferentes etapas del proceso de descomposición térmica, así como de las cantidades eliminadas en cada una de ellas.

Los análisis térmicos se llevaron a cabo en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851e, constituido por una micro-balanza con una capacidad máxima de medida de 5,0 g (resolución 1 μg), además de un horno con un sistema de control de temperatura desde 25°C hasta 1100°C y un sistema de control de velocidad de calentamiento en el intervalo 0,01 a 200 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Los análisis fueron llevados a cabo en atmósfera inerte con una caudal de helio de 35 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y una rampa de temperatura de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 800°C, utilizando entre 5 y 10 mg de muestra analito.

3.4.8. *Análisis de Reducción mediante Temperatura Programada (TPR, Temperature-Programmed Reduction)*³⁹

La técnica de reducción termo-programada con H_2 se suele utilizar para estudiar la reducibilidad de óxidos metálicos tanto en su forma másica, como dispersados sobre un soporte. Este tipo de análisis aporta información sobre el número y tipo de especies presentes en el sólido que son susceptibles de reducción, además nos aporta la temperatura de reducción para estas especies.

Esta técnica fue utilizada para estudiar la reducibilidad de los distintos metales depositados (i.e. Pt, Ru o Pd) sobre soportes tipo óxidos metálicos, para los catalizadores analizados los experimentos se llevaron a cabo en un equipo Autochem 2910 (Micromeritics) utilizando entre 300-500 mg de muestra pastillada y tamizada (granulometría 0,4-0,8 mm), las muestras se trataron inicialmente en flujo de Ar a temperatura ambiente durante 30 minutos y posteriormente el flujo de Ar fue sustituido por una mezcla de 10%vol H_2/Ar (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), la temperatura fue incrementada desde

temperatura ambiente hasta 600°C a una velocidad de 10 °C·min⁻¹. El consumo de H₂ fue medido mediante un detector de conductividad térmica (TCD) previamente calibrado y calculado por diferencia entre las moles de H₂ a la entrada y las moles a la salida del reactor.

3.5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA REACTIVOS Y PRODUCTOS

3.5.1. *Análisis por Cromatografía de Gases (GC, Gas Chromatography)*^{40,41}

La cromatografía de gases es una técnica de análisis fundamentada en un método químico-físico para la separación de mezclas complejas, basándose en el principio de retención selectiva se consigue el objetivo de separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo además de identificar, cuantificar las cantidades de dichos componentes.

En la cromatografía de gases la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte —generalmente He, Ar o N₂— que no interacciona con las moléculas de la muestra, sino que sólo las transporta a través de la columna conteniendo la fase estacionaria, además mediante el control del programa de temperatura del horno es posible conseguir una mejor separación de los distintos analitos presentes en la muestra.

Durante el desarrollo de la tesis las muestras líquidas obtenidas en los diferentes tipos de experimentos fueron analizadas en cromatógrafos equipados con detectores de ionización de llama (*FID, Flame Ionization Detector*) y distintos tipos de columnas capilares, entre los equipos utilizados tenemos:

Un cromatógrafo de gases Agilent 7890 con un detector FID, equipado con una columna capilar HP-5 MS (30m x 250µm x 0,25µm), utilizando Nitrógeno como gas portador y un volumen de muestra inyectado de 1,0 µL. Para este equipo se utilizó el siguiente programa de análisis: i) temperatura inicial del horno de 60°C, ii) aumento de la temperatura desde 60 hasta 280°C a una velocidad de 5 °C·min⁻¹, manteniendo la temperatura de 280°C durante 11 min (tiempo total de análisis: 55 min); para este método de análisis la

temperatura del inyector se fijó en 250°C, mientras que la temperatura del detector se fijó en 300°C. Para la cuantificación de reactivos y productos se determinaron factores de respuesta de manera periódica con una mezcla patrón de compuestos utilizando una disolución de estándar interno de cloro-benceno en etanol (1% en peso) para las reacciones correspondientes a la hidrodeshidrogenación de compuestos modelo, mientras que para las muestras correspondientes a las reacciones de hidrogenación de furfural y para las reacciones de eterificación-reductiva de furfural se utilizó como estándar interno una disolución de cloro-benceno en metanol (1% en peso).

Un cromatógrafo de gases Varian 3900 equipado con un detector FID y una columna capilar HP-INOWAX (60m x 320µm x 0,25µm) fue utilizado para analizar las muestras obtenidas en la serie de experimentos correspondientes a la reacción hidrólisis/condensación de 2-metilfurano, utilizando Nitrógeno como gas portador, el volumen de muestra inyectado fue 1,0 µL. En el método analítico la temperatura de inyección fue de 235°C, mientras que temperatura del detector se fijó en 250°C; el programa de temperaturas se inició a 60°C, luego incrementando la temperatura a una velocidad de 20 °C.min⁻¹ hasta alcanzar 235°C y manteniéndose a esta temperatura durante 20 minutos (tiempo total de análisis ≈ 29 min). De forma periódica se determinaron factores de respuesta tanto para los reactivos como para los productos con una mezcla patrón de compuestos, utilizando como disolución de estándar interno: cloro-benceno en acetonitrilo (2% en peso).

Las muestras gaseosas obtenidas durante los experimentos de hidrodeshidrogenación de compuesto modelo fueron analizadas en un cromatógrafo VARIAN 350 GC equipado con un sistema de tres canales: i) el canal frontal equipado con un bucle de muestreo de 100 µL, un sistema de columnas empaquetadas Hayesep Q 80/100 mesh (1,5m x 1/16" x 1mm) y Molsieve 5A 80/100 mesh (1,5m x 1/16" x 1mm), ambas columnas están ubicadas en un horno externo el cual se mantiene a 70°C en modo isotérmico durante el tiempo total del análisis, este canal conduce la muestra hacia un primer detector TCD (175°C) destinado para la cuantificación de hidrógeno, por lo que se utiliza Argón (Ar) como gas de arrastre. ii) el canal intermedio equipado con un bucle de muestreo de 100 µl, un sistema de columnas

empaquetadas Hayesep N 80/100 mesh (0,5m x 1/16" x 1mm) y Hayesep Q 80/100 mesh (0,25m x 1/16" x 1mm), al igual que las columnas del canal frontal, estas columnas se encuentran ubicadas en un horno externo el cual se mantiene a 70°C en modo isotérmico durante el tiempo total del análisis, este canal conduce la muestra a un segundo detector TCD (175°C) destinado para la cuantificación de CO, CO₂ y N₂, en este canal se utiliza Helio (He) como gas de arrastre. iii) el canal posterior equipado con un bucle de muestreo de 20 µL, un sistema de columnas capilares CP-Sil 5CB (3m x 0,32mm x 1,2µm) y Select Al₂O₃/MAPD (25m x 0,32mm x 5µm), a diferencia del resto de columnas (i.e. canal frontal y canal intermedio), estas columnas se encuentran ubicadas en el horno del equipo y se programó la siguiente secuencia de temperaturas: i) temperatura inicial del horno de 40°C mantenida durante 0,75 min, ii) aumento de la temperatura desde 40 hasta 120°C a una velocidad de 40 °C.min⁻¹, manteniendo la temperatura a 120°C durante 0,75 min, iii) luego un segundo aumento de la temperatura a una velocidad de 55 °C·min⁻¹ hasta 190 °C manteniendo esta temperatura durante 1,25 min.

Este canal conduce la muestra a un detector FID (250°C) destinado para la cuantificación de los hidrocarburos C1-C5, en este canal se utiliza Argón (Ar) como gas de arrastre. El sistema de detectores TCD-1, TCD-2 y FID fueron calibrados periódicamente utilizando un tanque presurizado conteniendo una mezcla de gases patrón (CH₄, C₂H₆, C₂H₄, CO, CO₂, H₂, N₂).

3.5.2. Análisis por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS, Gas Chromatography-Mass Spectrometry)^{42,43}

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas es una técnica capaz de separar los diferentes compuestos químicos presentes en una muestra en función de su volatilidad e interacción con la fase estacionaria de la columna utilizada, después de ser separados los diferentes compuestos pueden ser identificarlos en función de su patrón de fragmentación el cual depende del tipo de estructura química que presenta cada molécula. La separación se lleva a cabo en el cromatógrafo de gases y la detección e identificación en el espectrómetro de masas. El espectrómetro de masas es un instrumento que permite analizar con gran precisión la composición de

diferentes elementos químicos e isótopos atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación masa-carga (m/z). Puede utilizarse para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto.

La identificación de los productos de reacción se llevó a cabo mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), comparando con los patrones de fragmentación disponibles en la base de datos del equipo. El sistema está compuesto por un cromatógrafo de gases Agilent 6890N con espectrómetro de masas Agilent 5973N como detector, el cromatógrafo está equipado con una columna capilar HP-5 MS (30m x 250 μ m x 0,25 μ m), utilizando Helio como gas portador, la temperatura de inyección fue 250 $^{\circ}$ C y el volumen de muestra inyectado fue de 1,0 μ L. El programa de temperaturas se inició a 60 $^{\circ}$ C aumentando luego a 5 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ hasta alcanzar 280 $^{\circ}$ C y manteniéndose 11 minutos en modo isotérmico (tiempo total de análisis: 55 min).

3.5.3. *Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Presión mediante Exclusión por Tamaño (HPLC-SEC, High Pressure Liquid Chromatography-Size Exclusion Chromatography)*^{44,45}

En este caso la cromatografía HPLC-SEC es un método cromatográfico en el que las partículas se separan en función de su tamaño, o en términos más técnicos, su volumen hidrodinámico. Por lo general, se aplica a moléculas grandes o complejos macromoleculares, tales como proteínas y polímeros industriales. Tanto el peso molecular y la forma tridimensional contribuyen al grado de retención. Cuando se utiliza una solución acuosa para el transporte de la muestra a través de la columna, la técnica es conocida como cromatografía de filtración en gel (*HPLC-GFC, High Pressure Liquid Chromatography-Gel Filtration Chromatography*); mientras que, cuando se utiliza un disolvente orgánico como fase móvil la técnica se conoce como cromatografía de permeación en gel (*HPLC-GPC, High Pressure Liquid Chromatography-Gel Permeation Chromatography*).

La HPLC-GPC es una de las técnicas analíticas más versátiles y potentes disponibles para comprender y predecir el comportamiento de los polímeros. En comparación con otros métodos de análisis tales como: osmometría o dispersión de luz, tiene la ventaja de que determina las distribuciones completas de masas molares en vez de simplemente un peso molecular medio.

La muestra se disuelve en un disolvente orgánico apropiado y se inyecta en una corriente que fluye continuamente de disolvente (fase móvil). La fase móvil fluye a través de millones de partículas altamente porosas y rígidas (fase estacionaria); a medida que la fase móvil fluye a través de la columna las moléculas más pequeñas penetran más poros que las moléculas más grandes, como resultado las moléculas más pequeñas tardan más en salir de la columna que las moléculas más grandes. La anchura de los picos cromatográficos refleja la distribución del tamaño de las moléculas de un polímero dado o de sus componentes en el caso de una mezcla de oligómeros.

Los análisis fueron realizados en un cromatógrafo Nexera XR LC-20AD equipado con un detector UV-Visible SPD-M20A y un detector de índice de refracción RID-20A, se utilizó una columna cromatográfica PLgel 5 μm MIXED-D (300 mm x 7,5 mm) fabricada en acero inoxidable conteniendo una fase estacionaria que permite la separación de polímeros de bajo peso molecular en el rango de 200 – 400.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, la calibración del equipo fue realizada a partir de patrones de poli-estireno certificados para GPC/SEC. Para un análisis típico aproximadamente 3 mg de muestra fueron disueltos en 1 mL de tetrahidro-furano (THF), luego filtrados a través de filtros para jeringa de poli-tetra-fluoroetileno (PTFE) 0,45 μm , y como fase móvil fue utilizado THF a una velocidad de flujo de 1,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La separación de las distintas fracciones fue seguida mediante un detector de arreglo de diodos (UV-Visible) utilizando 270 nm como longitud de onda de referencia para compuestos de tipo fenólico.

La técnica de HPLC-GPC puede utilizarse como una técnica complementaria al resto de técnicas (i.e. cromatografía GC-FID, cromatografía GCxGC, RMN-mono y bidimensional, etc.) para poder caracterizar las fracciones finales obtenidas después de procesos de despolimerización y/o

hidrogenación/hidrodesoxigenación de lignina, ya que de una manera rápida y con la mínima cantidad de muestra nos permite comprobar si el proceso de fragmentación de la lignina resultó efectivo al observar el desplazamiento de los perfiles cromatográficos hacia masas moleculares más bajas, además permite hacer comparaciones relativas entre los distintos resultados obtenidos mediante una serie de catalizadores estudiados en las mismas condiciones de reacción.

Sin embargo, cabe recordar el hecho que bajo nuestras condiciones de análisis no podemos determinar pesos moleculares promedio en peso (Mw) absolutas dado que los patrones utilizados para elaborar la curva de calibración son significativamente diferentes a nivel molecular en comparación a la estructura molecular que presentan los oligómeros derivados de lignina, por lo que los efectos difusionales de estas moléculas se ven influenciados principalmente por el tipo de grupos funcionales presentes y además efectos estéricos específicos relativos a la rigidez de los anillos fenólicos⁴⁶. Teniendo en cuenta lo anterior en la presente memoria hacemos referencia a pesos moleculares promedio en peso (Mw) relativos a estándares de poli-estireno lineal.

3.5.4. Análisis Elemental: C, H, N y S (EA, Elemental Analysis)

La técnica del análisis químico elemental permite determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (C, H, N y S) presente en muestras sólidas. El método analítico se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra que transforma todos los compuestos presentes en productos de combustión mediante la inyección presurizada de oxígeno, después de la primera etapa de combustión los gases resultantes se someten a una etapa de reducción en la que se elimina el exceso de oxígeno y en la que se convierten cuantitativamente los NO_x y el SO₃ originados durante la combustión, a N₂ y SO_x, respectivamente; estos gases junto con el CO₂ y H₂O son las especies que se van a detectar. Tanto la etapa de oxidación como la de reducción se realizan en un único reactor que se encuentra en el interior de un horno a alta temperatura. Posteriormente se realiza la separación de los componentes mediante una columna cromatográfica, para ser analizados sistemáticamente en un detector de conductividad térmica.

Los análisis se realizaron en un equipo EuroEA3000 "EuroVector", introduciendo aproximadamente 5-10 mg de muestra en un reactor donde ocurre como primera etapa la oxidación de la muestra, y posterior reducción de ciertos gases formados. Los gases resultantes de la combustión son transportados mediante un caudal de $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en una columna cromatográfica PoraPa™. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica (TCD) que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la muestra.

Durante la presente tesis se ha empleado esta técnica para determinar la proporción molar de hidrógeno/carbono (H/C), y la proporción molar de oxígeno/carbono (O/C) para ciertas fracciones obtenidas a partir de las mezclas finales de reacción.

3.5.5. Resonancia Magnética Nuclear (NMR- ^1H y ^{13}C , Nuclear Magnetic Resonance ^1H y ^{13}C)⁴⁷

La resonancia magnética nuclear (RMN) estudia el comportamiento de los núcleos atómicos con espín diferente de cero bajo la influencia de un campo magnético externo. El fenómeno de resonancia magnética nuclear se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos de los átomos (μ_n) con un campo magnético externo (B_0). El campo magnético aplicado produce un desdoblamiento de los niveles degenerados de energía del espín nuclear, de modo que pueden inducirse transiciones entre ellos, como consecuencia de la absorción de una radiación electromagnética determinada, siempre que se cumpla la condición de resonancia: $2\pi\nu_0 = \gamma H_0$, donde ν_0 es la frecuencia de resonancia (frecuencia de Larmor), H_0 es la intensidad del campo magnético externo y γ la constante giromagnética del núcleo en estudio.

El desplazamiento químico (δ) es la variación de la frecuencia de resonancia característica de un átomo en un determinado entorno químico debida al apantallamiento producido por los electrones que lo rodean con respecto a un compuesto de referencia, y se expresa en partes por millón

(ppm). La determinación de los desplazamientos químicos permite obtener información sobre el entorno local de los núcleos que se analizan.

La disposición de los niveles de energía es una propiedad tanto de los núcleos de una molécula como de su entorno electrónico y de las interacciones entre ambos. Así, la intensidad, forma y posición de las señales en el espectro de un núcleo determinado están íntimamente relacionadas con su estructura molecular. Cada núcleo se ve afectado por el campo magnético, así como por los campos creados en su entorno por los núcleos cercanos y por la distribución electrónica.

Estas interacciones nucleares van a depender de la orientación relativa de las moléculas. En los espectros registrados en disolución, las interacciones se promedian debido al rápido movimiento de las moléculas, dando lugar a señales estrechas conocidas como picos.

Los espectros de RMN de líquidos de ^1H , ^{13}C y DEPT se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Avance-300 a una frecuencia de 300 MHz y 75 MHz para los núcleos de hidrógeno y carbono, respectivamente. La muestras fueron disueltas en cloroformo deuterado (CDCl_3) y se utilizó tetrametilsilano como referencia interna.

3.6. PROCEDIMIENTOS PARA EL DESARROLLO DE LOS EXPERIMENTOS CATALÍTICOS

3.6.1. Reacciones de Hidrogenación de Furfural

Las reacciones para el estudio de la hidrogenación de furfural fueron llevadas a cabo en reactores de vidrio reforzado (6 mL) diseñados para reacciones a pequeña escala en condiciones moderadas de temperatura y presión. Los micro-reactores están equipados con un manómetro para medir la presión y una sonda que permite tanto la carga de gases como la extracción de muestras a diferentes intervalos de tiempo, además de un agitador magnético.

En el reactor se añadieron 1,50 g de una mezcla furfural/disolvente (i.e. 1-butanol, agua/1-butanol, etc.) en una relación 25/75 en peso, el sistema se agitó para homogenizar los componentes y cuantificar las concentraciones de reactivos en la muestra inicial (tiempo cero). Luego se adicionó el catalizador

en una proporción de 20% en peso con respecto a la masa de furfural (i.e. Pt/óxidos o Ru/óxidos), el reactor se cerró y purgó con hidrógeno para eliminar el aire en su interior, luego se presurizó con hidrógeno hasta 20 bares y se verificó que el sistema no presentaba fugas. Posteriormente, el reactor se colocó en una placa calefactora previamente calentada a la temperatura de reacción (100°C o 130°C) y se mantuvo con agitación y temperatura constantes el tiempo de reacción requerido (6-20 h). Durante el transcurso de la reacción se extrajeron periódicamente muestras líquidas (50-70 μ L) las cuales se analizaron por cromatografía de gases utilizando una disolución de cloro-benceno en metanol como estándar interno para la cuantificación de reactivos y productos, cuando fue necesario se utilizó cromatografía GC-MS para la identificación de productos de reacción comparando con los patrones de fragmentación disponibles en la base de datos del equipo.

3.6.2. Reacciones de Eterificación-Reductiva de Furfural

El estudio de eterificación-reductiva de furfural con alcoholes se llevó a cabo mediante reacciones en reactores de vidrio reforzado (6 mL) diseñados para reacciones a pequeña escala en condiciones moderadas de temperatura y presión. Los micro-reactores están equipados con un manómetro para medir la presión y una sonda que permite tanto la carga de gases como la extracción de muestras a diferentes intervalos de tiempo, además de un agitador magnético, del mismo tipo descrito en la etapa anterior.

El sistema de reacción consta de 1,5 g de una mezcla furfural/disolvente-reactivo (i.e. 1-butanol, agua/1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, etc.) en una relación 25/75 en peso, el sistema se agitó para homogenizar los componentes y cuantificar las concentraciones de reactivos en la muestra inicial (tiempo cero). Luego se adicionó el catalizador de Pd sobre óxidos metálicos (i.e. 20% en peso con respecto a la masa de furfural), se cerró el reactor y purgó con hidrógeno para eliminar el aire en su interior, luego se presurizó con hidrógeno hasta 20 bares y se verificó que el sistema no presentaba fugas. Posteriormente, el reactor se colocó en una placa calefactora previamente calentada a la temperatura inicial de reacción (i.e. 100°C) manteniéndose constante entre 0 y 2,5 horas, tiempo a partir del cual se incrementó la temperatura de reacción hasta 130°C y se mantuvo constante

durante el restante tiempo requerido (6-20 h). Se realizó el seguimiento del grado de avance de la reacción —cuantificación de reactivos y productos— mediante la extracción periódica de muestras líquidas (60-70 μL) las cuales se analizaron por cromatografía de gases utilizando una disolución de cloro-benceno en metanol como estándar interno, cuando fue necesario se utilizó cromatografía GC-MS para la identificación de productos de reacción comparando con los patrones de fragmentación disponibles en la base de datos del equipo.

3.6.3. Reacciones de Hidrólisis/Condensación de Derivados Furánicos

Las reacciones de hidrólisis/condensación se llevaron a cabo en micro-reactores de vidrio (2,5 mL) con cierre hermético, diseñados para llevar a cabo reacciones a pequeña escala en condiciones moderadas de temperatura y presión. Están equipados con un agitador magnético, un manómetro para medir la presión y una sonda que permite tanto la carga de gases como la extracción de muestras a diferentes intervalos de tiempo.

En el reactor se añadieron 2-metilfurano (0,60 g), una mezcla de etanol/ H_2O en relación 85/15 en volumen (0,65 g) y el catalizador sólido (0,06 g, 10% en peso con respecto al 2-metilfurano). El sistema se agitó para homogeneizar la mezcla y se tomó la muestra inicial (tiempo cero), luego se presurizó con nitrógeno hasta 10-12 bares y se verificó que el sistema no presentaba fugas. Posteriormente, el micro-reactor se colocó en una placa calefactora previamente calentada a la temperatura de reacción (i.e. 100°C) manteniéndose con agitación y temperatura constantes durante el tiempo de reacción requerido (3 h). Durante el transcurso de la reacción se extrajeron periódicamente muestras líquidas (60-70 μL) las cuales se analizaron por cromatografía de gases utilizando una disolución de cloro-benceno en acetonitrilo como estándar interno para la cuantificación de reactivos y productos. La identificación y verificación de la obtención del producto de condensación se realizó mediante RMN- ^1H y ^{13}C de líquidos y mediante el estudio del patrón de fragmentación obtenido por cromatografía GC-MS.

3.6.4. Reacciones de Hidrogenación/Hidrodesoxigenación de Compuestos Fenólicos Derivados de Lignina

Las reacciones de hidrodesoxigenación/hidrogenación de compuestos modelo derivados de lignina fueron realizados en reactores tipo auto-clave (12 mL) con interior de peek reforzado con carbono y un exterior de acero inoxidable, diseñados para llevar a cabo reacciones a pequeña escala en condiciones de temperatura y presión elevadas. Están equipados con un agitador magnético, un manómetro para medir la presión y una sonda que permite tanto la carga de gases como la extracción de muestras a diferentes intervalos de tiempo.

En el reactor se añadieron 7,0 g de una mezcla equimolar de cinco compuestos modelo (5% en peso): guayacol, vainillina, acetovainillona, siringaldehído y acetosiringona, disueltos en una mezcla de etanol/H₂O en relación 10/90 en peso, adicionándose después el catalizador sólido (0,10 g). El sistema se cerró y presurizó con nitrógeno para verificar que no se presentaban fugas, luego se purgó y presurizó con hidrógeno hasta 20 o 30 bares. Posteriormente el auto-clave se colocó en un sistema de calefacción previamente calentado a 250°C, manteniéndose con agitación y temperatura constantes durante el tiempo de reacción requerido (1,5-12 h). Al finalizar el tiempo de reacción, el crudo de reacción fue analizado por cromatografía de gases (GC-FID) utilizando una disolución de cloro-benceno en etanol como estándar interno para la cuantificación de reactivos y productos. La identificación de los productos de reacción se llevó a cabo mediante GC-MS, comparando con los patrones de fragmentación disponibles en la base de datos del equipo.

3.6.5. Reacciones de Despolimerización de Lignina tipo Kraft

La despolimerización de lignina se llevó a cabo en reactores tipo auto-clave (12 mL) con interior de peek reforzado con carbono y un exterior de acero inoxidable, diseñados para llevar a cabo reacciones a pequeña escala en condiciones de temperatura y presión elevadas. En el reactor se añadieron 10,0 g de una mezcla según la siguiente composición: lignina tipo Kraft: 10% en peso, hidróxido de sodio: 4% en peso y como disolvente una mezcla etanol/agua (25:75 en peso).

El reactor se cerró y presurizó con nitrógeno para verificar que no se presentaban fugas, luego se presurizó con nitrógeno hasta 25 bares, seguido el sistema se calentó hasta la temperatura de reacción (250°C) manteniéndose con agitación y temperatura constantes durante 6 horas.

Al finalizar el tiempo de reacción, el crudo obtenido fue sometido a un proceso de separación mediante una serie de etapas según se muestra en la Figura 3.1.

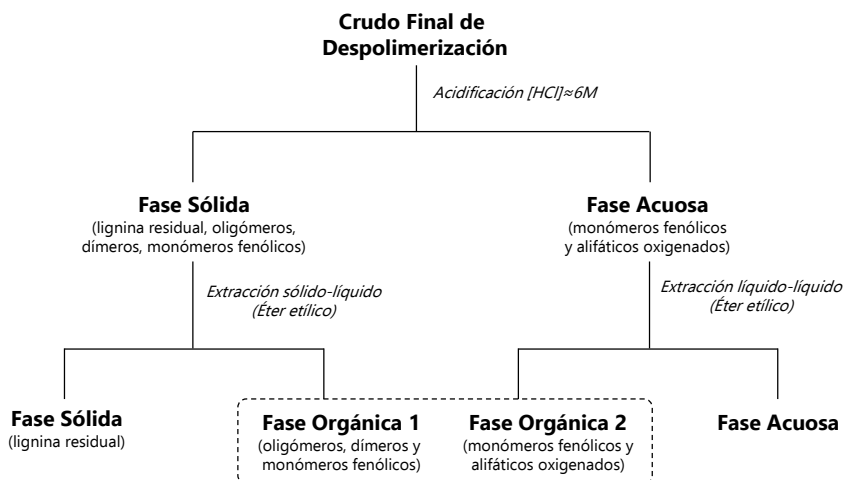


Figura 3.1 Esquema del proceso de separación después de la reacción de despolimerización de lignina tipo Kraft, mediante catálisis básica (NaOH).

3.6.6. Reacciones de Hidrogenación/Hidrodesoxigenación de una Fracción Orgánica obtenida por Despolimerización de Lignina Tipo Kraft

La fase orgánica así obtenida fue sometida al proceso de hidrogenación/hidrodesoxigenación de acuerdo al siguiente detalle experimental: en el reactor se añadieron 7,0 g de una mezcla según la siguiente composición: fase orgánica de despolimerización: 5% en peso e hidróxido de sodio: 0,5% en peso utilizando como disolvente una mezcla etanol/agua 50% en peso, catalizador: 0,10 g. El reactor se cerró y presurizó con nitrógeno para verificar que no se presentaban fugas, luego se purgó y presurizó con hidrógeno hasta 20 bares, el sistema se calentó hasta 250°C y se mantuvo con agitación y temperatura constantes durante 5 horas.

Después del proceso de reacción el crudo obtenido fue sometido al proceso de separación mostrado en la Figura 3.2. Las fases orgánicas 1 y 2 fueron combinadas y analizadas mediante cromatografía de gases GC-MS y GC-FID, mientras que la fase orgánica 3 fue analizada por cromatografía HPLC-GPC, utilizando THF como disolvente (3-5 mg fase orgánica/1 mL THF).

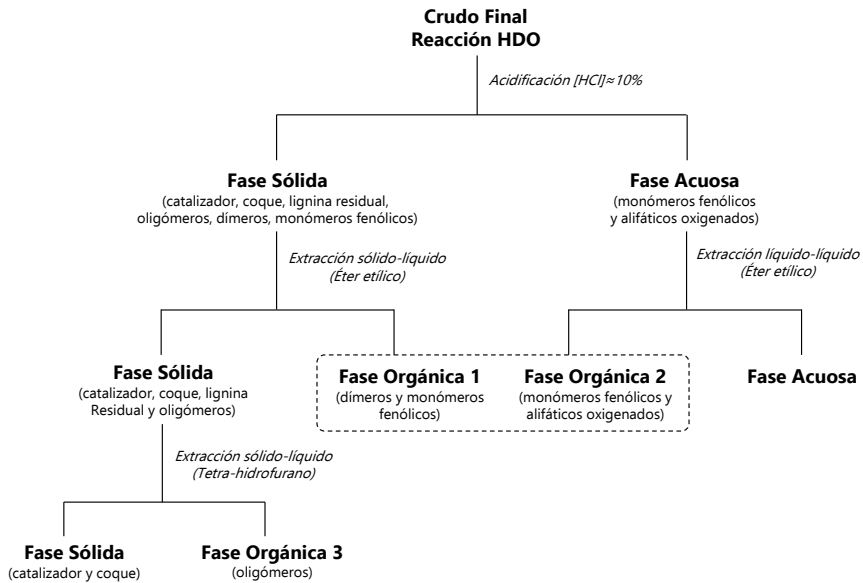


Figura 3.2 Esquema del proceso de separación después de la reacción de hidrogenación/hidrodeshoxigenación (catalizadores: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂) de la fracción orgánica derivada de la despolimerización de lignina tipo Kraft.

3.6.7. Fórmulas Utilizadas

$$\text{Conversión (\%mol)} = \frac{(\text{moles iniciales} - \text{moles finales})}{\text{moles iniciales}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.5})$$

$$\text{Selectividad (\%mol)} = \frac{\text{moles de producto}}{\text{moles productos totales}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.6})$$

$$\text{Rendimiento (\%mol)} = \text{Conversión} \times \text{Selectividad} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

$$\text{TON} = \frac{\text{moles de producto}}{\text{moles de metal}} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

3.7. REFERENCIAS

- (1) Su, C.; Li, J.; He, D.; Cheng, Z.; Zhu, Q. *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *202* (1), 81–89.
- (2) Khaodee, W.; Jongsomjit, B.; Praserttham, P.; Goto, S.; Assabumrungrat, S. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *280* (1–2), 35–42.
- (3) Reddy, B. M.; Sreekanth, P. M.; Yamada, Y.; Kobayashi, T. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *227* (1–2), 81–89.
- (4) Song, H.; Cui, H.; Song, H.; Li, F. *Res. Chem. Intermed.* **2016**, *42* (4), 3029–3038.
- (5) Raju, G.; Reddy, B. M.; Park, S.-E. *J. CO₂ Util.* **2014**, *5*, 41–46.
- (6) Burri, A.; Jiang, N.; Yahyaoui, K.; Park, S. E. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *495*, 192–199.
- (7) Zhang, X.; Zhang, Q.; Wang, T.; Ma, L.; Yu, Y.; Chen, L. *Bioresour. Technol.* **2013**, *134*, 73–80.
- (8) Zhang, X.; Zhang, Q.; Chen, L.; Xu, Y.; Wang, T.; Ma, L. *Chinese J. Catal.* **2014**, *35* (3), 302–309.
- (9) Serrano-Ruiz, J. C.; Luettich, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. *J. Catal.* **2006**, *241* (1), 45–55.
- (10) Schimming, S. M.; Lamont, O. D.; König, M.; Rogers, A. K.; D'Amico, A. D.; Yung, M. M.; Sievers, C. *ChemSusChem* **2015**, *8* (12), 2073–2083.
- (11) Sádaba, I.; Ojeda, M.; Mariscal, R.; Richards, R.; Granados, M. L. *Catal. Today* **2011**, *167* (1), 77–83.
- (12) Gawande, M. B.; Branco, P. S.; Parghi, K.; Shrikhande, J. J.; Pandey, R. K.; Ghumman, C. A. A.; Bundaleski, N.; Teodoro, O. M. N. D.; Jayaram, R. V. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1* (9), 1653–1664.
- (13) Domine, M. E.; Hernández-Soto, M. C.; Navarro, M. T.; Pérez, Y. *Catal. Today* **2011**, *172* (1), 13–20.
- (14) Zhu, X.; Lobban, L. L.; Mallinson, R. G.; Resasco, D. E. *J. Catal.* **2011**, *281* (1), 21–29.
- (15) Tian, P.; Blanchard, J.; Fajerweg, K.; Breyse, M.; Vrinat, M.; Liu, Z. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60* (1–3), 197–206.
- (16) Lashdaf, M.; Tiitta, M.; Venäläinen, T.; Österholm; Krause, A. O. *Catal. Letters* **2004**, *94* (April), 7–14.
- (17) Roy, D.; Chaudhari, R. V. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 9586–9593.
- (18) Torres, A.; Roy, D.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R. V. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (21), 10826–10835.
- (19) Wan, H.; Vitter, A.; Chaudhari, R. V.; Subramaniam, B. *J. Catal.* **2014**, *309*, 174–184.
- (20) Chen, L.; Li, Y.; Zhang, X.; Zhang, Q.; Wang, T.; Ma, L. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *478*, 117–128.
- (21) Luo, W.; Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M. *J. Catal.* **2014**, *320* (1),

- 33–41.
- (22) Zhang, W.; Chen, J.; Liu, R.; Wang, S.; Chen, L.; Li, K. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 683–691.
- (23) de Souza, P. M.; Rabelo-Neto, R. C.; Borges, L. E. P.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Graham, U. M.; Resasco, D. E.; Noronha, F. B. *ACS Catal.* **2015**, *5* (12), 7385–7398.
- (24) Camblor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8* (9), 2137–2145.
- (25) Camblor, M. A.; Corma, A.; Garc, H.; Semmer-herl, V.; Valencia, S. **1998**, *272*, 267–272.
- (26) Corma, A.; Domine, M. E.; Valencia, S. *J. Catal.* **2003**, *215* (2), 294–304.
- (27) Eapen, M. J.; Reddy, K. S. N.; Joshi, P. N.; Shiralkar, V. P. *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, *14* (2), 119–129.
- (28) Moreno-Piraján, J. C.; Garcia-Cuello, V. S.; Giraldo, L. *J. Thermodyn. Catal.* **2010**, *1* (1), 1–8.
- (29) Waseda, Y.; Matsubara, E.; Kozo, S. *X-ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*, 1st ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- (30) Nölte, J. *ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2003.
- (31) Boss, C. B.; Fredeen, K. J. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3rd ed.; PerkinElmer, Inc., 2004.
- (32) Rudolf O. Muller. *Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence*, Springer US, 1972.
- (33) Gai, P. L.; Boyes, E. D. *Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis*, Taylor & Francis, 2003.
- (34) Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62* (7), 1723–1732.
- (35) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069.
- (36) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, 1st ed.; Springer Netherlands, 2004.
- (37) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319.
- (38) Cook, L. P. In *Characterization of Materials*, Kaufmann, E. N., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- (39) Leofanti, G.; Tozzola, G.; Padovan, M.; Petrini, G.; Bordiga, S.; Zecchina, A. *Catal. Today* **1997**, *34*, 307–327.

- (40) McNair, H. M.; Miller, J. M. *Basic Gas Chromatography*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- (41) Dettmer-Wilde, K.; Engewald, W. *Practical Gas Chromatography: A Comprehensive Reference*; Dettmer-Wilde, K., Engewald, W., Eds.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
- (42) McMaster, M. C. *GC/MS: A Practical User's Guide, Second Edition*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- (43) Gross, J. H. *Mass Spectrometry: A Textbook*, 2nd ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- (44) Meyer, V. R. *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, 5th ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- (45) Dong, M. W. *Modern HPLC for Practicing Scientists*; John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- (46) Hortling, B.; Turunen, E.; Kokkonen, P. In *Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques*; Wu, C., Ed.; Marcel Dekker Inc., 2004.
- (47) Gunther, H. *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*, 3rd Editio.; WILEY-VCH Verlag, 2013.



CAPÍTULO 04



***Hidrogenación Selectiva de
Furfural***

4.1. INTRODUCCIÓN

4.1.1. Hidrogenación de furfural

La hidrogenación de furfural es posiblemente una de las reacciones más versátiles para transformar este compuesto en un amplio número de productos químicos, la mayoría de ellos actualmente comercializados (i.e. alcohol furfurílico, alcohol tetrahidro-furfurílico, 2-metilfurano, 2-metiltetrahydro-furano, furano, tetrahidro-furano, etc.).

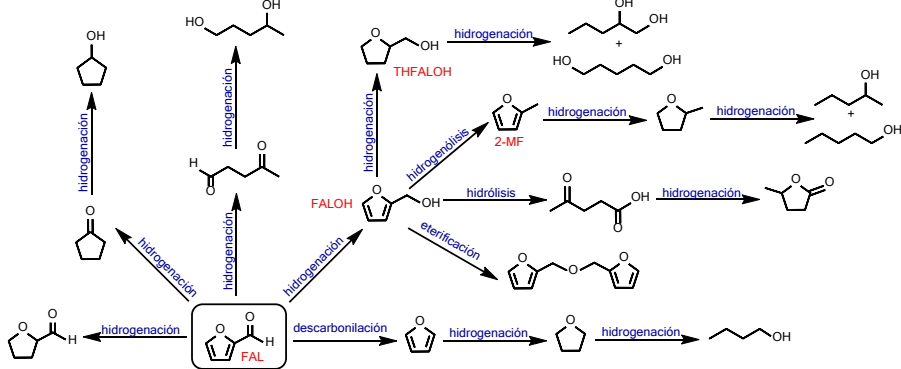


Figura 4.1 Esquema con los distintos productos que pueden obtenerse a través de la hidrogenación de furfural.

En la Figura 4.1 se muestra la amplia variedad de productos químicos que pueden ser obtenidos mediante la hidrogenación del furfural como etapa inicial, siendo el alcohol furfurílico (FALOH) el compuesto químico más importante derivado del furfural (FAL) debido a su amplia gama de aplicaciones. De hecho, se ha estimado que en su producción se consume aproximadamente el 65% de la producción total de furfural.

La hidrogenación selectiva de furfural a alcohol furfurílico (FALOH) puede llevarse a cabo utilizando catálisis homogénea mediante la incorporación de una fuente de hidrógeno externa o bien utilizando compuestos dadores de hidrógeno para generarlo *in situ*¹⁻³. Por otro lado, la hidrogenación de furfural mediante catálisis heterogénea puede llevarse a cabo tanto en fase líquida como en fase gas, obteniendo en fase líquida rendimientos a alcohol furfurílico (FALOH) más altos que en fase gas. A pesar de estos resultados, a nivel industrial se prefiere hidrogenar el furfural en fase gas, ya que el proceso en fase líquida presenta elevados costos de operación,

principalmente debido a la necesidad de utilizar equipos especiales para altas presiones de H₂ a gran escala^{4,5}.

El proceso de hidrogenación de furfural en fase gas para producir alcohol furfúrico fue patentado por primera vez en 1929 utilizando como catalizador cobre soportado sobre asbesto⁶, cuatro años más tarde fue reivindicado un catalizador de Ni/MgO para llevar a cabo este proceso en fase líquida, pero el proceso debe ser controlado debido a la actividad del catalizador para formar alcohol tetrahydro-furfúrico⁷; posteriormente fue patentado el uso del catalizador cobre-cromita en 1937 por Du Pont de Nemours—este catalizador continúa siendo utilizado industrialmente—, y en ese mismo año Quaker Oats Company patentó un tipo de catalizador cobre-cromita dopado con metales alcalino-térreos (i.e. bario, calcio, etc.) para la hidrogenación de furfural en fase líquida alcanzando rendimientos de 90% a FALOH (140°C y 100 bares de H₂)^{8,9}; posteriormente Quaker Oats Company patentó en 1956 otro catalizador basado en Cu soportado sobre Na₂O.xSiO₂ el cual alcanza rendimientos de 99% a alcohol furfúrico¹⁰.

Actualmente el proceso industrial para la hidrogenación de furfural a alcohol furfúrico utiliza en la mayoría de los casos un catalizador de cobre-cromita (CuCr₂O₄.CuO) el cual trabaja a temperaturas entre 150-200°C y presiones de 30 bares H₂, este proceso presenta selectividades de 98% a alcohol furfúrico cuando se realiza en fase líquida y selectividades entre 35-70% a alcohol furfúrico cuando el proceso es realizado en fase gas. Este catalizador presenta como principales desventajas: una moderada actividad y la elevada toxicidad de las sales de cromo, además de los problemas de desactivación por fuerte adsorción de especies reactivas, formación de coque, cambios en el estado de oxidación de los sitios activos y sinterización del metal^{11,12}.

Debido a las razones anteriores muchos grupos de investigación han centrado su investigación en el desarrollo de catalizadores alternativos a los sistemas cobre-cromita para la hidrogenación de furfural buscando mejorar la actividad, la estabilidad y el aspecto ambiental de los catalizadores industriales.

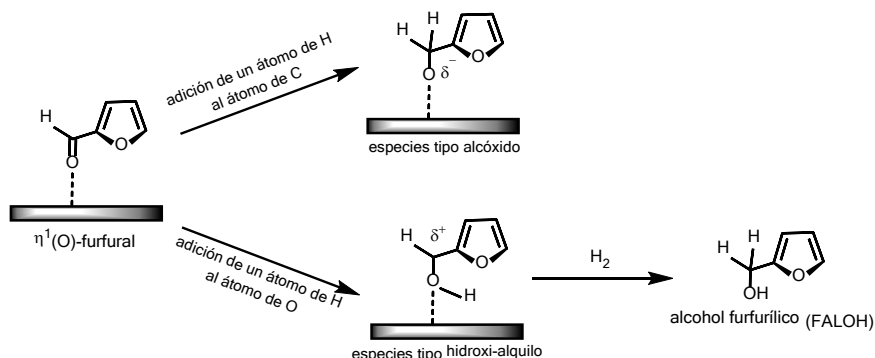
Como ya se ha mencionado previamente, el furfural además de contener un grupo carbonilo presenta un anillo heterocíclico de naturaleza aromática que también puede ser hidrogenado. Generalmente la hidrogenación del grupo carbonilo está favorecida desde el punto de vista cinético debido a la estabilidad del anillo aromático, pero hay metales que presentan una fuerte interacción con los dobles enlaces C=C pudiendo además conseguir la hidrogenación del anillo furánico generando como producto final alcohol tetrahidro-furfurílico de manera selectiva. Por lo tanto, la selectividad hacia uno de los dos alcoholes (i.e. furfurílico o tetrahidro-furfurílico) muestra una dependencia del metal elegido e incluso del soporte utilizado para el catalizador, en el caso de catalizadores heterogéneos, ya que esto influenciará los modos de adsorción así como los distintos intermedios de reacción en función de las distintas propiedades electrónicas de cada metal^{13,14}.

Además, se debe tener en cuenta que para conseguir la hidrogenación completa de furfural hasta alcohol tetrahidro-furfurílico suelen necesitarse condiciones de temperatura y presión de hidrógeno más elevadas, resultando estas condiciones también propicias para que se produzca la descarbonilación de furfural, siendo por lo tanto esta última una reacción colateral que afecta el rendimiento de la reacción. Por todo ello, resulta interesante la investigación para el desarrollo de catalizadores activos y altamente selectivos en condiciones moderadas de reacción para favorecer la hidrogenación completa sobre la descarbonilación y otras reacciones colaterales.

En la mayoría de los casos, los catalizadores heterogéneos que han sido estudiados en la hidrogenación selectiva de furfural contienen metales pertenecientes a los grupos 10 y 11 de la tabla periódica, entre estos metales encontramos principalmente: Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, etc. En términos generales, la actividad catalítica intrínseca de los distintos metales guarda una correlación según el proceso de hidrogenación sea llevado a cabo en fase gas o en fase líquida, resultando los metales pertenecientes al grupo 10 (Ni, Pd, Pt) más activos que los metales pertenecientes al grupo 11 (Cu, Ag). Esta diferencia en actividad catalítica suele ser explicada en términos de las distribuciones electrónicas características de los orbitales "d" en cada grupo de elementos¹⁵.

La distribución electrónica en los metales también parece influenciar la selectividad de los catalizadores hacia los distintos productos de la reacción (i.e. alcohol furfúrico, alcohol tetrahidro-furfúrico o furano) induciendo distintos modos de adsorción de la molécula de furfural según se muestra en la Figura 4.2a y Figura 4.2b.

a) Catalizadores basados en cobre (Cu)



b) Catalizadores basados en platino o paladio (Pt o Pd)

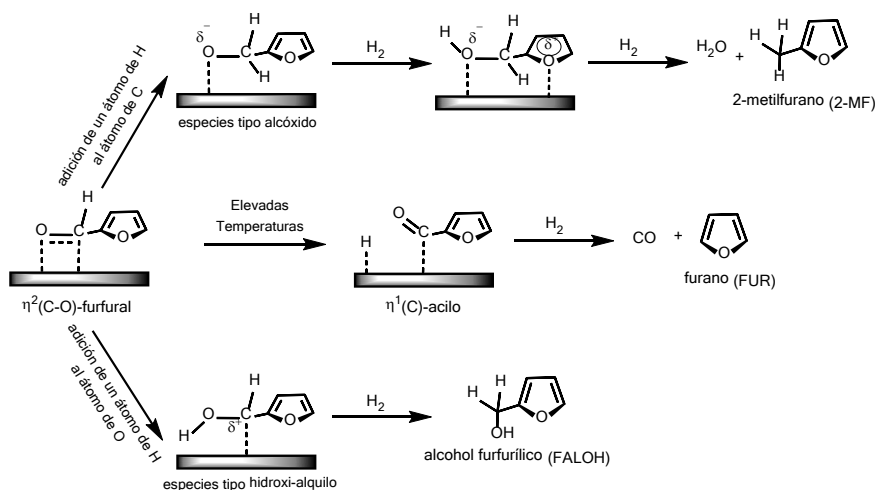


Figura 4.2 Distintos modos de adsorción de la molécula de furfural durante la reacción de hidrogenación sobre catalizadores basados en metales soportados (grupos 10 y 11) ^{14,16}.

Así, en los metales del grupo 11 el furfural tiende a adsorberse de forma perpendicular a la superficie del catalizador —a través del átomo de oxígeno del grupo carbonilo— debido a la repulsión que experimenta el anillo furánico por el solapamiento de los electrones ubicados en la banda "3d". De esta

manera, la reacción puede proceder *vía* un intermedio tipo alcóxido (adición del H al átomo de C del carbonilo) o *vía* un intermedio tipo hidroxi-alquilo (adición del H al átomo de O del carbonilo); siendo la segunda *vía* preferida debido a su menor energía de activación, lo cual suele ser una consecuencia de la estabilización que genera el anillo aromático sobre el intermedio hidroxi-alquilo.

Los metales del grupo 10 tienden a no presentar esta repulsión entre el anillo furánico y el metal en superficie, lo que favorece la adsorción de la molécula de furfural en un modo plano enlazando ambos átomos del grupo carbonilo (C y O) a la superficie del metal. La hidrogenación en este caso procede preferencialmente *vía* un intermedio tipo hidroxi-alquilo (adición del H al átomo de O del carbonilo) para producir alcohol furfurílico. Sin embargo, si la temperatura es incrementada de manera excesiva, las especies intermedias formadas son preferentemente del tipo acilo favoreciendo termodinámicamente la descarboxilación para producir furano¹⁵.

De los metales del grupo 11, el cobre es sin duda el metal más investigado, mientras que se encuentran pocos trabajos sobre el uso de metales preciosos (i.e. plata y oro) como catalizadores para este proceso. Los metales del grupo 11, a pesar de ser menos activos, muestran gran selectividad por la hidrogenación del grupo carbonilo dejando intactos los dobles enlaces (C=C) del anillo furánico. En este sentido, se ha descrito que el cobre soportado sobre dióxido de silicio es capaz de alcanzar altas selectividades (98%) a alcohol furfurílico, mientras que la plata sobre el mismo soporte resulta menos selectiva (80%)¹⁷⁻²⁰.

Los metales del grupo 10 presentan buenas selectividades a alcohol furfurílico particularmente a bajas temperaturas (< 200°C). Así por ejemplo, catalizadores basados en Ni alcanzan selectividades del 95% al alcohol furfurílico al trabajar a 100°C y en fase líquida²¹; y similares resultados muestran catalizadores de Pt soportado sobre óxidos de metales de transición (i.e. Pt/TiO₂-SiO₂ y Pt/ZrO₂-TiO₂)²². Sin embargo, al incrementar la temperatura de reacción se observa una caída significativa en la selectividad a alcohol furfurílico, tal y como ha sido descrito para catalizadores de Ni/SiO₂ y Pd/SiO₂, los cuales muestran bajas selectividades a alcohol furfurílico (25 y 14%,

respectivamente) trabajando a 230°C. Esta pérdida de selectividad es debida principalmente al favorecimiento de las reacciones de descarbonilación y de apertura del anillo, que conducen a la formación de productos como 2-metilfurano, furano, pentanodiol, etc.¹⁵

Como se ha mencionado en párrafos anteriores, la hidrogenación completa y selectiva de furfural (FAL) genera como producto final alcohol tetrahidro-furfurílico (THFALOH). Como el anillo furánico es más estable que el grupo carbonilo son necesarios metales con una fuerte afinidad para hidrogenar los dobles C=C, además de condiciones de reacción más severas (elevadas presión de H₂ y temperatura de reacción) con el riesgo de favorecer reacciones colaterales como la descarbonilación, la hidrogenólisis o incluso las reacciones de apertura del anillo furánico. Debido a estas razones, la producción industrial de este alcohol (THFALOH) se realiza en un proceso mediante dos etapas (etapa 1: de furfural a alcohol furfurílico y etapa 2: de alcohol furfurílico a alcohol tetrahidro-furfurílico, Figura 4.3), debiendo utilizar condiciones de reacción distintas y dos tipos de catalizadores: catalizador tipo Cu-Cr + catalizador tipo Ni Raney o tipo Pd/Carbón)^{23,24}.

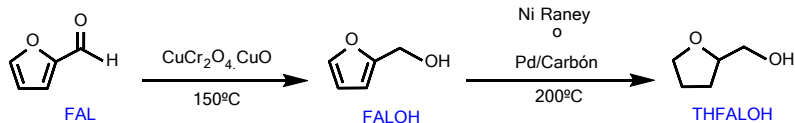


Figura 4.3 Esquema de proceso industrial en dos etapas para la obtención de alcohol tetrahidro-furfurílico a partir de furfural.

El alcohol tetrahidro-furfurílico es un compuesto biodegradable, miscible en agua y con elevado punto de ebullición, propiedades que permiten su uso en aplicaciones variadas, desde disolvente para tintas de imprenta hasta precursor de intermedios para la industria farmacéutica (i.e. 3,4-dihidro-2H-pirano). También se ha propuesto su utilización y la de sus derivados (i.e. éteres o acetales) como precursores de surfactantes e incluso como aditivos de combustibles, en este último caso debido a que disminuyen significativamente las emisiones de partículas.

Merat N. *et al.*²⁵, demostraron que catalizadores basados en Ni o Cu resultan activos en la hidrogenación selectiva de furfural a alcohol tetrahidro-furfurílico, pero estos catalizadores no pueden reutilizarse debido a la formación de oligómeros que los inactivan, necesitando el uso de disolventes

para limitar la formación de estas especies. Debido a lo anterior, estos autores concluyen que se obtienen mejores resultados realizando la hidrogenación a partir del alcohol furfurílico²⁵.

Así mismo, un catalizador del tipo Ni Raney alcanzó una selectividad del 38% al alcohol tetrahydro-furfurílico trabajando a moderadas conversiones de furfural ($\approx 50\%$)²⁶, mientras que Chen X. *et al.*, informaron de elevados rendimientos a este alcohol al estudiar la hidrogenación del alcohol furfurílico sobre un catalizador basado en Ni (QD3)²³. Los catalizadores basados en combinaciones de Ni con otros metales —por ejemplo mediante la formación de aleaciones— generalmente resultaron menos activos para la hidrogenación de furfural que los catalizadores mono-metálicos. Sin embargo, ha sido descrito que un catalizador del tipo Ni-Pd soportado sobre SiO₂ puede convertir 5-hidroximetil-furfural a 2,5-*bis*(hidroxi-metil)-tetrahydro-furano con un rendimiento del 96%, siendo su actividad muy superior a la mostrada por catalizadores como Ni Raney o Ni/SiO₂^{27,28}. El efecto sinérgico entre paladio y níquel también ha sido demostrado cuando estos metales están soportados sobre un óxido mixto TiO₂-ZrO₂ (relación molar = 1:1). Así, el catalizador que mostró mejor rendimiento a alcohol tetrahydro-furfurílico (93%) trabajando a 130°C y 50 bares de H₂ durante 8 horas de reacción, presenta un contenido de níquel del 5% y una relación molar 5:1 para Ni-Pd²⁹.

Sin embargo, uno de los principales problemas que presentan los catalizadores de Ni al trabajar en fase líquida es la lixiviación (o "*leaching*") del metal hacia el medio de reacción. En este caso, los catalizadores basados en metales nobles resultan ser aparentemente más estables a la lixiviación. Por un lado, catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos soportes (i.e. CeO₂, MgO-ZrO₂ y γ -Al₂O₃) han sido utilizados para la hidrogenación completa de derivados furánicos. Por otro lado, catalizadores basados en Pt y Pd resultan ser menos activos para este tipo de hidrogenaciones catalíticas, además de favorecer la producción de grandes cantidades de sub-productos de reacción no identificados³⁰.

También se ha descrito que la hidrogenación de furfural (o mejor aún de alcohol furfurílico) a alcohol tetrahydro-furfurílico puede catalizarse mediante el uso de metales como Pd, Ni y Ru, tanto en fase gas como en fase

líquida. Nakagawa Y. *et al.*^{31,32}, han informado de la hidrogenación de FAL a THFALOH utilizando un catalizador Ni/SiO₂ alcanzando un rendimiento de 94%. En este caso se observa que el tamaño de partícula metálica influye en la actividad del catalizador especialmente en la etapa de alcohol furfurílico a alcohol tetrahidro-furfurílico, mostrando una caída en los valores de TOF a medida que aumenta el tamaño de la partícula metálica. Los mismos autores han descrito la hidrogenación de furfural en medio acuoso utilizando un catalizador bimetalico Pd-Ir/SiO₂ (Pd: 2% en peso, Pd/Ir = 1), alcanzando elevados rendimientos al alcohol tetrahidro-furfurílico. Sin embargo, fue necesario trabajar a elevadas presiones de hidrógeno y bajas temperaturas de reacción para evitar reacciones colaterales^{31,32}.

Biradar N. *et al.*³³, han estudiado una serie de catalizadores tipo mono- y bi-metálicos trabajando en condiciones de 220°C y 35 bares de H₂, encontrando que un catalizador basado en Pd/MFI (Pd: 3% en peso) es capaz de alcanzar una conversión completa de furfural con una elevada selectividad a alcohol tetrahidro-furfurílico (95%) después de 5 horas de reacción³³.

También se ha descrito que catalizadores basados en platino y paladio soportados sobre γ -alúmina son activos en la hidrogenación de furfural incluso a temperatura ambiente (25°C), aunque utilizando presiones de 60 bares de hidrógeno. Así, el catalizador de paladio (5% en peso de metal) alcanzó una conversión de furfural cercana al 80% con una selectividad del 100% al alcohol tetrahidro-furfurílico, mientras que el catalizador de platino resultó selectivo a alcohol furfurílico. Además se demostró que el aumento de la temperatura ($\geq 180^\circ\text{C}$) promueve reacciones colaterales para ambos catalizadores, favoreciéndose la descarbonilación de furfural en el caso del catalizador de paladio, mientras que en el caso del catalizador de platino se favorece la hidrogenólisis del alcohol furfurílico³⁴.

Recientemente, Liu L. *et al.*³⁵, han conseguido conversiones completas de furfural y selectividades del 85% a alcohol tetrahidro-furfurílico utilizando catalizadores de Ni soportado sobre nanotubos de carbono (10% en peso de Ni) trabajando a 130°C y 40 bares de H₂ durante 10 horas de reacción. Además, los autores consiguen mejorar la selectividad al alcohol mediante la

combinación de níquel con cobre (Ni-Cu, relación molar 1:1) en el catalizador³⁵.

Teniendo en cuenta que en la hidrogenación de furfural, la obtención de elevadas selectividades hacia los productos de interés —alcohol furfúrico y sobre todo alcohol tetrahidro-furfúrico— depende en gran medida de la inhibición de la formación de sub-productos no deseados a través de reacciones competitivas (i.e. descarbonilación, hidrogenólisis) que pueden tener lugar en las condiciones de reacción empleadas, a continuación se comentarán brevemente las principales características de estos procesos.

4.1.2. Descarbonilación de furfural

En condiciones de mayor presión de hidrógeno y elevadas temperaturas, el furfural puede descarbonilarse para producir en una primera etapa furano, el cual tiene aplicaciones en la síntesis de fármacos y agroquímicos y también en la síntesis de tiofeno. Posteriormente, a partir de furano inicialmente obtenido se produce tetrahidro-furano (Figura 4.4), el cual puede ser utilizado como disolvente y también como intermedio químico para la producción de polímeros (i.e. politetrahidro-furano PTHF, poli(tetrametilen éter) PTME)^{5,36}.

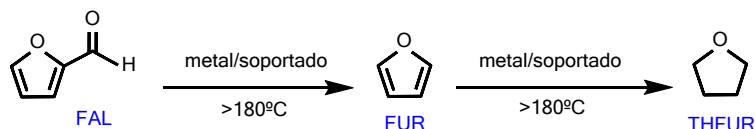


Figura 4.4 Esquema de reacción para el proceso de descarbonilación de furfural (FAL) para producir furano (FUR) y tetra-hidrofurano (THFUR).

Diferentes tipos de catalizadores han mostrado la capacidad para descarbonilar el furfural, incluyendo óxidos metálicos mixtos y metales nobles soportados. De todos los metales investigados, el paladio ha sido identificado como uno de los metales más activos tanto para catalizar la descarbonilación directa de furfural³⁷⁻³⁹, así como también para la hidrogenólisis de alcohol furfúrico⁴⁰.

El principal problema de estos catalizadores es la desactivación por envenenamiento debido a la formación de depósitos de coque. Además, la etapa para eliminación de coque es crítica debido a la exotermicidad del proceso, que puede provocar regiones de sobrecalentamiento con la

consecuente sinterización de las partículas metálicas, provocando una notable disminución del tiempo de vida del catalizador⁴¹⁻⁴³. Para evitar la sinterización se ha propuesto alimentar aire y vapor de agua durante el proceso de regeneración, ya que el agua ayuda a disipar el calor generado durante la combustión de los depósitos de coque⁴⁴.

Otra de las estrategias propuestas para evitar la desactivación del catalizador consiste en realizar el proceso de descarbonilación en una atmósfera reductora, aprovechando así la capacidad del H₂ para gasificar los depósitos de coque *in situ*. El inconveniente de esta estrategia radica en la optimización de la relación molar entre el H₂ y el furfural (FAL), puesto que a bajas relaciones H₂/FAL se observan velocidades de desactivación elevadas, mientras que a altas relaciones H₂/FAL se produce una caída en la selectividad hacia el furano debido a la formación de otros productos, tales como: alcohol furfurílico, alcohol tetrahydro-furfurílico, 2-metilfurano y 2-metiltetrahydro-furano^{45,46}.

4.1.3. Hidrogenólisis de derivados furánicos

La hidrogenólisis es una de las reacciones colaterales que pueden ocurrir durante el proceso de hidrogenación completa de furfural. Ésta puede darse sobre el alcohol furfurílico y también sobre alcohol tetrahydro-furfurílico, por lo que dependiendo sobre que alcohol se lleve a cabo la reacción se obtendrá distintos productos (Figura 4.5). Por un lado, si la reacción ocurre sobre el alcohol furfurílico se genera como producto primario el 2-metilfurano —compuesto sobre el cual centramos nuestra atención en un capítulo posterior de la presente tesis— y como productos secundarios: 2-metil-tetrahydrofurano, 1-pentanol y 2-pentanol. Por otro lado, si la reacción se lleva a cabo sobre el alcohol tetrahydro-furfurílico encontramos entre los productos alcoholes y dioles (i.e. 1-pentanol, 2-pentanol, 1,2-pentanodiol y 1,5-pentanodiol). Estos últimos productos de apertura del anillo furánico resultan materias primas interesantes desde el punto de vista industrial, ya que pueden utilizarse como disolventes, como monómeros en la síntesis de polímeros y también pueden llegar a aprovecharse como aditivos de combustibles después de un proceso de esterificación o eterificación^{47,48}.

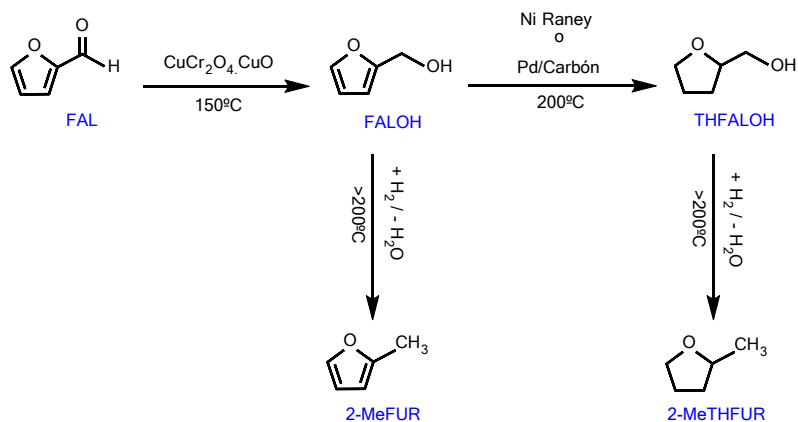


Figura 4.5 Esquema de reacción para el proceso de hidrogenólisis de los distintos alcoholes derivados del furfural (FAL) para producir 2-metilfurano (2-MeFUR) y 2-metiltetra-hidrofurano (2-MeTHFUR).

Catalizadores mono-metálicos basados en rodio o iridio y catalizadores bi-metálicos basados en los anteriores metales combinados con renio o cobalto se han mostrado activos para el proceso de hidrogenólisis del alcohol tetrahidro-furfurílico resultando interesante que cambiando el metal o dependiendo de la combinación de metales se modifique tanto la actividad catalítica como la regio-selectividad de la ruptura del enlace C-O, logrando controlar así la selectividad hacia un producto específico. Por ejemplo, un catalizador de Rh/SiO_2 muestra una actividad moderada en el proceso de hidrogenólisis de alcohol tetrahidro-furfurílico en medio acuoso con una selectividad de 66% a 1,2-pentanodiol. Sin embargo, la incorporación de Mo en el catalizador resulta en un marcado incremento en la actividad y un cambio en la selectividad hacia 1,5-pentanodiol (93%).

Este interesante cambio es explicado en términos de una mejora de las interacciones entre las especies de adsorbidas y el catalizador a través de grupos oxhidrilos generados por las especies MoO_x , las cuales permiten el anclaje de las moléculas del alcohol tetrahidro-furfurílico y facilitan la ruptura del enlace C-O catalizada por los átomos de Rh vecinos⁴⁹⁻⁵¹. A pesar de esto, el mecanismo por el cual este proceso tiene lugar aún no está completamente esclarecido, por lo que se continúa investigando y varios autores han postulado distintas hipótesis intentando explicar el proceso⁵²⁻⁵⁴.

Finalmente y volviendo a la hidrogenación de furfural, algunas reacciones minoritarias también pueden derivar en la formación de compuestos no esperados a través de reordenamientos moleculares. En este sentido, el tipo de disolvente utilizado tiene una influencia significativa sobre el mecanismo del proceso de hidrogenación de furfural, modificando así los distintos productos obtenidos. Disolventes polares como alcoholes o agua favorecen reacciones de acetalización y/o reacciones de reordenamiento (apertura/ciclación). Entre los productos principales obtenidos a partir de reacciones de reordenamiento encontramos: ciclopentanona y ciclopentanol, ambos importantes como disolventes e intermedios químicos para la industria farmacéutica y cosmética.

Hronec M. *et al.*^{55,56}, han descrito que catalizadores de Pt, Pd y Ni soportado sobre carbón utilizados en medio acuoso en la hidrogenación de furfural favorecen reacciones de reordenamiento, obteniéndose buenas selectividades a ciclopentanona a partir de furfural o de alcohol furfúrico, y recientemente se ha demostrado que catalizadores basados en Ru también favorecen este mismo proceso^{57,58}.

Teniendo en cuenta todo lo antes mencionado, sería muy interesante estudiar la hidrogenación selectiva de furfural utilizando catalizadores sólidos basados en distintos metales soportados para evaluar su actividad catalítica y selectividad diferenciada, con el objetivo final de poder diseñar catalizadores a medida para obtener productos químicos de interés industrial y alto valor añadido en un solo paso de reacción ("*one-pot*"). Para que el proceso catalítico, además de efectivo, sea competitivo a nivel industrial, deben cumplirse dos premisas fundamentales: 1) el catalizador debe ser de fácil preparación y escalable a nivel industrial y 2) los materiales deben ser activos a moderadas presiones de H₂ y temperaturas de reacción.

Siguiendo esta idea, en este capítulo se presenta el estudio de una serie de catalizadores basados en Pt y Ru soportados sobre distintos óxidos metálicos en la hidrogenación de furfural para producir los respectivos alcoholes: alcohol furfúrico (FALOH) y sobre todo tetrahydro-furfúrico (THFALOH).

4.2. ESTUDIOS PRELIMINARES CON CATALIZADORES COMERCIALES

Para iniciar la investigación de la reacción de hidrogenación de furfural en fase líquida estudiamos la actividad catalítica de tres catalizadores comerciales basados en tres diferentes metales soportados sobre carbón: platino, rutenio y paladio (contenido metálico=5,0% en peso). En la siguiente tabla se presenta un resumen de los resultados de conversión de furfural y rendimientos a los productos principales de nuestro interés (i.e. alcohol furfurílico y alcohol tetrahydro-furfurílico).

Tabla 4.1 Resumen de los resultados obtenidos en la hidrogenación de furfural (FAL) con catalizadores comerciales basados en metales como: platino, rutenio o paladio soportados sobre carbón.^a

Catalizador	Conversión FAL (%mol) ^b	Rendimientos (%mol) ^b			TON ^c	
		FALOH	THFALOH	Sub-productos	FALOH	THFALOH
5,0%Pt/C	34,5	16,3	0,0	17,1	16	0
5,0%Ru/C	99,9	0,0	85,1	12,8	0	43
5,0%Pd/C	98,3	0,0	24,3	73,5	0	21

a. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

b. Conversión de furfural (FAL) y rendimientos referidos a: alcohol furfurílico (FALOH), alcohol tetrahydro-furfurílico (THFALOH) y sub-productos: productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.), productos de condensación (éteres, oligómeros, etc.).

c. TON = moles de producto * moles de metal⁻¹.

De los resultados mostrados en la Tabla 4.1 podemos dar cuenta que la actividad catalítica de cada metal en la reacción de hidrogenación de furfural resulta significativamente diferente entre cada uno de ellos, siendo rutenio y paladio los que muestran conversiones elevadas; en cuanto a la selectividad a productos encontramos diferencias como que el catalizador de platino muestra rendimientos similares tanto para alcohol furfurílico (FALOH) como para sub-productos, mientras que el catalizador de rutenio resultó claramente activo para la hidrogenación total de furfural dado que se obtuvo un elevado rendimiento ($\approx 85\%$) a alcohol tetrahydro-furfurílico (THFALOH). Finalmente el catalizador de paladio mostró un bajo rendimiento a THFALOH, pero un elevado rendimiento a sub-productos ($\approx 74\%$), lo que amerita una

investigación más a profundidad para identificar el tipo de sub-productos generados y si estos presentan un posible interés.

Con base en lo anterior, y teniendo en cuenta nuestro interés por los alcoholes provenientes de la hidrogenación de furfural y particularmente el alcohol tetrahidro-furfurílico (THFALOH), decidimos proseguir nuestra investigación evaluando la actividad catalítica de una serie de catalizadores basados en metales como platino y rutenio para la hidrogenación de furfural a alcoholes; pero, sin dejar de lado la investigación de catalizadores basados en paladio los cuáles son abordados específicamente en un capítulo posterior de la presente tesis.

4.3. ESTUDIOS CON CATALIZADORES BASADOS EN PLATINO

4.3.1. *Catalizadores de Platino soportado sobre óxidos metálicos simples*

En esta etapa de la investigación se sintetizaron una serie de catalizadores basados en Pt soportado sobre distintos soportes comerciales tipo óxidos metálicos, seleccionados entre alúmina (Al_2O_3 Nano Powder), sílice (SiO_2 Nano Powder), titania (TiO_2 Nano Active), ceria (CeO_2 Nano Powder), óxido de Mg (MgO Nano Powder) y óxido de Zn (ZnO Nano Active). También se utilizó como soporte un óxido de zirconio sintetizado en el ITQ (ZrO_2 Mezcla, con una relación de fase monoclinica/fase tetragonal $\approx 70/30$). Los catalizadores fueron preparados mediante el método de impregnación a volumen de poro —según se detalla en el Capítulo 03: Procedimientos Experimentales— para finalmente obtener un valor teórico aprox. 2% en peso de Pt sobre el soporte sólido.

Las principales propiedades físicas y texturales de los catalizadores de Pt sintetizados en este estudio se detallan en la Tabla 4.2, comparando en todos los casos con los respectivos soportes puros utilizados. Como puede observarse las cantidades de Pt finalmente incorporadas a los distintos óxidos metálicos utilizados como soporte fueron muy cercanas al 2% en peso teóricamente esperado, oscilando entre 1,9 y 2,2%, esto a pesar de las distintas áreas superficiales y volúmenes de poros presentados por cada uno de los soportes aquí estudiados.

Tabla 4.2 Propiedades físicas y texturales de los catalizadores basados en Pt soportado sobre distintos óxidos metálicos preparados en este estudio.

Catalizador	Pt* (% en peso)	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)	Soporte	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)
Pt/Al ₂ O ₃ Nano Pow	2,0	139	0,50	Al ₂ O ₃ Nano Pow	134	0,43
Pt/TiO ₂ Nano Act	2,1	122	0,33	TiO ₂ Nano Act	232	0,35
Pt/SiO ₂ Nano Pow	2,2	414	0,75	SiO ₂ Nano Pow	508	0,96
Pt/ZrO ₂ Mezcla	1,9	63	0,13	ZrO ₂ Mezcla	71	0,12
Pt/CeO ₂ Nano Pow	1,9	21	0,12	CeO ₂ Nano Pow	22	0,15
Pt/MgO Nano Pow	1,9	60	0,35	MgO Nano Pow	104	0,22
Pt/ZnO Nano Act	2,3	28	0,23	ZnO Nano Act	47	0,28
Pt/Carbón	5,0***	-----	-----	Carbón	-----	-----

* medido por ICP, ** área superficial y volumen total de poro: valores obtenidos mediante isotermas de adsorción de N₂, calculados por el método BET y método del punto único, respectivamente, *** valor teórico suministrado por el fabricante.

Así mismo, los catalizadores preparados fueron analizados por difracción de rayos X obteniéndose los distintos difractogramas para los sólidos conteniendo Pt y comparando en cada caso con el respectivo soporte de partida.

En la Figura 4.6 y Figura 4.7, podemos observar la similitud entre los patrones de difracción de los soportes y los patrones de difracción de los materiales conteniendo el metal soportado, exceptuando el catalizador Pt/SiO₂ para el resto de catalizadores no son evidentes los picos característicos para el Pt⁰, 2θ = 39,8°, 46,2° y 67,5° asignadas a las difracciones correspondientes de los planos (111), (200) y (220)⁵⁹, respectivamente.

Por lo tanto, teniendo en cuenta el bajo contenido metálico presente en los sólidos sintetizados (≈2% en peso), lo anterior es un indicativo que las partículas del metal presentan un pequeño tamaño y/o se encuentran muy bien dispersas.

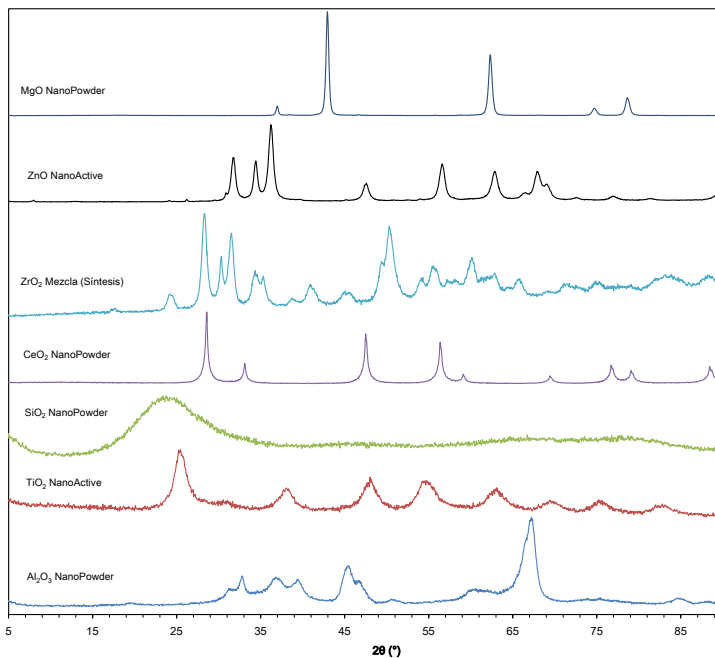


Figura 4.6 Difractogramas de rayos X para cada uno de los soportes utilizados para preparar los distintos catalizadores basados en platino.

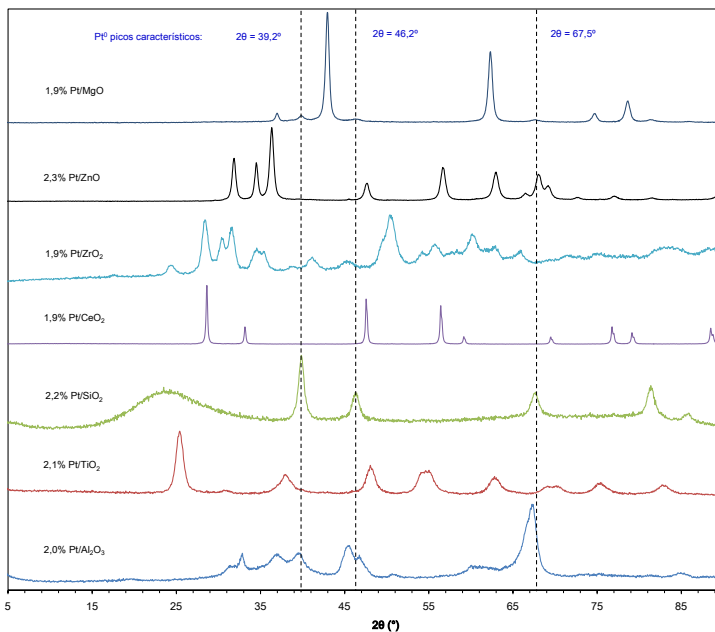


Figura 4.7 Difractogramas de rayos X para cada uno de los catalizadores sintetizados basados en platino ($\approx 2\%$ en peso) soportado sobre distintos óxidos metálicos.

La actividad catalítica de estos catalizadores fue evaluada en la reacción de hidrogenación de furfural en fase líquida, utilizando las condiciones de reacción descritas en el Capítulo 03 de la presente tesis, a saber: FAL (0,30 g), 1-butanol (1,20 g), relación FAL/1-butanol = 1/4, catalizador (20% en peso respecto de FAL), temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 6-20 horas.

En la Tabla 4.3 se presenta el resumen de los resultados obtenidos en términos de conversión de FAL, rendimiento a productos obtenidos, TON_{FALOH} y TON_{THFALOH} para la hidrogenación de furfural utilizando la serie de catalizadores basados en Pt antes mencionados. Además, la actividad catalítica obtenida en cada caso se compara con la mostrada por un catalizador comercial de referencia, en este caso un catalizador comercial de platino sobre carbón (5% en peso).

Tabla 4.3 Resumen de los resultados obtenidos en la hidrogenación de furfural (FAL) con catalizadores de Pt soportado sobre distintos óxidos metálicos.^a

Catalizador	Conversión FAL (%mol) ^b	Rendimientos (%mol) ^b			TON ^c	
		FALOH	THFALOH	Sub-productos	FALOH	THFALOH
2,0%Pt/Al ₂ O ₃	99,1	94,8	0,0	3,6	484	0
2,2%Pt/SiO ₂	68,8	64,3	0,0	3,6	247	0
2,1%Pt/TiO ₂	99,0	90,1	2,9	1,9	429	14
1,9%Pt/ZrO ₂	52,9	18,8	0,0	30,0	85	0
1,9%Pt/CeO ₂	72,6	60,1	0,0	11,9	339	0
1,9%Pt/MgO	99,9	99,4	0,0	0,0	530	0
2,2%Pt/ZnO	99,0	94,2	0,0	0,0	427	0
5,0%Pt/C	34,5	16,3	0,0	17,1	16	0

a. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

b. Conversión de furfural (FAL) y rendimientos referidos a: alcohol furfúrico (FALOH), alcohol tetrahydrofurfúrico (THFALOH) y sub-productos: productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.), productos de condensación (éteres, oligómeros, etc.).

c. TON = moles de producto * moles de metal⁻¹.

Al mismo tiempo, en la Figura 4.8 se compara la conversión alcanzada después de 20 horas de reacción por cada uno de los catalizadores de Pt soportado sintetizados versus la conversión alcanzada por el catalizador comercial, 5%Pt/C. En ella se puede observar que todos los catalizadores

sintetizados han alcanzado conversiones de furfural superiores a la del catalizador de referencia, según el siguiente orden de reactividad: Pt/Al₂O₃ ≈ Pt/MgO ≈ Pt/ZnO ≈ Pt/TiO₂ > Pt/CeO₂ > Pt/SiO₂ > Pt/ZrO₂.

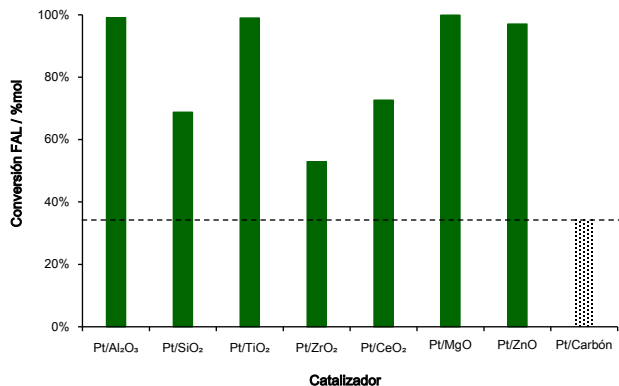


Figura 4.8 Conversiones de furfural (FAL) alcanzadas por cada uno de los catalizadores de Pt estudiados comparados con el catalizador comercial de referencia 5%Pt/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas

Además, en la Figura 4.9 se muestran las selectividades a alcoholes furfúrico alcanzadas con los catalizadores de Pt aquí estudiados y se comparan con las obtenidas para el catalizador de referencia 5%Pt/C.

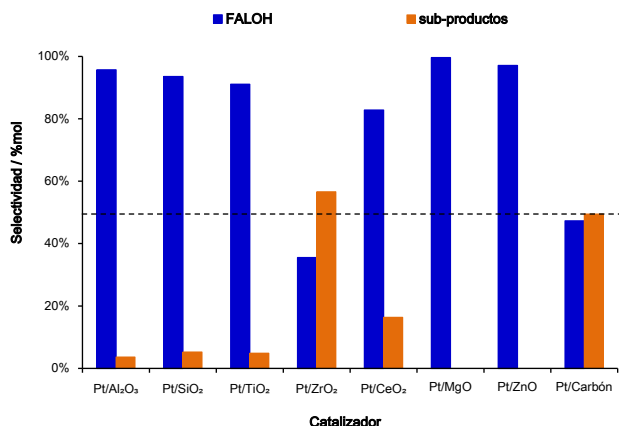


Figura 4.9 Selectividades a los principales productos de hidrogenación alcanzadas por los catalizadores de Pt soportado después de 20 horas de reacción comparadas con el catalizador de referencia 5%Pt/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C y presión de H₂ = 20 bares.

Como puede observarse, después de 20 horas de reacción la mayor parte de los catalizadores sintetizados (seis de siete) mostraron elevadas selectividades a alcohol furfurílico ($\geq 83\%$), mientras que el catalizador de referencia mostró una selectividad moderada para este alcohol cercana al 50%, incluso a bajas conversiones de FAL ($\approx 35\%$).

Las elevadas conversiones alcanzadas por los catalizadores de Pt sintetizados nos indican que en nuestras condiciones de reacción el platino es capaz de disociar de manera efectiva la molécula de hidrógeno e iniciar el mecanismo de hidrogenación. En este sentido, hemos evaluado la cinética de la reacción y el grado de avance de la misma en el tiempo, encontrando que a tiempos cortos (6 h) es posible establecer de mejor manera un orden de actividad para la serie de catalizadores estudiados, así: $\text{Pt/ZnO} \approx \text{Pt/TiO}_2 > \text{Pt/MgO} > \text{Pt/Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt/SiO}_2 > \text{Pt/CeO}_2 > \text{Pt/ZrO}_2$ en función del rendimiento a alcohol furfurílico (Ver Figura 4.10).

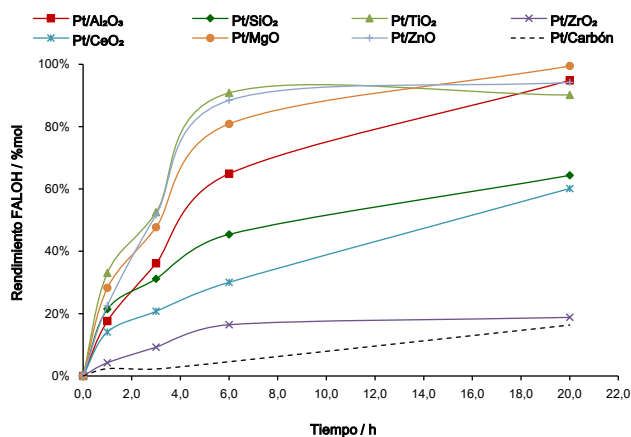


Figura 4.10 Rendimiento a alcohol furfurílico (FALOH) obtenido por cada uno de los catalizadores de platino sintetizados en función del grado de avance de la reacción (h). Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C y presión de H₂ = 20 bares.

En función de los resultados obtenidos, consideramos que la actividad de estos catalizadores de Pt está directamente relacionada con las interacciones metal-soporte que tienen lugar en cada uno de los sólidos sintetizados y que dependen en gran medida de las propiedades químicas particulares de cada soporte, y en menor grado con el área superficial del soporte. Estas interacciones metal-soporte pueden afectar la formación de las

nano-partículas metálicas, así como sus dimensiones y también la reducibilidad del metal en las condiciones de operación. Sin embargo, además de los factores antes mencionados, es necesario considerar la temperatura de la reacción y la presión de hidrógeno empleadas en nuestro estudio puesto que al comparar los resultados con otros previamente publicados en literatura observamos un orden de actividad muy diferente⁶⁰.

Como se puede observar en la Figura 4.11 todos los catalizadores sintetizados fueron capaces de alcanzar rendimientos a alcohol furfúrico superiores al alcanzado por el catalizador de referencia Pt/C, destacando entre todos los catalizadores: Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂, Pt/MgO y Pt/ZnO cuyos rendimientos resultaron mayores al 90% después de 20 horas de reacción. De entre ellos destacan dos de los catalizadores sintetizados (Pt/MgO y Pt/ZnO), ya que incluso a tiempos cortos de reacción (6 h) fueron capaces de alcanzar elevadas conversiones de furfural (≥85%) y altos rendimientos al mencionado alcohol (≥80%).

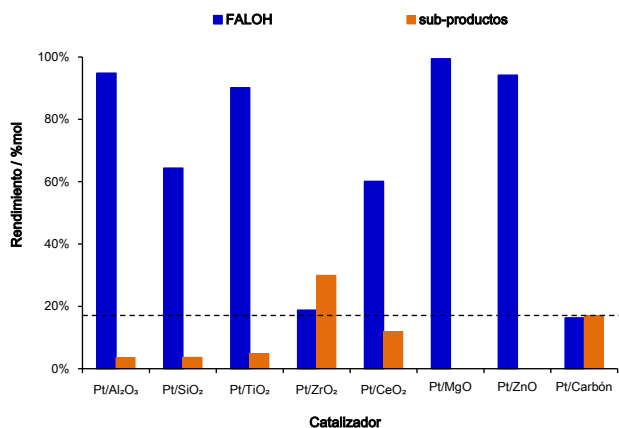


Figura 4.11 Rendimientos alcanzados después de 20 horas de reacción por distintos catalizadores de Pt soportado en la hidrogenación del FAL comparados con el catalizador de referencia 5%Pt/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C y presión de H₂ = 20 bares.

Para nuestras condiciones de reacción podemos resumir el esquema de reacción para el proceso de hidrogenación de furfural catalizada por materiales basados en platino soportado sobre óxidos metálicos según se muestra en la siguiente figura.

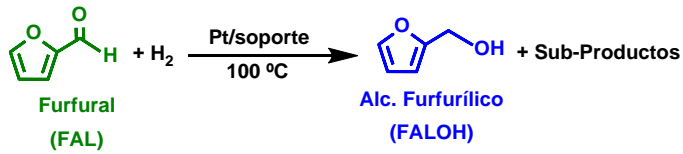


Figura 4.12 Esquema de reacción y productos principales obtenidos en la hidrogenación de furfural (FAL) con catalizadores basados en Pt soportado. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

En esta etapa de evaluación y selección de catalizadores hemos determinado que el platino soportado sobre distintos óxidos metálicos y en nuestras condiciones de reacción, presenta muy buena selectividad hacia el alcohol furfurílico, lo que demuestra la capacidad de este metal para realizar la hidrogenación del grupo carbonilo, pero una baja capacidad para la hidrogenación de los dobles enlaces del anillo furánico. En particular, los mejores resultados (selectividades y rendimientos a alcohol furfurílico) se han alcanzado con los catalizadores Pt/MgO y Pt/ZnO, seguidos muy de cerca por los materiales Pt/Al₂O₃ y Pt/TiO₂.

En este sentido, la buena selectividad mostrada por los catalizadores de platino puede ser aprovechada para la obtención del alcohol furfurílico en fase líquida y en condiciones moderadas de reacción (baja temperatura y presión), dado que como ya ha sido descrito para los catalizadores basados en platino al trabajar a temperaturas superiores a 175°C y presiones de hidrógeno superiores a 30 bares, éstos catalizan reacciones colaterales como la descarbonilación de FAL y/o la hidrogenólisis de los alcoholes producidos, incluso dependiendo del tipo de disolvente utilizado pueden llegar a catalizar reacciones de apertura del anillo^{22,55,56,61}.

Los resultados anteriores nos permiten inferir que los catalizadores basados en platino soportado sobre óxidos metálicos con propiedades neutras o con propiedades básicas (i.e. ZnO y MgO) muestran elevadas selectividades al alcohol furfurílico, mientras que catalizadores con el platino depositado sobre soportes con propiedades anfóteras o ácidas tienden a generar sub-productos afectando la selectividad a alcohol furfurílico. Sin embargo, en la serie de catalizadores sobre soportes anfóteros (i.e. TiO₂, ZrO₂ y CeO₂) resulta complicado poder establecer una relación simple entre los resultados de conversión de furfural y el rendimiento a alcohol furfurílico

alcanzado por estos catalizadores, abriendo una puerta a futuros estudios sobre la interacción metal-soporte y los distintos modos de adsorción que puede presentar la molécula de furfural sobre este tipo de catalizadores. Más aún, se podría estudiar el efecto de la combinación de Pt con otros metales sobre la hidrogenación de furfural en nuestras condiciones de reacción, puesto que ya ha sido reportado que ciertas combinaciones de metales (i.e. Ni-Fe, Ni-Ce)^{21,62}, y particularmente la combinación de platino con otros metales (i.e. Pt-Sn) tienden a favorecer la actividad y la selectividad de los catalizadores hacia la producción de alcohol furfurílico⁶³⁻⁶⁶.

4.3.2. Catalizadores de Platino soportado sobre óxidos metálicos mixtos

Es importante remarcar que nuestro objetivo principal es la obtención de productos de hidrogenación del furfural de mayor valor añadido que el alcohol furfurílico, por ejemplo el alcohol tetrahidro-furfurílico, mediante un proceso catalítico que permita además hacerlo de manera eficiente y en una sola etapa. Teniendo esto en cuenta y observando detenidamente los resultados anteriores, el material que más posibilidades nos ofrecía era el Pt/ZrO₂. Por este motivo, en una siguiente etapa investigamos la actividad del platino en la hidrogenación de furfural utilizando como soportes distintos óxidos mixtos basados en zirconia y otros óxidos metálicos, con la intención de encontrar una sinergia positiva entre los mismos. Para ello fueron sintetizados un grupo de catalizadores de Pt soportado utilizando como soportes una serie de óxidos mixtos con relación molar 1:1, basados en óxido de zirconio (i.e. ZrO₂-Al₂O₃, ZrO₂-SiO₂, ZrO₂-TiO₂, ZrO₂-CeO₂ y ZrO₂-MgO).

Cuando comparamos los resultados obtenidos por los catalizadores de platino soportado sobre óxidos simples con los resultados obtenidos por los catalizadores de Pt soportado sobre óxidos mixtos (Figura 4.13) encontramos que la combinación de óxidos en el soporte del catalizador no mejora la conversión de furfural. Así por ejemplo, la combinación ZrO₂-Al₂O₃ como soporte mostró una caída en la conversión de aproximadamente ≈45%, en comparación con la conversión alcanzada por el catalizador de Pt sobre Al₂O₃.

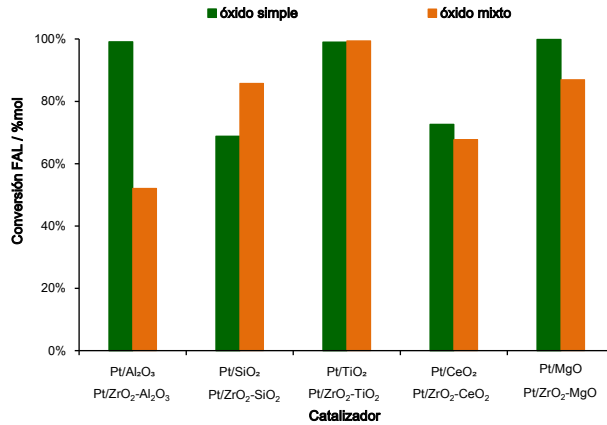


Figura 4.13 Comparación de las conversiones de furfural (FAL) alcanzadas por catalizadores de platino sobre óxidos metálicos simples versus catalizadores de platino sobre óxidos mixtos basados en óxido de zirconio. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

En cuanto a la selectividad a alcohol furfúrico, los catalizadores sobre óxidos ZrO₂-Al₂O₃ y ZrO₂-SiO₂ presentaron mayores selectividades a sub-productos afectando negativamente la selectividad al alcohol si la comparamos con la alcanzada por el catalizador con el soporte del óxido simple como puede observarse en la siguiente figura.

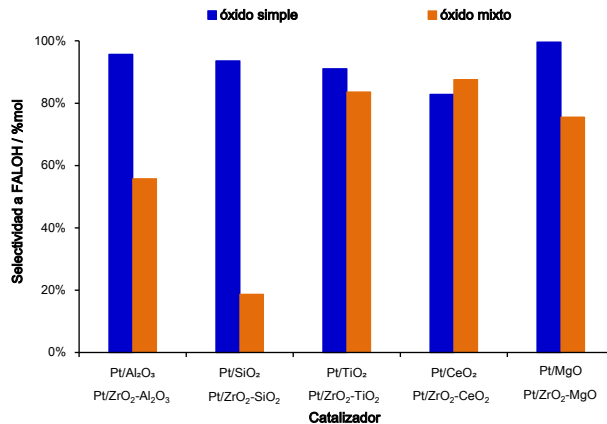


Figura 4.14 Comparación de las selectividades a los alcoholes furfúrico (FALOH) alcanzadas con catalizadores de Pt soportado sobre óxidos simples y sobre óxidos mixtos en la hidrogenación selectiva de FAL. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Hasta este punto hemos podido comprobar que bajo nuestras condiciones de reacción el platino presenta una buena capacidad para hidrogenar el grupo carbonilo del furfural generando buenos rendimientos a alcohol furfurílico (FALOH). La selectividad a este alcohol resulta afectada por el tipo de soporte sobre el que se deposita el metal, obteniéndose elevadas selectividades en el caso de soportes básicos o neutros, como por ejemplo MgO y ZnO. Sin embargo, en nuestras condiciones de reacción y sin importar el tipo de soporte sobre el cual se encuentre depositado el platino éste no es capaz de hidrogenar el anillo furánico, ya que ninguno de los catalizadores de Pt aquí sintetizados mostró selectividad a alcohol tetrahydro-furfurílico (THFALOH).

Como ya se ha mencionado en la introducción del presente capítulo, nuestro interés en el diseño de un proceso catalítico para la conversión directa y en un solo paso de furfural a alcohol tetrahydro-furfurílico radica en el hecho de que este derivado furánico tiene un gran número de aplicaciones industriales, siendo además un proceso sobre el cual encontramos pocos reportes en las revistas científicas, posiblemente debido a la serie de complicaciones que supone llevar a cabo la hidrogenación completa y selectiva de furfural.

Por lo que, teniendo en cuenta que los catalizadores basados en platino son capaces de convertir el furfural con elevadas selectividades a alcohol furfurílico, pero no al deseado alcohol tetrahydro-furfurílico continuamos nuestro estudio centrando la atención en catalizadores basados en un metal menos estudiado para el proceso de hidrogenación completa y selectiva de furfural a alcohol tetrahydro-furfurílico: el Rutenio (Ru).

4.4. ESTUDIOS CON CATALIZADORES BASADOS EN RUTENIO

4.4.1. Catalizadores de Rutenio soportado sobre óxidos metálicos simples

En esta etapa de la investigación se sintetizaron una serie de catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos soportes comerciales del tipo óxidos metálicos, seleccionados entre alúmina (Al_2O_3 Nano Powder), sílice

(SiO₂ Nano Powder), titania (TiO₂ Nano Active), ceria (CeO₂ Nano Powder), óxido de Mg (MgO Nano Powder), zirconia en su fase monoclinica (ZrO₂ Monoclinico) y zirconia en su fase tetragonal (ZrO₂ Tetragonal). También se utilizó como soporte un óxido de Zr sintetizado en el ITQ (ZrO₂ Mezcla, con una relación de fase monoclinica/fase tetragonal de ≈70/30). Los catalizadores fueron preparados mediante el método de deposición-precipitación detallado en el Capítulo 03: Procedimientos Experimentales utilizando RuCl₃.xH₂O como precursor, para finalmente obtener un valor teórico de aprox. 2% en peso de Ru sobre el soporte sólido.

Las principales propiedades físicas y texturales de los catalizadores de Ru sintetizados en este estudio se detallan en la Tabla 4.4, comparando en todos los casos, con los respectivos soportes puros utilizados.

Tabla 4.4 Propiedades físicas y texturales de los catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos óxidos metálicos preparados en este estudio.

Catalizador	Ru* (% en peso)	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)	Soporte	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)
Ru/Al ₂ O ₃ Nano Pow	1,6	144	0,49	Al ₂ O ₃ Nano Pow	134	0,43
Ru/TiO ₂ Nano Act	1,8	216	0,35	TiO ₂ Nano Act	232	0,35
Ru/SiO ₂ Nano Pow	1,7	313	0,75	SiO ₂ Nano Pow	508	0,96
Ru/ZrO ₂ Mezcla	1,7	66	0,12	ZrO ₂ Mezcla	71	0,12
Ru/CeO ₂ Nano Pow	1,9	32	0,12	CeO ₂ Nano Pow	22	0,15
Ru/MgO Nano Pow	1,6	89	0,28	MgO Nano Pow	104	0,22
Ru/ZnO Nano Act	1,8	37	0,24	ZnO Nano Act	47	0,28
Ru/Carbón	5,0***	-----	-----	Carbón	-----	-----

* medido por ICP, ** área superficial y volumen total de poro: valores obtenidos mediante isotermas de adsorción de N₂, calculados por el método BET y método del punto único, respectivamente, *** valor teórico suministrado por el fabricante.

Como puede observarse en la tabla anterior, las cantidades de Ru finalmente incorporadas a los distintos óxidos metálicos utilizados como soporte fueron algo inferiores al 2% en peso teóricamente esperado, oscilando entre 1,6 y 1,9%, siempre teniendo en cuenta las distintas áreas superficiales y volúmenes de poros presentados por los soportes aquí estudiados.

Así mismo, los catalizadores preparados fueron analizados por difracción de rayos X, obteniéndose los distintos difractogramas para los sólidos conteniendo Ru y comparando en cada caso con el respectivo soporte de partida (Figura 4.15 y Figura 4.16).

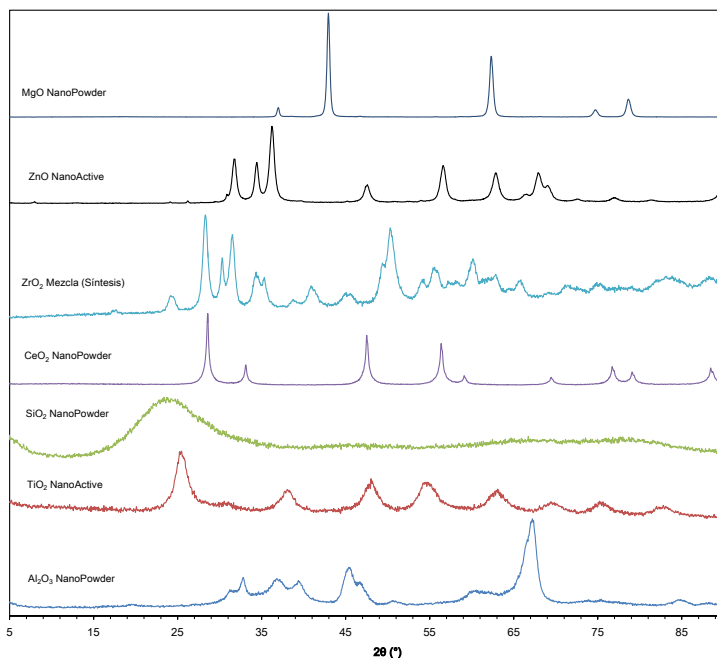


Figura 4.15 Difractogramas de rayos X para cada uno de los soportes utilizados para preparar los distintos catalizadores basados en rutenio.

De manera similar a los análisis de difracción de rayos X obtenidos para la serie de catalizadores basados en platino, exceptuando el catalizador Ru/SiO₂ para todo los restantes catalizadores de Ru soportado sintetizados no se observaron ninguno de los picos de difracción relacionados con el rutenio metálico, según reportes aparecen a $2\theta = 38,4^\circ$; $44,0^\circ$ y $69,6^\circ$, asignados a los planos: (100), (101) y (110), respectivamente; y que corresponden a la estructura hexagonal de Ru⁰.^{67,68} Los resultados anteriores nos indican la posibilidad de que las partículas del metal se encuentran muy bien dispersas y que además posean un tamaño pequeño.

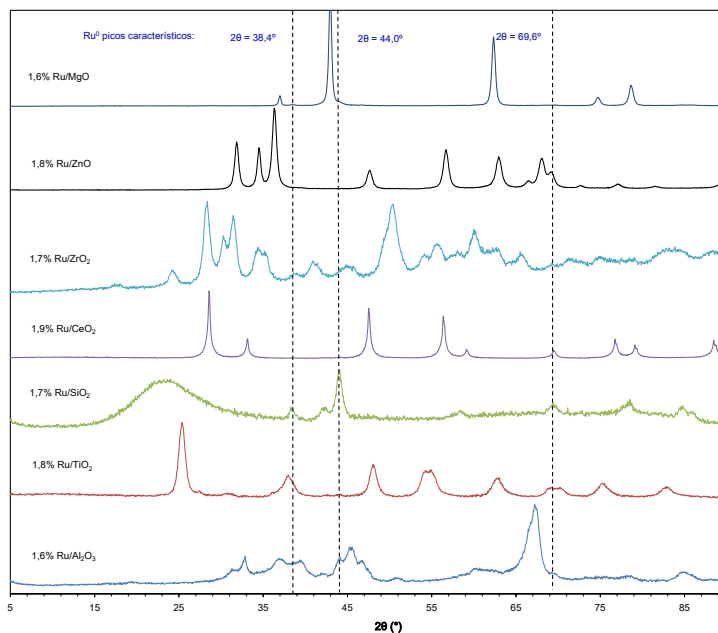


Figura 4.16 Difractogramas de rayos X para cada uno de los catalizadores sintetizados basados en rutenio ($\approx 2\%$ en peso) soportado sobre distintos óxidos metálicos.

La actividad de estos catalizadores de Ru fue evaluada en la reacción de hidrogenación de furfural en fase líquida, utilizando las condiciones de reacción descritas en el Capítulo 03 referido a los Procedimientos Experimentales de esta tesis, a saber: FAL (0,30 g), 1-butanol (1,20 g), relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador (20% en peso respecto del FAL), temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción=6-20 horas.

En la Tabla 4.5 se ha presentado el resumen de los resultados obtenidos en términos de conversión de FAL, rendimiento a los productos de reacción y TON para ambos alcoholes (FALOH y THFALOH) en la hidrogenación de furfural utilizando la serie de catalizadores basados en Ru antes mencionados. Además, la actividad catalítica obtenida en cada caso se compara con la mostrada por un catalizador comercial de referencia basado en rutenio soportado sobre carbón (5%Ru/C).

Tabla 4.5 Resumen de los resultados obtenidos en la hidrogenación de FAL con catalizadores de Ru soportado sobre distintos óxidos metálicos.^a

Catalizador	Conversión FAL (%mol) ^b	Rendimientos ^b (%mol)			TON ^c	
		FALOH	THFALOH	Sub-productos	FALOH	THFALOH
1,6%Ru/Al ₂ O ₃	99,9	0,0	84,6	14,4	0	216
1,7%Ru/SiO ₂	99,1	66,5	30,9	1,4	186	87
1,8%Ru/TiO ₂	99,4	93,4	3,1	0,0	259	9
1,7%Ru/ZrO ₂	99,5	53,0	40,7	2,7	132	101
1,9%Ru/CeO ₂	87,0	85,8	0,0	0,0	212	0
1,6%Ru/MgO	65,0	63,8	0,0	0,0	209	0
1,8%Ru/ZnO	99,8	96,0	0,0	0,0	285	0
5,0%Ru/C	99,9	0,0	85,1	12,8	0	41

a. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

b. Conversión de furfural (FAL) y rendimientos referidos a: alcohol furfurílico (FALOH), alcohol tetrahydrofurfurílico (THFALOH) y sub-productos: productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.), productos de condensación (éteres, oligómeros, etc.).

c. TON = moles de producto * moles de metal⁻¹.

En la Figura 4.17 se compara la conversión de FAL alcanzada por los catalizadores de Ru sintetizados vs la conversión alcanzada por el catalizador comercial, 5%Ru/C. En ella podemos observar que cinco de los siete catalizadores sintetizados han alcanzado conversión completa de furfural al igual que el catalizador de referencia, lo cual denota que los catalizadores sintetizados presentan una elevada actividad para la hidrogenación de furfural.

Así mismo, en la Figura 4.17 podemos observar la evolución de la conversión de FAL con el tiempo para los distintos catalizadores de Ru aquí ensayados concluyendo que bajo nuestras condiciones de reacción los catalizadores de rutenio resultaron activos para la hidrogenación de furfural incluso a tiempo cortos de reacción (6 h). Así, cuatro de los catalizadores de Ru alcanzaron conversiones de furfural superiores al 80%, pudiéndose establecer el siguiente orden de actividad: Ru/ZrO₂ > Ru/ZnO > Ru/Al₂O₃ ≈ Ru/TiO₂ > Ru/SiO₂ > Ru/CeO₂ > Ru/MgO.

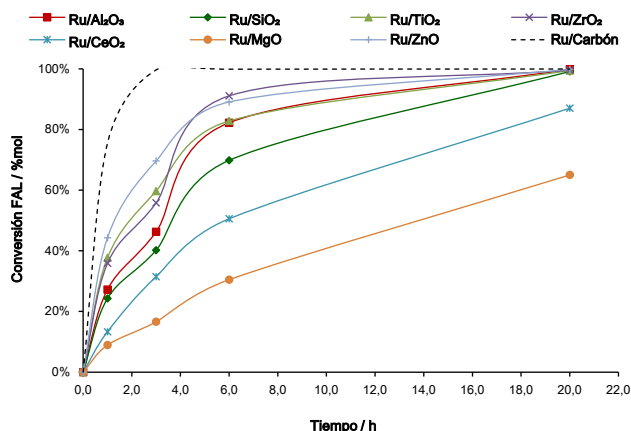


Figura 4.17 Conversiones de furfural (FAL) alcanzadas por cada uno de los catalizadores de Ru estudiados comparados con el catalizador comercial de referencia 5%Ru/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, Temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

En cuanto a las selectividades observadas con los catalizadores de rutenio sintetizados, éstos resultaron ser altamente selectivos a dos productos principales de reacción: alcohol furfurílico y alcohol tetrahydro-furfurílico, pudiéndose distinguir dos segmentos durante el transcurso de la reacción, a saber: a tiempos cortos de reacción (ver Figura 4.18) se alcanzaron selectividades mayoritarias al alcohol furfurílico (90-100%).

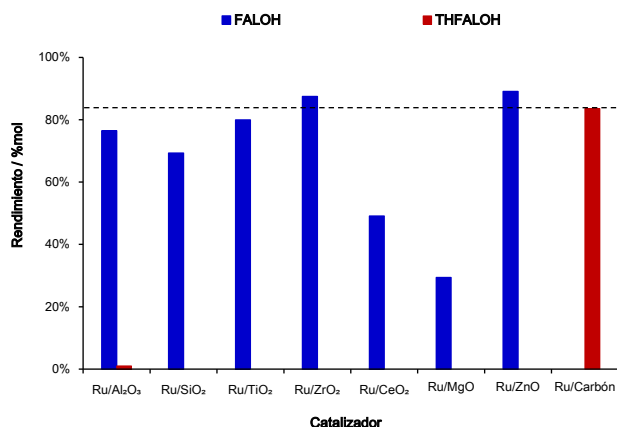


Figura 4.18 Rendimientos alcanzados por distintos catalizadores de Ru soportado en la hidrogenación de FAL después de 6 horas de reacción comparados con el catalizador de referencia 5%Ru/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares.

Mientras que a tiempos largos de reacción (20 h) se observaron selectividades a los dos alcoholes antes mencionados que oscilaron entre 50–99% para el alcohol furfúrico y entre 30–85% para el alcohol tetrahydrofurfúrico, dependiendo del catalizador de Ru en cada caso (Figura 4.19).

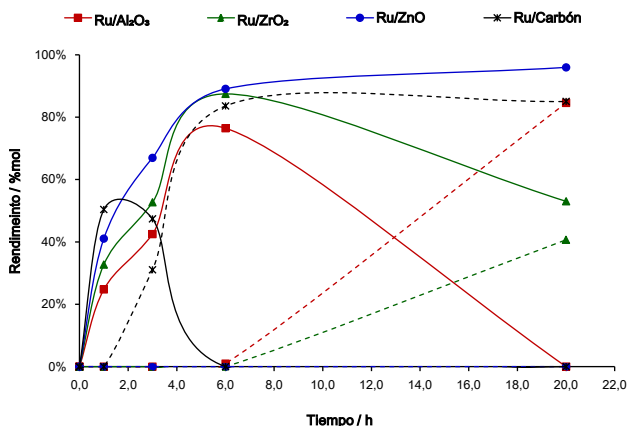


Figura 4.19 Rendimientos a alcohol furfúrico (FALOH) y a alcohol tetra-hidrofurfúrico (THFALOH) en función del tiempo de reacción alcanzados por tres de los catalizadores basados en rutenio, comparados con el catalizador comercial de referencia 5%Ru/C. Líneas continuas: rendimiento a FALOH y Líneas discontinuas: rendimiento a THFALOH. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Cabe mencionar que a tiempos cortos de reacción (6 h) el catalizador de referencia 5%Ru/C ya alcanza una elevada selectividad (83%) a alcohol tetrahydro-furfúrico la cual aumenta hasta el 85% después de 20 horas de reacción, esta elevada actividad mostrada por el catalizador de referencia es el resultado de su alto contenido metálico (5% en peso de Ru) siendo éste más del doble en comparación con el contenido de Ru presente en nuestros catalizadores. Los resultados aquí obtenidos son comparables a los publicados por Merat N. *et al.*²⁵, para un catalizador de 5%Ru/C trabajando a 130°C y con metanol como disolvente, dado que el catalizador se mostró poco activo al trabajar en ausencia de disolvente. Además, estos resultados obtenidos con el catalizador 5%Ru/C también son similares a los recientemente presentados por Bao Y. *et al.*^{69,70}, en su reivindicación de catalizadores basados en Ru para el proceso de obtención de alcoholes (i.e. 1-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol y alcohol tetrahydro-furfúrico) a partir de la hidrogenación de furfural en lecho fijo a 200°C y ≈70 bares de H₂.

Estos resultados nos permiten inferir que el mecanismo de la reacción de hidrogenación completa y selectiva de FAL a THFALOH en presencia de catalizadores de Ru soportado ocurre en dos etapas con formación de FALOH como producto primario de reacción (Figura 4.19). Además, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en cuanto a las selectividades hacia los dos alcoholes (FALOH y THFALOH) podemos dividir a los catalizadores de Ru soportados aquí estudiados en dos grupos bien diferenciados, a saber: 1) los catalizadores Ru/Al₂O₃, Ru/ZrO₂, Ru/SiO₂ (y en menor medida Ru/TiO₂) que durante el proceso reactivo son capaces de hidrogenar el FAL a FALOH y posteriormente el FALOH al correspondiente THFALOH, y 2) los catalizadores Ru/CeO₂, Ru/ZnO y Ru/MgO que sólo producen la hidrogenación de FAL hasta FALOH.

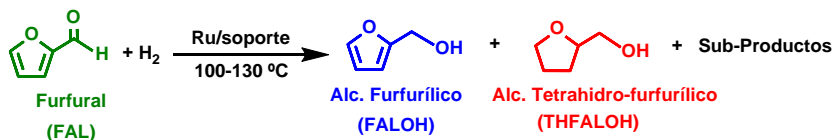


Figura 4.20 Esquema de reacción y productos principales obtenidos en la hidrogenación de furfural (FAL) con catalizadores basados en Ru soportado. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

La selectividad a ambos alcoholes encontrada con algunos de nuestros catalizadores (i.e. Ru/ZnO, Ru/MgO, Ru/Al₂O₃ y Ru/ZrO₂) contrasta con reportes previos en los que utilizando catalizadores de rutenio soportado sobre carbón o nanotubos de carbono necesitan trabajar a temperaturas entre 50-90°C sacrificando de esta manera la conversión de furfural (<23%mol) para poder obtener buenas selectividades a alcohol furfurílico (60-90%mol)⁷¹, dado que incrementar la temperatura de reacción (≥160°C) provoca un descenso en la selectividad a alcohol tetrahidro-furfurílico debido a las reacciones de hidrogenólisis, como también ha sido demostrado por Panagiotopoulou P. *et al.*^{72,73}, estos últimos autores concluyen además que la fase activa en sus catalizadores es una combinación de especies Ru⁰ y RuO_x, siendo estas últimas especies —promotoras de sitios ácidos tipo Lewis— las responsables de la ruta de hidrogenólisis que incrementa la selectividad a 2-metilfurano. Otros investigadores han indicado que incluso dependiendo del tipo de disolvente utilizado se pueden favorecer ciertas reacciones de reordenamiento y apertura

del anillo furánico, disminuyendo de esta forma la selectividad a alcohol tetrahydro-furfurílico⁷⁴.

Como ya se ha mencionado, a tiempos cortos de reacción los catalizadores Ru/ZrO₂, Ru/ZnO, Ru/Al₂O₃ y Ru/TiO₂ alcanzaron elevadas conversiones de furfural (entre 80–91%), siendo también altamente selectivos al alcohol furfurílico, con rendimientos de entre 80–90% para el citado alcohol (ver Figura 4.18). De entre estos catalizadores resultan interesantes Ru/TiO₂ y especialmente Ru/ZnO, ya que después de 20 horas de reacción continúan mostrando elevadas selectividades al alcohol furfurílico, incrementando su rendimiento hasta el 93 y 96%, respectivamente (Figura 4.21).

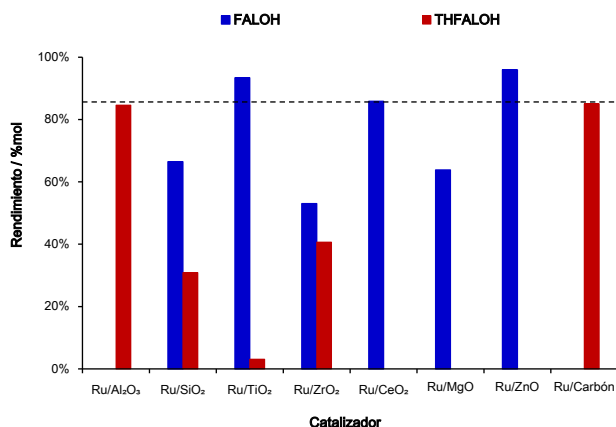


Figura 4.21 Rendimientos alcanzados por distintos catalizadores de Ru soportado en la hidrogenación de FAL después de 20 horas de reacción comparados con el catalizador de referencia 5%Ru/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares.

Con respecto al rendimiento a alcohol tetrahydro-furfurílico en la hidrogenación de FAL catalizada por nuestros materiales conteniendo Ru, dos de los catalizadores sintetizados alcanzaron rendimientos de moderados a elevados después de 20 horas de reacción (Figura 4.21). En particular, el catalizador Ru/Al₂O₃ alcanzó un rendimiento muy elevado (≈85%) y comparable al alcanzado por el catalizador de referencia 5%Ru/C, mientras que con el catalizador Ru/ZrO₂ se obtuvo un rendimiento relativamente moderado ≈41%.

En general, la selectividad a alcohol furfurílico observada con los catalizadores Ru/TiO₂ y principalmente Ru/ZnO y la selectividad a alcohol

tetrahidro-furfurílico observada con los catalizadores Ru/Al₂O₃ y Ru/ZrO₂ son indicativas de que el rutenio posee la suficiente capacidad para hidrogenar el grupo carbonilo del furfural sin importar sobremanera el tipo de soporte empleado, mientras que la hidrogenación del anillo furánico debe ser función de interacciones metal-soporte que permitan la adsorción de la molécula de furfural minimizando por ejemplo efectos de repulsión electrónica debida fundamentalmente a los dobles enlaces del anillo furánico. En nuestras condiciones de reacción y según los resultados obtenidos en este trabajo, la capacidad del Ru de hidrogenar el anillo furánico parece estar favorecida en soportes con mayor acidez.

Teniendo en cuenta que ambos alcoholes (i.e. FALOH y THFALOH) derivados de la hidrogenación de furfural son productos de interés industrial los resultados obtenidos a partir de los catalizadores basados en Ru soportado aquí estudiados son altamente destacables, dado que trabajando en condiciones moderadas de reacción (100°C y 20 bares de H₂) podemos controlar el proceso hacia la producción de uno u otro alcohol, dependiendo de la elección del tipo de soporte sobre el cual se deposite el rutenio.

Además, no hemos encontrado hasta el momento antecedentes ni investigaciones previas en las cuales se estudie el efecto que tiene el tipo de soporte en catalizadores de rutenio soportado sobre la conversión y particularmente la selectividad a distintos productos en la reacción de hidrogenación de furfural a alcohol tetrahidro-furfurílico en condiciones moderadas de reacción, la mayor parte de estudios utilizan como catalizador Ru/Carbón; existen referencias bibliográficas en las cuales se investigan Ru/Al₂O₃ y Ru/TiO₂ como catalizadores para hidrogenar compuestos carbonílicos alifáticos derivados de biomasa (i.e. acetaldehído, acetona, propanal, etc.) y se destaca la posibilidad de utilizarse como catalizadores en una etapa previa de estabilización/mejoramiento de bio-aceites provenientes de pirólisis de biomasa^{75,76}.

Más aún, los resultados mostrados por nuestros catalizadores de Ru soportado son más destacables si consideramos el hecho de que contienen menos de la mitad de metal en comparación con la cantidad de rutenio contenida en el catalizador comercial de referencia (5%Ru/C). Para comparar

de mejor manera la actividad de todos los catalizadores de Ru aquí estudiados en la hidrogenación selectiva de FAL, se han calculado los respectivos valores de TON (moles de producto* mol de Ru en el catalizador $^{-1}$) después de 20 horas de reacción para cada uno de los alcoholes y los resultados se muestran en la Figura 4.22.

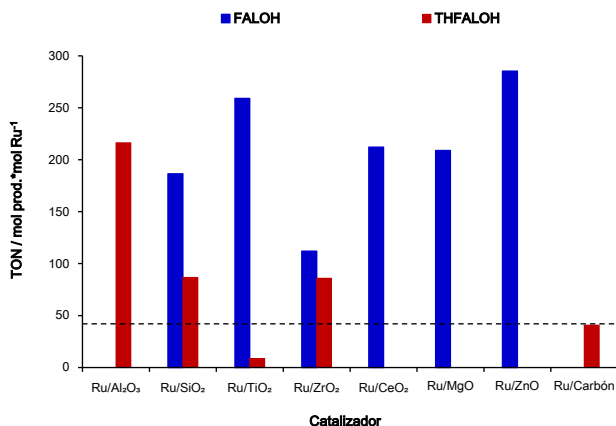


Figura 4.22 Valores de TON calculados para los distintos catalizadores de Ru soportado en la hidrogenación de FAL comparados con el catalizador comercial de referencia 5%Ru/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Como puede observarse, tres de los catalizadores sintetizados reportan valores de TON para el alcohol tetrahydro-furfurílico (i.e. Ru/Al₂O₃, Ru/SiO₂ y Ru/ZrO₂: 216, 87 y 86, respectivamente) muy superiores al reportado por el catalizador de referencia (Ru/Carbón: 41), junto a estos catalizadores resultan destacables los catalizadores Ru/TiO₂ y Ru/ZnO, los cuales muestran elevados valores de TON para el alcohol furfurílico (TON de 259 y 285, respectivamente). Si interpretamos estos valores calculados de TON como la productividad del alcohol correspondiente por mol de metal presente en el reactor se puede claramente concluir que con los catalizadores de Ru soportado aquí estudiados (i.e. Ru/Al₂O₃ y Ru/ZrO₂) se alcanzan productividades al THFALOH de entre 2 y 5 veces superiores a las obtenidas con el catalizador comercial 5%Ru/C en la hidrogenación selectiva de FAL.

De manera general y en función de los resultados antes discutidos hemos podido demostrar que los catalizadores basados en rutenio soportado presentan una buena actividad y, dependiendo del tipo de óxido metálico

empleado como soporte puede obtenerse una excelente selectividad a alcohol furfúrico o bien a alcohol tetrahydro-furfúrico, siendo estos dos alcoholes hidrogenados los productos mayoritarios obtenidos a partir de la hidrogenación de furfural en las condiciones moderadas de reacción empleadas en este trabajo (1-butanol como disolvente, a 100°C y 20 bares de H₂ durante 6-20 horas de reacción). Las actividades de algunos de estos catalizadores de Ru soportado —con respecto a la producción de alcohol tetrahydro-furfúrico— resultaron comparables e incluso superiores a la actividad mostrada por el catalizador comercial 5%Ru/C utilizado como referencia.

Además, el metal (Ru) parece presentar diferentes interacciones dependiendo del tipo de soporte sobre el cual haya sido depositado, lo que influye sobre la manera en la que las moléculas tanto de hidrógeno como de furfural y de intermedios de reacción son adsorbidas y reaccionan sobre la superficie del catalizador y el sitio activo. Como resultado de estas diferentes interacciones, según el tipo de soporte, se observan selectividades elevadas a alcohol furfúrico para catalizadores con soportes como: TiO₂, ZnO, CeO₂ y MgO, selectividades elevadas a alcohol tetrahydro-furfúrico para el catalizador soportado sobre Al₂O₃ y moderadas para el catalizador con soporte de ZrO₂, y finalmente selectividades similares a ambos alcoholes para el catalizador con soporte de SiO₂.

En este sentido, los mecanismos involucrados en el proceso de hidrogenación de furfural mediante catalizadores de rutenio sobre soportes tipo óxidos metálicos no han sido abordados en la literatura científica, y solamente se ha estudiado el mecanismo para la hidrogenación de furfural y derivados utilizando Ru sobre carbón.

El mecanismo de la hidrogenación de grupos carbonilos mediante catalizadores de rutenio debe ser un proceso complejo según lo comentan Jae J. *et al.*⁷⁷, y Gilkey M. *et al.*⁷⁸, en la hidrogenación e hidrogenólisis de derivados furánicos (i.e. 5-hidroxi metil-furfural y furfural) mediante transferencia de hidrógeno utilizando alcoholes secundarios como dadores de hidrógeno, para obtener productos como: 2,5-dimetilfurano o 2-metilfurano, respectivamente. El mecanismo de la reacción fue interpretado con base en la sinergia existente

entre especies metálicas Ru^0 y especies RuO_x (sitios ácidos de Lewis), las cuales fueron identificadas mediante reducción a temperatura programada y confirmadas a través de estudios de XPS y EXAFS^{72,73}. Para elucidar el rol de la acidez de Lewis en la hidrogenólisis de alcohol furfurílico a 2-metilfurano los cálculos de DFT indican que sobre la superficie de RuO_2 (110) la etapa limitante del proceso es la ruptura del enlace C-O de la cadena lateral y que la reacción puede llevarse a cabo más fácilmente mediante la activación del anillo furánico vía la inserción de un átomo de hidrógeno^{79,80}.

Como ya se ha mencionado en reiteradas oportunidades en esta memoria, nuestro interés se centra fundamentalmente en la obtención directa del alcohol tetrahydro-furfurílico a partir de FAL. Este alcohol es uno de los derivados más importantes obtenidos de furfural, siendo un compuesto biodegradable y altamente soluble en agua, propiedades que lo hacen muy interesante a nivel industrial. Actualmente, se obtiene mediante un proceso en dos etapas utilizando dos catalizadores diferentes (ver Figura 4.3, pág. 86), por lo que el desarrollo de un proceso catalítico sostenible para obtener este compuesto a partir de furfural sería muy interesante, sobre todo la hidrogenación completa del anillo furánico evitando la formación de subproductos no deseados de apertura del anillo furánico, tales como 1,5-pentanodiol o 1,2-pentanodiol, entre otros.

4.4.2. Estudios para la obtención selectiva de alcohol tetrahydro-furfurílico (THFALOH) con los catalizadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Ru/ZrO_2

Con base en la información citada en la sección anterior y teniendo en cuenta los resultados hasta ahora obtenidos en la hidrogenación selectiva de FAL con los catalizadores de Ru soportado, en esta sección centraremos nuestra atención en dos catalizadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Ru/ZrO_2 , los cuales presentaron elevadas conversiones de furfural y promisorios rendimientos a alcohol tetrahydro-furfurílico (ver Tabla 4.5, pág. 108 y Figura 4.21, pág. 112).

En este sentido y con el objetivo de incrementar el rendimiento al alcohol hidrogenado de interés (THFALOH), se realizaron experimentos con los dos catalizadores de Ru mencionados donde aumentamos la temperatura de reacción de 100°C a 130°C, manteniendo constantes el resto de

condiciones experimentales, tales como: cantidad de reactivos y disolvente, cantidad de catalizador, presión de H_2 , tiempo de reacción y velocidad de agitación. Como se puede observar en la Figura 4.23, el aumento de la temperatura de reacción tiene un efecto positivo en el caso del catalizador Ru/ZrO_2 , produciendo un incremento en la selectividad a alcohol tetrahydro-furfurílico de $\approx 37\%$ lo cual se traduce en un aumento del rendimiento a este producto que pasa de 41% (a $100^\circ C$) a 77% (a $130^\circ C$) después de 20 horas de reacción. Por el contrario, el aumento de temperatura afecta de manera negativa el rendimiento a alcohol tetrahydro-furfurílico en el caso del catalizador Ru/Al_2O_3 , y también ocurre lo mismo para el catalizador de referencia 5% Ru/C .

Para estos dos catalizadores el incremento de la temperatura provoca el aumento de la formación de sub-productos debido a que en estas condiciones los catalizadores llevan también a cabo reacciones paralelas a la hidrogenación, como es el caso de reacciones de apertura del anillo furánico (aumento del rendimiento a sub-productos $\approx 10\%mol$); este aumento en la actividad hacia reacciones colaterales es debida a las propiedades ácidas del soporte en el caso de Ru/Al_2O_3 o debido al elevado contenido metálico en el caso de $Ru/carbón$.

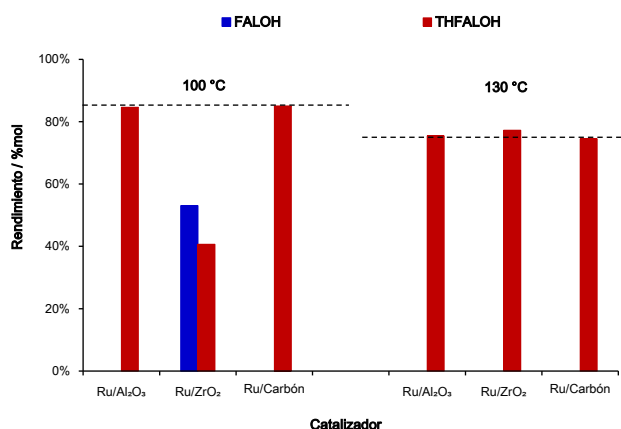


Figura 4.23 Rendimiento a alcohol tetrahydro-furfurílico alcanzados con los catalizadores Ru/Al_2O_3 , Ru/ZrO_2 y 5% Ru/C en función de la temperatura ($100^\circ C$ vs $130^\circ C$) en la hidrogenación de FAL. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, presión de $H_2 = 20$ bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Después de estudiar la influencia del aumento de la temperatura, estudiamos también el efecto de la relación entre la cantidad de catalizador de Ru en la hidrogenación selectiva de furfural, con el objetivo de determinar la cantidad de catalizador óptima para obtener los mejores rendimientos al alcohol tetrahidro-furfurílico. En la Figura 4.24 se muestra como para ambos catalizadores (i.e. Ru/ZrO₂ y Ru/Al₂O₃) la conversión de furfural resulta directamente proporcional a la cantidad de catalizador presente en el sistema (expresada en porcentaje en peso respecto a FAL), alcanzándose una conversión completa de FAL a partir del 20% en peso de catalizador, incluso a tiempos cortos de reacción (6 h), siendo estos resultados comparables a los obtenidos con el catalizador de referencia 5%Ru/C.

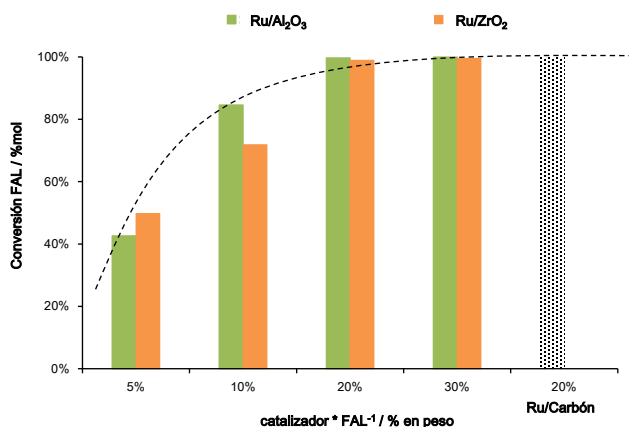


Figura 4.24 Conversiones de furfural (FAL) alcanzadas después de 6 horas de reacción con los catalizadores Ru/Al₂O₃, Ru/ZrO₂ y 5%Ru/C en función de la cantidad de catalizador en el sistema (% en peso = relación catalizador/FAL). Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, temperatura = 130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Con respecto al rendimiento a alcohol tetrahidro-furfurílico los resultados de la Figura 4.25 presentan un tendencia similar a la observada para la conversión de furfural en función de la cantidad de catalizador de Ru soportado, es decir cuanto mayor es el porcentaje de catalizador en relación a la masa de FAL presente en el sistema mayor es el incremento alcanzado en el rendimiento a este producto. Así, a partir de un porcentaje de catalizador del 20% en peso con relación a la masa inicial de furfural, ambos catalizadores (Ru/Al₂O₃ y Ru/ZrO₂) son capaces de alcanzar rendimientos a alcohol tetrahidro-furfurílico similares a los obtenidos con el catalizador de referencia

5%Ru/C en la hidrogenación selectiva de FAL después de 20 horas de reacción (ver Figura 4.25). Si consideramos que nuestros catalizadores de Ru soportado aquí estudiados presentan una cantidad significativamente menor de rutenio en comparación con el material de referencia 5%Ru/C, al calcular los valores de TON referidos a alcohol tetrahidro-furfurílico en cada caso encontramos una clara ventaja en la actividad y productividad lograda por los catalizadores de Ru/Al₂O₃, Ru/ZrO₂ sintetizados con valores de TON: 155 y 157, respectivamente; mientras que para el catalizador de referencia 5%Ru/C el TON calculado tan sólo es de 27.

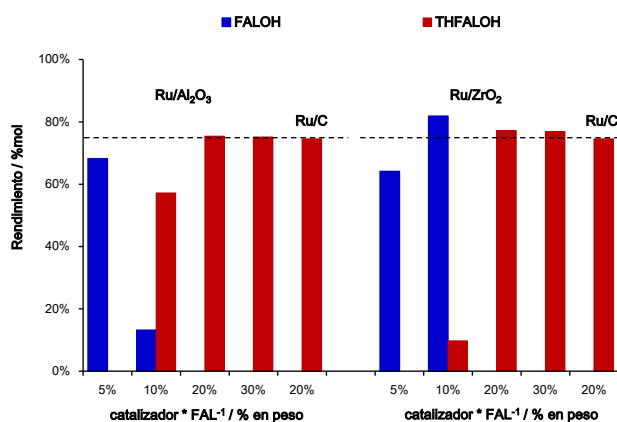


Figura 4.25 Rendimientos a los alcoholes FALOH y THFALOH en la hidrogenación de FAL alcanzados con los catalizadores Ru/Al₂O₃ y Ru/ZrO₂ en función de la cantidad de catalizador en el sistema (% en peso respecto al FAL). Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, temperatura = 130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

4.4.3. Estudio de la influencia del soporte en el catalizador Ru/Al₂O₃

Después de haber estudiado para los dos catalizadores de Ru soportado seleccionados (Ru/ZrO₂ y Ru/Al₂O₃) factores fundamentales del proceso, tales como la temperatura de reacción, la cantidad de catalizador y sus respectivos efectos sobre la conversión de reactivo y los rendimientos a los alcoholes hidrogenados en la reacción de hidrogenación selectiva de furfural, centramos nuestra atención en la elevada actividad e interesante selectividad que presenta el catalizador Ru/Al₂O₃. En este sentido, decidimos evaluar si esta actividad y sobre todo la selectividad observada estaban relacionadas con la naturaleza química de la superficie del soporte. Para ello, preparamos tres

nuevos catalizadores de rutenio soportado sobre alúminas comerciales tratadas químicamente tipo ácido ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$), neutro ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}$) y tipo básico ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$), para de esta manera comparar su actividad y selectividad con respecto a la mostrada por el catalizador de rutenio preparado sobre Al_2O_3 NanoPowder ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NanPow}$) hasta ahora discutido. Para estas distintas alúminas utilizadas como soportes se realizaron determinaciones cualitativas de su acidez-basicidad a través de medidas de pH de suspensiones acuosas (5% en peso). Así mismo, las principales propiedades físicas y texturales de los tres catalizadores basados en Ru soportado sobre distintas alúminas se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Propiedades físicas y texturales de los catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos tipos de óxido de aluminio.

Catalizador	Ru* (% en peso)	S_{BET}^{**} (m^2g^{-1})	V_p^{**} (cm^3g^{-1})	pH***
Ru/ Al_2O_3 -Ácida	1,8	140	0,28	4,8
Ru/ Al_2O_3 -Neutra	1,7	145	0,29	7,7
Ru/ Al_2O_3 -Básica	1,8	148	0,27	9,4
Ru/ Al_2O_3 -NanPow	1,6	144	0,49	7,4

* medido por ICP, ** área superficial y volumen total de poro: valores obtenidos mediante isotermas de adsorción de N_2 , calculados por el método BET y método del punto único, respectivamente, *** pH medido en una suspensión acuosa (5% en peso).

En la Figura 4.26 podemos observar como los patrones de difracción para los tres tipos de alúmina tratados químicamente resultan prácticamente idénticos, mostrando mayoritariamente picos característicos de la fase gamma (γ) $2\theta = 31,9^\circ$; $37,7^\circ$, $45,9^\circ$ y $66,9^\circ$, con un sistema cristalino tipo cúbico; mientras que la alúmina sin tratar químicamente (Al_2O_3 NanoPowder) resultó diferente a las tres anteriores mostrando mayoritariamente picos característicos de la fase delta (δ) $2\theta = 32,8^\circ$; $36,8^\circ$, $39,5^\circ$, $45,6^\circ$ y $67,2^\circ$, con un sistema cristalino tipo tetragonal.

Además, los materiales de Ru soportado sobre distintas alúminas fueron analizados por difracción de rayos X, obteniéndose los distintos difractogramas para los sólidos conteniendo Ru (Figura 4.27) y comparando en cada caso con el patrón de difracción para cada uno de los respectivos soportes de partida (Figura 4.26).

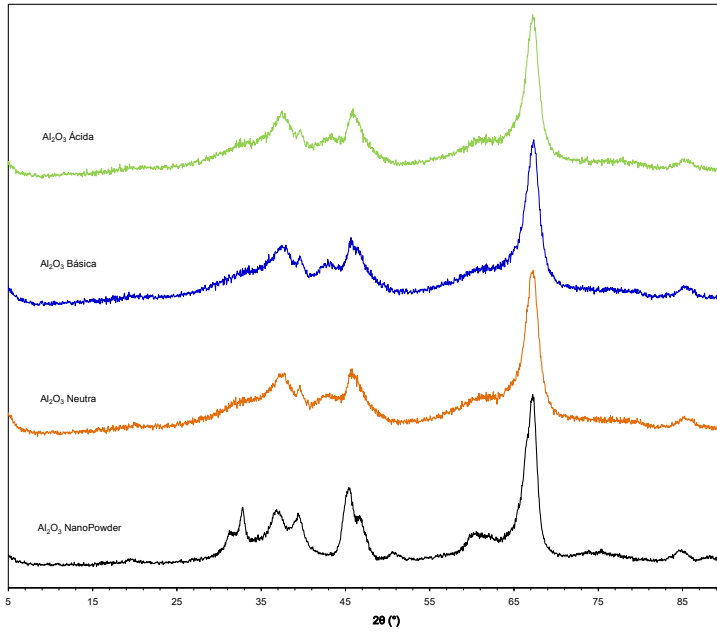


Figura 4.26 Comparación de difractogramas de rayos X para los cuatro distintos tipos de óxido de aluminio utilizados como soportes: Al₂O₃ Ácida, Al₂O₃ Neutra, Al₂O₃ Básica y Al₂O₃ NanoPowder.

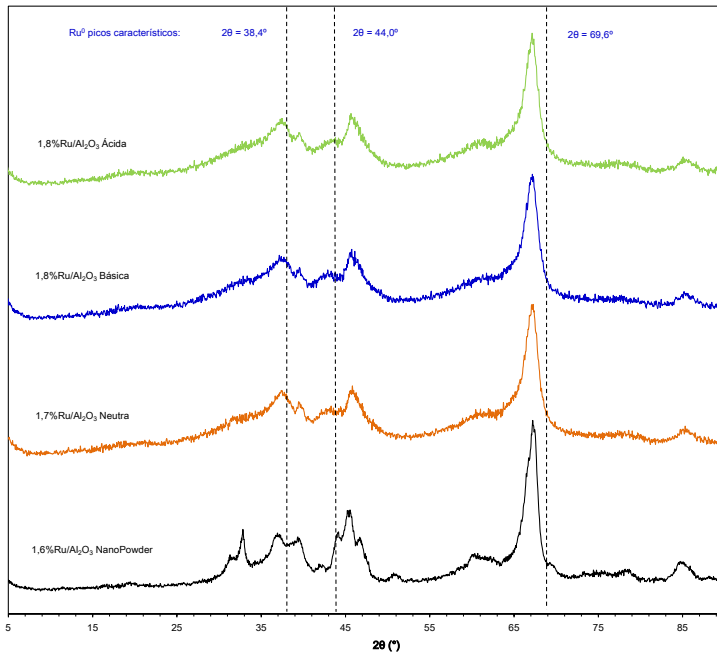


Figura 4.27 Comparación de difractogramas de rayos X para los cuatro distintos catalizadores de Ru/Al₂O₃: Ru/Al₂O₃ Ácida, Ru/Al₂O₃ Neutra, Ru/Al₂O₃ Básica y Ru/Al₂O₃ NanoPowder.

Como puede observarse en la Figura 4.27, los difractogramas de rayos X entre los distintos soportes (Al_2O_3) y los catalizadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizados resultaron similares a los mostrados por sus respectivos soportes, este hecho nos indica que el procedimiento de incorporación y posterior reducción del metal no modifica la estructura del soporte. Además, para los tres catalizadores sintetizados no se observaron ninguno de los picos de difracción relacionados con el rutenio metálico, que comúnmente aparecen a $2\theta = 38,4^\circ$; $44,0^\circ$ y $69,6^\circ$, asignados a los planos: (100), (101) y (110), respectivamente, y que corresponden a la estructura hexagonal de Ru^0 .^{67,68} Como ya se ha mencionado, los resultados anteriores indican la posibilidad de que las partículas del metal se encuentren muy bien dispersas en el soporte y que además posean un tamaño pequeño.

En la Figura 4.28 presentamos los principales resultados obtenidos con los tres catalizadores preparados de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la hidrogenación selectiva de FAL. Donde podemos observar que los tres catalizadores presentan conversiones prácticamente completas de furfural ($\approx 100\%$), mientras que las diferencias observadas para estos catalizadores en la selectividad a productos de hidrogenación son muy significativas.

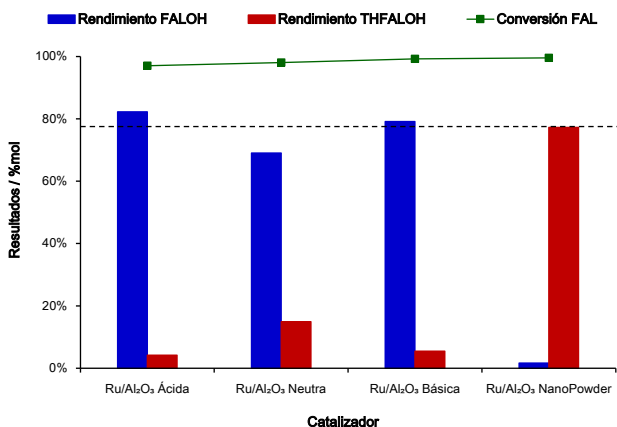


Figura 4.28 Comparación de los resultados catalíticos (conversión de FAL y rendimientos a alcoholes) obtenidos en la hidrogenación de FAL con los catalizadores de Ru sobre distintos tipos de alúmina (i.e. Ácida, Neutra, Básica y NanoPowder). Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, temperatura = 100°C , presión de H_2 = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Así, el catalizador de rutenio soportado sobre Al_2O_3 -NanoPow resultó ser altamente selectivo ($\approx 80\%$) al alcohol tetrahidro-furfurílico (THFALOH), mientras que los catalizadores de rutenio soportado sobre Al_2O_3 -Ácida, Al_2O_3 -Neutra y Al_2O_3 -Básica, respectivamente, mostraron selectividades elevadas a alcohol furfurílico (70-85%) y muy bajas al THFALOH (4-15%), demostrando éstos tres últimos una baja capacidad para hidrogenar el anillo furánico.

Estos resultados catalíticos evidencian que las propiedades químicas y estructurales que presenta el soporte Al_2O_3 en el catalizador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ juegan un papel importante en el mecanismo de reacción, estableciéndose una sinergia con las especies de rutenio metálico en la superficie del soporte, lo cual incrementa la actividad hidrogenante del metal y especialmente su capacidad de hidrogenación del anillo furánico.

Con el objetivo de encontrar una correlación entre las propiedades químicas de estos catalizadores y los resultados catalíticos obtenidos realizamos un estudio de las propiedades ácidas de los materiales mediante medidas de adsorción y desorción a distintas temperaturas de piridina (utilizada como molécula sonda) por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Resultados de las medidas de acidez mediante adsorción-desorción de piridina para los catalizadores de rutenio soportado sobre distintos tipos de alúmina.

Catalizador	Acidez tipo Lewis* (μmol piridina/g cat)			
	Total	150°C	250°C	350°C
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ácida	161	117	37	7
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Neutra	158	92	55	11
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Básica	163	95	60	8
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -NanPow	174	74	74	26

* medido por FT-IR mediante adsorción de piridina y desorción a tres distintas temperaturas: 150°C, 250°C y 350°C (μmoles de piridina/gramo catalizador).

Para los cuatro catalizadores analizados encontramos solamente centros ácidos de tipo Lewis, no resultando evidentes las señales o bandas de IR correspondientes a los centros ácidos tipo Brønsted. Estos resultados nos permitieron calcular la acidez total de los materiales que se encuentra en un rango aproximado entre 160-170 μmoles de piridina por gramo de catalizador, por lo que "a priori" no existiría una diferencia significativa en

cuanto a la cantidad de centros ácidos presentados por cada uno de los materiales aquí investigados. Sin embargo, cuando comparamos la fortaleza de los centros ácidos presentes en estos sólidos encontramos una marcada diferencia. Así, los catalizadores de rutenio sobre las tres alúminas tratadas químicamente muestran una elevada desorción de la piridina adsorbida (>70%) a 250°C, valor que resultó más bajo para el catalizador de rutenio sobre alúmina NanoPowder (\approx 40%). Este catalizador además sigue manteniendo un 15% de la piridina adsorbida a elevadas temperaturas (350°C), mientras que para los catalizadores sobre las tres alúminas tratadas encontramos una disminución considerable de la piridina adsorbida (entre 5 y 7%). En definitiva, estos resultados indican que si bien la cantidad de sitios ácidos de Lewis presentes en los catalizadores de Ru soportado sobre distintas alúminas es muy similar, la fortaleza de los sitios ácidos en el catalizador Ru/Al₂O₃ NanoPowder es muy superior a la de los otros tres materiales.

Teniendo en cuenta estos resultados concluimos que los centros ácidos de tipo Lewis presentes en la alúmina juegan un papel importante en el mecanismo de hidrogenación del anillo furánico, estableciendo algún tipo de sinergia con las partículas de rutenio soportado, siendo la fortaleza de estos centros ácidos la que influye directamente en la capacidad del catalizador para hidrogenar el alcohol furfúrico a alcohol tetrahydro-furfúrico. La variación en la fortaleza de los centros ácidos puede estar asociada a las diferencias estructurales que presentan las distintas alúminas: mayoritariamente fase gamma para las alúminas tratadas químicamente y mayoritariamente fase delta para la alúmina NanoPowder sin tratar (ver Figura 4.26 y Figura 4.27, pág. 121).

4.4.4. Estudio de re-usos y estabilidad de los catalizadores Ru/ZrO₂ y Ru/Al₂O₃

Una de las cuestiones más importantes relacionadas con la utilización de catalizadores heterogéneos en procesos químicos reside en la posibilidad de realizar numerosos re-ciclos o re-usos del catalizador sin que éste se vea afectado en su actividad catalítica ni tampoco en la medida de lo posible en sus propiedades químicas y estructurales. Teniendo esto en mente y continuando con el estudio de aquellos dos catalizadores basados en Ru

soportado que ofrecieron los mejores rendimientos a alcohol tetrahydro-furfurílico, es decir: Ru/ZrO₂ y Ru/Al₂O₃, procedimos a evaluar su estabilidad durante varios ciclos de reacción en la hidrogenación selectiva de furfural. En este caso, una vez llevada a cabo la reacción y separado por centrifugación el catalizador sólido del medio reactivo, se realizó una limpieza/lavado del sólido aplicando el siguiente procedimiento: 1) lavado del catalizador durante 30 minutos a temperatura ambiente con tetrahydro-furano, 2) lavado posterior del catalizador con etanol durante 30 minutos a temperatura ambiente, 3) separación del catalizador por centrifugación y secado en estufa a 100°C durante tres horas. Al finalizar este procedimiento, el catalizador se utilizó nuevamente en reacción.

De esta manera, se realizaron experimentos de re-uso del catalizador Ru/Al₂O₃ y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Resultados de los experimentos de re-usos del catalizador Ru/Al₂O₃, en la hidrogenación de furfural utilizando como disolvente 1-butanol.^a

Experimento	Conversión FAL (%mol) ^b	Rendimientos (%mol) ^b		
		FALOH	THFALOH	Sub- productos
Cat. Fresco	99,8	0,4	77,5	19,4
Cat. 1 ^{er} re-uso	95,2	83,4	0,0	6,0
Cat. Regenerado	99,2	48,7	35,6	13,0

a. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura = 130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

b. Conversión de furfural (FAL) y rendimientos referidos a: alcohol furfurílico (FALOH), alcohol tetrahydro-furfurílico (THFALOH) y sub-productos: productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.), productos de condensación (éteres, oligómeros, etc.).

Los datos muestran que el catalizador Ru/Al₂O₃ pierde actividad durante el primer re-uso con un descenso en la conversión de furfural del 5%, pero más significativa es la pérdida de la actividad hidrogenante del anillo furánico lo que provoca una caída notable en el rendimiento a alcohol tetrahydro-furfurílico. En este sentido, los resultados del primer re-uso nos indican que el proceso de limpieza/lavado del catalizador utilizado no es suficiente para remover totalmente la materia orgánica adsorbida sobre el catalizador, especialmente la que bloquea los sitios activos responsables de la hidrogenación del anillo furánico.

Por esta razón y previo al siguiente ciclo de re-usos sometimos al catalizador además del procedimiento de limpieza antes descrito, a un proceso de regeneración mediante reducción utilizando hidrógeno a 250°C (ver síntesis del catalizador, Capítulo 03: Procedimientos Experimentales).

Como puede observarse en la Tabla 4.8 los resultados indican que incluso luego de someter el catalizador a un proceso de regeneración, resultó imposible recuperar en su totalidad la actividad inicial. Así, a pesar de que el catalizador continúa siendo activo en lo que respecta a la conversión de furfural ($\approx 100\%$), la materia orgánica depositada en el catalizador bloquea principalmente los sitios catalíticos que ayudan a la hidrogenación del anillo furánico, ya que durante el primer re-uso se pierde completamente esta capacidad de hidrogenar el anillo furánico, mientras que luego del proceso de regeneración por reducción térmica se consigue recuperar tan sólo un 50% de esa actividad catalítica mostrada por el catalizador fresco. Esto último puede deberse a que los sitios ácidos presentes en la superficie de la alúmina son capaces de retener fuertemente los sub-productos formados durante la reacción, impidiendo así la adecuada coordinación del alcohol furfurílico—intermedio de reacción— para su posterior hidrogenación hasta obtener el alcohol tetrahidro-furfurílico.

Tabla 4.9 Resultados de los experimentos de re-usos del catalizador Ru/ZrO₂, en la hidrogenación de furfural utilizando 1-butanol como disolvente.^a

Experimento	Conversión FAL (%mol) ^b	Rendimientos (%mol) ^b		
		FALOH	THFALOH	Sub-productos
Cat. Fresco	99,9	0,0	75,0	22,6
Cat. 1 ^{er} re-uso	99,6	0,0	79,1	15,2
Cat. 2 ^{do} re-uso	99,4	39,4	46,2	10,4
Cat. 3 ^{er} re-uso	99,5	37,3	54,1	5,7
Cat. Regenerado	99,8	6,8	75,5	14,6

a. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura = 130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

b. Conversión de furfural (FAL) y rendimientos referidos a: alcohol furfurílico (FALOH), alcohol tetrahidro-furfurílico (THFALOH) y sub-productos: productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.), productos de condensación (éteres, oligómeros, etc.).

Los experimentos catalíticos con re-usos del catalizador en la hidrogenación selectiva del FAL también fueron empleados para el material

Ru/ZrO₂, en este caso realizando hasta más de tres ciclos consecutivos tras procesos de limpieza/lavado. Los resultados de este estudio (ver Tabla 4.9 y Figura 4.29) nos muestran que el rutenio soportado sobre zirconia es mucho más estable que el rutenio soportado sobre alúmina.

Como puede observarse, con el catalizador Ru/ZrO₂ la conversión de FAL (≈100%) se mantuvo prácticamente constante durante los tres re-usos. El rendimiento a alcohol tetrahydro-furfurílico también se mantuvo constante (≈75%) durante los dos primeros usos del catalizador (Cat. Fresco y 1º re-uso), aunque se puede observar que para los dos siguientes re-usos (2º y 3º re-usos) el rendimiento se divide mayoritariamente entre los dos alcoholes hidrogenados: ≈40% para el alcohol furfurílico y ≈50% para el alcohol tetrahydro-furfurílico, respectivamente. Esto puede deberse al hecho de que el proceso de limpieza/lavado del catalizador a temperatura ambiente no es suficiente para remover totalmente la materia orgánica adsorbida o depositada en el sólido, especialmente aquella que bloquea los sitios activos responsables de la hidrogenación o que también puede producir una transformación —cambio de estado— de los sitios metálicos.

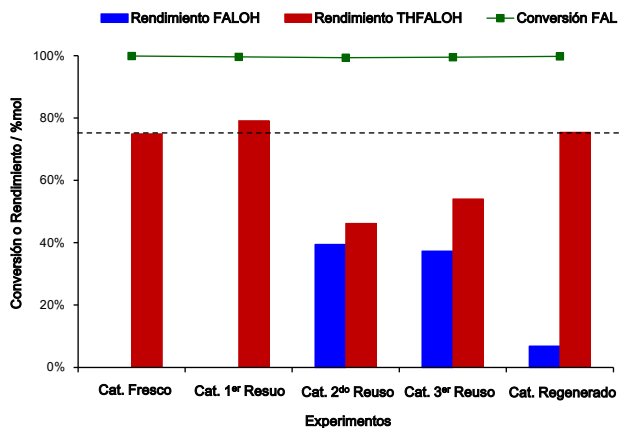


Figura 4.29 Resultados de los experimentos de re-usos del catalizador Ru/ZrO₂, en la hidrogenación de furfural utilizando 1-butanol como disolvente. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura = 130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Por esta razón, después del tercer re-uso realizado y previamente al siguiente re-uso del catalizador, sometimos al mismo al procedimiento de limpieza/lavado antes descrito seguido de un proceso de regeneración

térmica mediante reducción utilizando un flujo constante de hidrógeno a 250°C (Ver procedimiento de síntesis del catalizador, Capítulo 03: Procedimientos Experimentales).

Tal y como puede observarse en la Figura 4.29 luego de esta regeneración el catalizador Ru/ZrO₂ recupera su actividad hidrogenante en particular con respecto a la hidrogenación del anillo furánico, alcanzando un rendimiento a alcohol tetrahidro-furfurílico similar al obtenido con el catalizador fresco (≈75%). También se observa una disminución de la formación de sub-productos en comparación con el rendimiento de estos productos no deseados alcanzado por el catalizador fresco, viéndose esta disminución compensada por un aumento de ≈6% del rendimiento a alcohol furfurílico. Esto puede deberse al hecho de que después de varios ciclos de reacción los sitios activos que favorecen la formación de estos sub-productos se van pasivando, ya sea por adsorción de materia orgánica o bien por transformaciones propias a nivel físico-químico de la superficie del catalizador, algo que se vuelve beneficioso para nuestro proceso de hidrogenación selectiva de FAL.

4.4.5. Estudio de re-usos y estabilidad del catalizador Ru/ZrO₂ en presencia de agua

A la luz de los buenos resultados obtenidos con los re-usos del catalizador Ru/ZrO₂ discutidos en la sección anterior, decidimos continuar el estudio de la estabilidad de este catalizador en la hidrogenación de furfural en fase líquida, pero en este caso en presencia de agua en el medio de reacción. Para ello, se preparó una disolución al 20% en peso de furfural en una mezcla agua/1-butanol, de manera que la alimentación para cada experimento catalítico contenía 300 mg de furfural, 300 mg de agua y 900 mg de 1-butanol, respectivamente. Se realizaron experimentos de re-uso del catalizador utilizando las mismas condiciones de reacción empleadas en la sección anterior, a saber: 60 mg catalizador, a 130°C y 20 bares H₂ durante 20 horas. El procedimiento de limpieza/lavado utilizado para el acondicionamiento del catalizador entre cada ciclo de re-uso fue exactamente el mismo que ha sido detallado para los re-usos del catalizador durante la hidrogenación de furfural en ausencia de agua en el sistema.

Tabla 4.10 Resultados de los experimentos de re-usos del catalizador Ru/ZrO₂, en la hidrogenación de furfural utilizando un sistema agua/1-butanol como disolvente.^a

Experimento	Conversión FAL ^b (%mol)	Rendimientos (%mol) ^b		
		FALOH	THFALOH	Sub-productos
Cat. Fresco	99,0	0,0	66,0	30,1
Cat. 1 ^{er} re-uso	99,2	0,0	67,7	29,4
Cat. 2 ^{do} re-uso	99,3	0,0	63,7	31,8
Cat. 3 ^{er} re-uso	99,3	0,8	63,9	31,8
Cat. Regenerado	99,7	1,0	66,6	30,7

a. Condiciones de reacción: 300 mg de FAL, 300 mg de agua, 900 mg de 1-butanol, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura = 130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

b. Conversión de furfural (FAL) y rendimientos referidos a: alcohol furfurílico (FALOH), alcohol tetrahydro-furfurílico (THFALOH) y sub-productos: productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.), productos de condensación (éteres, oligómeros, etc.).

Como puede observarse en la Tabla 4.10, los resultados obtenidos indican que, aún en un medio de reacción que contiene una cantidad de agua equivalente a la de furfural, el catalizador de Ru/ZrO₂ muestra muy buena actividad durante todo el ciclo de re-usos (hasta 3 re-usos consecutivos), alcanzando conversiones de furfural completas y además manteniéndose estos valores prácticamente constantes durante todo el ciclo de re-usos.

Los rendimientos a alcohol tetrahydro-furfurílico obtenidos para el catalizador Ru/ZrO₂ en la hidrogenación de FAL realizada en presencia de agua resultaron ser menores (≈66% para el catalizador fresco) si se comparan con los rendimientos alcanzados por el mismo catalizador cuando el proceso de hidrogenación fue realizado en un medio reactivo que no contenía agua (ver Tabla 4.9).

Sin embargo, cabe destacar que en las presentes condiciones de reacción y en presencia de agua el catalizador no mostró prácticamente pérdida en el rendimiento a alcohol tetrahydro-furfurílico con los sucesivos re-usos, observándose sólo una pequeña disminución de aproximadamente un 3% en el segundo re-uso, para luego mantener el rendimiento a THFALOH en el tercer re-uso. Este comportamiento es muy positivo y muy diferente al ocurrido cuando se utilizó únicamente 1-butanol como disolvente en el medio, donde se observó una pérdida del rendimiento a THFALOH entre 20-25% tanto para el segundo como para el tercer re-uso.

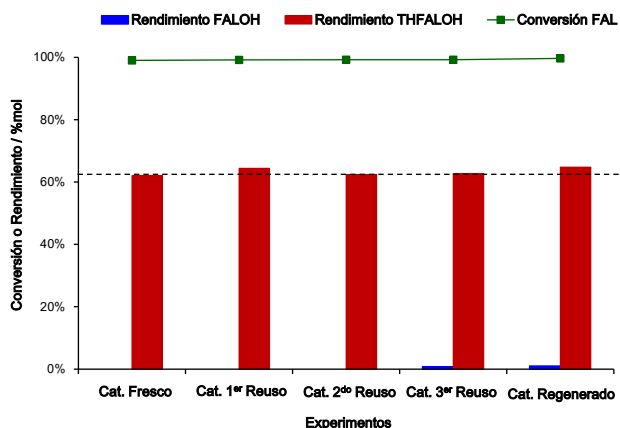


Figura 4.30 Resultados de los experimentos de re-usos del catalizador Ru/ZrO₂, en la hidrogenación de furfural utilizando un sistema agua/1-butanol como disolvente. Condiciones de reacción: 300 mg de FAL, 300 mg de agua, 900 mg de 1-butanol=25% en peso, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura = 130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

En este caso, después del tercer re-uso del catalizador una vez realizado el proceso de lavado/limpieza y antes de proseguir con el ciclo de re-usos, se procedió a realizar una regeneración térmica del material mediante reducción con H₂ a 250°C, es decir en las mismas condiciones antes mencionadas (ver Capítulo 03: Procedimientos Experimentales). Tal y como puede observarse en la Figura 4.30, luego de esta regeneración el catalizador Ru/ZrO₂ mantiene completamente su actividad hidrogenante, bien es cierto que la misma no fue prácticamente mermada en el ciclo de re-usos realizados en presencia de agua en el medio de reacción, alcanzando un rendimiento a alcohol tetrahydrofurfurílico similar al obtenido con el catalizador fresco (≈66%). En cuanto a la formación de sub-productos en el sistema reactivo conteniendo agua, el rendimiento de estos productos alcanzado por el catalizador fresco es ≈30-32%, manteniéndose estos niveles prácticamente constantes en todo el ciclo de re-usos.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos en la hidrogenación de FAL llevada a cabo en ausencia de agua (sólo 1-butanol como disolvente), se puede concluir que la presencia de agua en el medio aumenta un 10% la producción de compuestos no deseados durante el proceso, probablemente por interacciones específicas del agua con los sitios activos del catalizador, lo

cual conduce a la formación de productos de condensación y otros productos los cuales merecen futuros estudios.

Estos resultados nos muestran un claro incremento en la actividad hidrogenante del anillo furánico para el catalizador Ru/ZrO₂ cuando el agua está presente en el medio de reacción, este incremento en la actividad catalítica puede observarse de mejor manera en la Figura 4.31 en la cual se comparan los rendimientos a ambos alcoholes (FALOH y THFALOH).

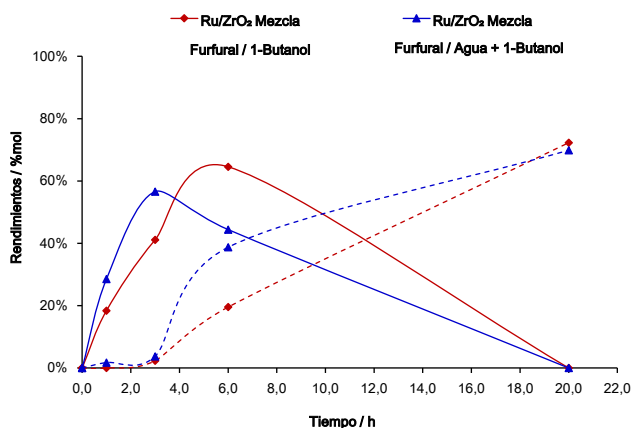


Figura 4.31 Rendimientos a los productos principales de la reacción de hidrogenación de furfural (FALOH y THFALOH) mediante Ru/ZrO₂ utilizando como disolventes: 1-butanol vs agua/1-butanol, en función del grado de avance de la reacción. Líneas continuas: rendimiento a FALOH y Líneas discontinuas: rendimiento a THFALOH. Condiciones de reacción: 300 mg de furfural, 1200 mg de 1-butanol o (300 mg de agua + 900 mg de 1-butanol), catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura: 130°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 20 horas.

A modo de comparación, se han calculado los valores de TON a las 6 horas de reacción para la producción de alcohol tetrahidro-furfurílico en la hidrogenación de FAL con Ru/ZrO₂ como catalizador empleando ambas condiciones de reacción aquí estudiadas, es decir en presencia de agua (FAL/Agua + 1-butanol) y en ausencia de agua (FAL/1-butanol), obteniéndose los valores siguientes: 40 y 10, respectivamente.

Además, estos resultados están en consonancia con reportes previos en los que utilizan como catalizadores Ru/C, Ru/SiO₂ y Ru/TiO₂ para estudiar la hidrogenación en medio acuoso de compuestos carbonílicos y ácidos bio-derivados (i.e. butan-2-ona y ácido levulínico)⁸¹⁻⁸³ en los cuales se indica que el agua incide en el mecanismo de la reacción de hidrogenación

involucrándose en las etapas de adsorción de reactivos, así como también en la de intermedios de reacción.

Según cálculos realizados mediante DFT utilizando acetona como molécula modelo sobre Ru(0001) se ha determinado que la reacción es controlada por la etapa de hidrogenación del intermedio tipo alcóxido. En ausencia de agua en el medio reactivo, el intermedio iso-propoxi se encuentra fuertemente adsorbido a través del átomo de oxígeno en los sitios oxofílicos de Ru(0001), mientras que en presencia de moléculas de agua quimisorbida se genera una configuración iso-energética en la cual el intermedio tipo alcóxido se adsorbe a través de la formación de un enlace O-H con la molécula de agua, favoreciendo así la etapa de hidrogenación debido a un descenso en la barrera energética de 0,41 eV. También se ha descrito que la presencia de agua quimisorbida estabiliza la adsorción del compuesto carbonílico y desestabiliza el estado de transición favoreciendo la formación del enlace C-H, siendo estos factores que influyen considerablemente en el aumento de las velocidades de reacción. Además, se ha determinado que la presencia de agua en el medio reactivo influye también incrementando el coeficiente de difusión de protones⁸¹⁻⁸³.

Las investigaciones citadas en el párrafo anterior discuten que el incremento en la actividad de los catalizadores de rutenio para la hidrogenación en medio acuoso se debe a la interacción entre el átomo de oxígeno del grupo carbonílico y un átomo de hidrógeno de las moléculas de agua adyacentes *vía* formación de un enlace O-H. Sin embargo, otros autores indican que sobre Ru(0001) las moléculas de agua se adsorben en sitios oxofílicos formando una monocapa de moléculas parcialmente disociadas la cual es energéticamente más estable, en la cual las moléculas de agua y grupos hidroxilo forman parte de una estructura hexagonal compartiendo un átomo de hidrógeno enlazado a la superficie de un átomo de rutenio⁸⁴⁻⁸⁶.

Aun así, el mecanismo de la hidrogenación con catalizadores de Ru en fase acuosa sigue suscitando cierta controversia. Además, cabe destacar que estos estudios sobre química superficial del catalizador de Ru han sido desarrollados a temperaturas por debajo de las temperaturas típicas a las cuales se suelen realizar los experimentos catalíticos de hidrogenación de

compuestos carbonílicos, aunque pueden ser considerados como un punto de partida para interpretar la actividad específica de los catalizadores de rutenio en la hidrogenación en medio acuoso de compuestos carbonílicos obtenidos a partir de fracciones de biomasa tipo ligno-celulósica.

4.4.6. Estudio de la influencia de la fase de ZrO_2 en el catalizador Ru/ZrO_2

Teniendo en cuenta los buenos resultados hasta ahora obtenidos con el catalizador Ru/ZrO_2 en la hidrogenación selectiva de FAL principalmente cuando se trabaja en presencia de agua en el medio de reacción, decidimos estudiar más en profundidad este material e investigar si la actividad del mismo se encuentra influenciada por la estructura del soporte. En este sentido, es conocido que el óxido de zirconio puede presentarse principalmente en dos fases o polimorfos estables a temperatura ambiente, denominados fase monoclinica ($m-ZrO_2$) y fase tetragonal ($t-ZrO_2$), respectivamente. Es bien conocido en la literatura científica que los polimorfos de ZrO_2 presentan distintas propiedades ácido/base y distinta concentración de grupos hidroxilo en superficie, siendo evidente que estos factores pueden influenciar de alguna manera la actividad catalítica observada⁸⁷⁻⁸⁹.

Con el objetivo de investigar la presencia de los distintos polimorfos de ZrO_2 en el soporte del catalizador Ru/ZrO_2 y el efecto que éstos pueden tener en la hidrogenación selectiva de FAL, se han sintetizado tres catalizadores basados en Ru soportado sobre tres distintos óxidos de Zr, a saber: 1) ZrO_2 Tetragonal (muestra conteniendo principalmente fase tetragonal de zirconia), 2) ZrO_2 Monoclinica (muestra conteniendo mayoritariamente fase monoclinica de zirconia), y 3) ZrO_2 Mezcla (muestra preparada en este estudio conteniendo una relación 60:40 de fases monoclinica y tetragonal de zirconia, respectivamente). La incorporación del Ru en estos soportes se llevó a cabo mediante el método de deposición-precipitación utilizando $RuCl_3 \cdot xH_2O$ como precursor, siguiendo el procedimiento detallado en el Capítulo 03: Procedimientos Experimentales.

En la Tabla 4.11 se encuentran detalladas las principales propiedades físico-químicas y texturales de los catalizadores de Ru sobre distintos óxidos de zirconio, comparando con sus respectivos óxidos utilizados como soportes.

Tabla 4.11 Propiedades físicas y texturales de los catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos óxidos de zirconio preparados en este estudio.

Catalizador	Ru* (% en peso)	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)	Soporte	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)
Ru/ZrO ₂ Mezcla	1,7	67	0,12	ZrO ₂ Mezcla	71	0,12
Ru/ <i>m</i> -ZrO ₂	1,6	91	0,28	<i>m</i> -ZrO ₂	98	0,26
Ru/ <i>t</i> -ZrO ₂	1,7	134	0,20	<i>t</i> -ZrO ₂	138	0,20

* medido por ICP; ** área superficial y volumen total de poro: valores obtenidos mediante isotermas de adsorción de N₂ y calculados por el método BET y método del punto único, respectivamente.

En términos generales, los resultados de caracterización nos indican que el procedimiento para la incorporación del metal mediante deposición por precipitación no modifica las propiedades superficiales de los soportes dado que no existe una diferencia significativa entre los valores de área superficial y volumen total de poro entre soportes y catalizadores sintetizados. Para los tres catalizadores ha sido determinado un contenido metálico similar ≈1,7%, siendo la diferencia fundamental entre ellos el valor de área superficial.

Así mismo, en la Figura 4.32 se presentan los patrones de difracción de rayos X para cada uno de los catalizadores de Ru soportados sobre distintos óxidos de zirconio y se comparan con los mismos soportes de partida. En general, se puede observar como los catalizadores de rutenio soportados sobre *t*-ZrO₂ (Tetragonal) y *m*-ZrO₂ (Monoclínica) muestran los picos principales correspondientes a cada una de las fases de los soportes originales (2θ: 30,4° y 35,5° para fase tetragonal y 2θ: 24,4°, 28,4°, 31,5° y 34,7° para fase monoclínica)^{90,91}, respectivamente, indicando que las fases puras del ZrO₂ son estables incluso después del proceso de incorporación y posterior reducción del metal en el catalizador.

En el caso del catalizador de rutenio soportado sobre ZrO₂ mezcla de fases, se pueden observar picos correspondientes a ambas fases (Tetragonal y Monoclínica), aunque en este caso existen ciertas diferencias en la intensidad de los picos para cada una de las fases de ZrO₂ cuando se compara con el difractograma del soporte de partida, indicándonos que el proceso de incorporación del Ru y posterior reducción del catalizador modifica la relación de fases en el material finalmente obtenido. De esta manera, al calcular los porcentajes de cada fase de ZrO₂ (relación de fases Monoclínica/Tetragonal)

presentes tanto para el soporte de partida ZrO_2 Mezcla como para el catalizador de rutenio Ru/ZrO_2 Mezcla, se obtienen relaciones de 60/40 en el primer caso y de 70/30 en el segundo, respectivamente^{92,93}.

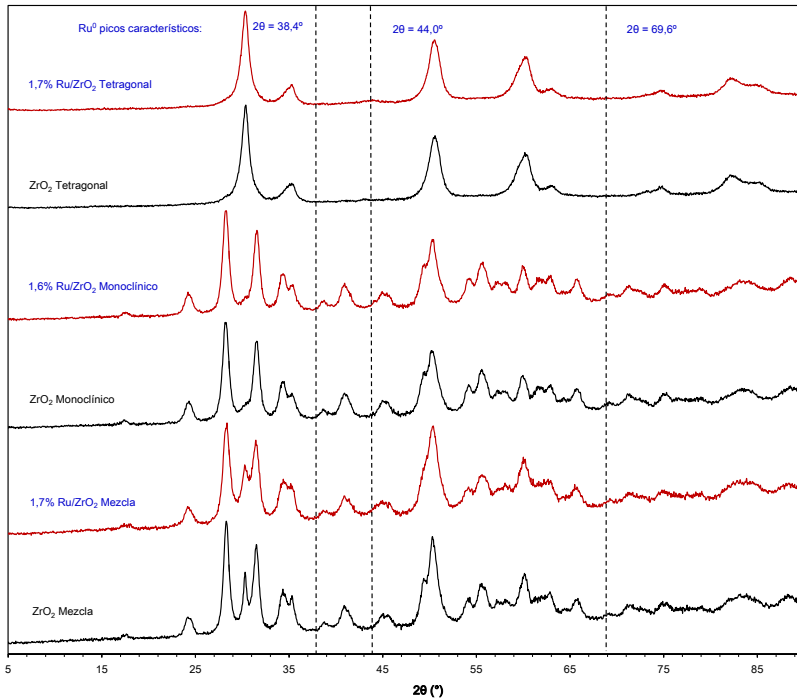


Figura 4.32 Comparación de difractogramas de rayos X para los tres distintos catalizadores de Ru/ZrO_2 y de los óxidos de zirconio utilizados como soportes: ZrO_2 Tetragonal, ZrO_2 Monoclínica y ZrO_2 Mezcla (M/T).

Finalmente, para los tres catalizadores de Ru soportado sintetizados no se han observado ninguno de los picos de difracción relacionados con el rutenio metálico, que comúnmente aparecen a 2θ de $38,4^\circ$, $42,2^\circ$, $44,0^\circ$, $58,2^\circ$, $69,6^\circ$, y $78,4^\circ$, respectivamente, asignados a cada uno de los planos correspondientes a la estructura hexagonal de Ru^0 : (100), (002), (101), (102), (110), y (103), respectivamente (ICDD-JCPDS, No. 06-0663). Teniendo en cuenta que el contenido metálico del catalizador es relativamente bajo lo anterior nos indica la posibilidad de que las partículas del metal se encuentran muy bien dispersas y/o que posean un tamaño pequeño^{67,68}.

La actividad catalítica de los tres catalizadores de Ru soportado sobre distintos óxidos de zirconio se evaluó en la hidrogenación selectiva de FAL en fase líquida, en la Figura 4.33 se comparan los rendimientos a ambos alcoholes de interés (alcohol furfurílico y alcohol tetrahydro-furfurílico) para cada catalizador de Ru llevando a cabo la reacción a dos temperaturas diferentes (100°C y 130°C).

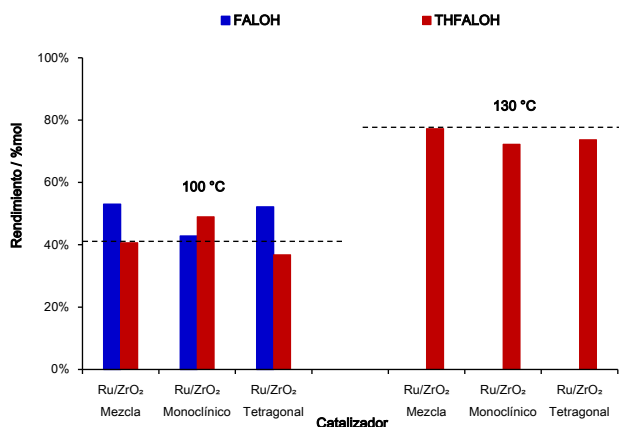


Figura 4.33 Resultados de los catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos polimorfos de óxido de zirconio en la hidrogenación de FAL llevada a cabo a dos distintas temperaturas (100°C y 130°C). Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Para los tres catalizadores ensayados resulta evidente que cuando la reacción se lleva a cabo a 100°C se obtienen selectividades muy similares (FALOH = 42-53% y THFALOH = 37-49%) hacia los dos alcoholes de interés, mientras que cuando la reacción se lleva a cabo a 130°C, la selectividad a alcohol tetrahydro-furfurílico aumenta de manera notable alcanzando rendimientos a este alcohol entre el 70 y el 77%. Dado que al llevar a cabo la reacción a 100°C encontramos rendimientos similares a ambos alcoholes para los tres catalizadores, y cuando la reacción es llevada a cabo a 130°C nuevamente los tres catalizadores muestran aproximadamente la misma actividad hidrogenante con altos rendimientos a alcohol tetrahydro-furfurílico, podemos concluir que el comportamiento de los catalizadores basados en rutenio soportado sobre los diferentes polimorfos de óxido de zirconio no presenta variaciones significativas en las condiciones de reacción aquí empleadas.

El desarrollo de procesos en fase acuosa es muy importante en el campo de la biomasa ya que como ha sido reportado para poder aislar los polímeros constituyentes de la biomasa ligno-celulósica uno de los procesos de pre-tratamiento utilizado es la hidrólisis catalizada por ácidos o bases⁹⁴; por otro lado, los procesos para la obtención de furfural y sus derivados también son llevados a cabo mayoritariamente en fase acuosa⁹⁵. Siguiendo esta idea, nos propusimos estudiar la actividad de los tres catalizadores de Ru soportado sobre distintos óxidos de zirconio en la hidrogenación selectiva de FAL utilizando condiciones moderadas de reacción y en presencia de agua en el medio reactivo. En este sentido, el trabajar en condiciones moderadas y en fase acuosa presentaría una ventaja añadida para nuestros catalizadores a la hora de competir con otros catalizadores sólidos en vista a una futura aplicación industrial. Los principales resultados obtenidos para los tres diferentes catalizadores de Ru/ZrO₂ y los detalles de las condiciones de reacción se presentan en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12 Resultados obtenidos en la hidrogenación de FAL con catalizadores de Ru/ZrO₂ utilizando una mezcla H₂O-Butanol como disolvente.^a

Catalizador	Conversión FAL (%mol) ^b	Rendimientos (%mol) ^b		
		FALOH	THFALOH	Sub-productos
1,7%Ru/ZrO ₂ Mezcla	99,9	0,0	75,9	22,7
1,6%Ru/ZrO ₂ Monoclínico	99,6	0,0	69,9	26,4
1,7%Ru/ZrO ₂ Tetragonal	99,5	0,0	46,7	40,8
5,0%Ru/C	99,9	0,0	74,7	23,7

a. Condiciones de reacción: 300 mg de furfural, 300 mg de agua, 900 mg de 1-butanol=25% en peso, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura = 130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

b. Conversión de furfural (FAL) y rendimientos referidos a: alcohol furfúrico (FALOH), alcohol tetrahydrofurfúrico (THFALOH) y sub-productos: productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.), productos de condensación (éteres, oligómeros, etc.).

Además, para los tres catalizadores de Ru soportado sobre ZrO₂ ensayados presentamos en la Figura 4.34 y Figura 4.35 la evolución de la conversión de FAL y de los rendimientos a los principales productos de la reacción (FALOH y THFALOH) en función del tiempo. Como puede observarse los tres catalizadores de Ru/ZrO₂ sintetizados presentan muy buena actividad trabajando en estas condiciones de reacción (medio acuoso), ya que todos

alcanzaron conversiones completas de furfural a tiempos cortos de reacción (6 h). Estos resultados son similares a los obtenidos con el catalizador de referencia (5%Ru/C), aunque este último contiene más del doble de Ru en comparación con el contenido metálico de nuestras muestras de Ru/ZrO₂ (entre 1,6 y 1,7% en peso de Ru).

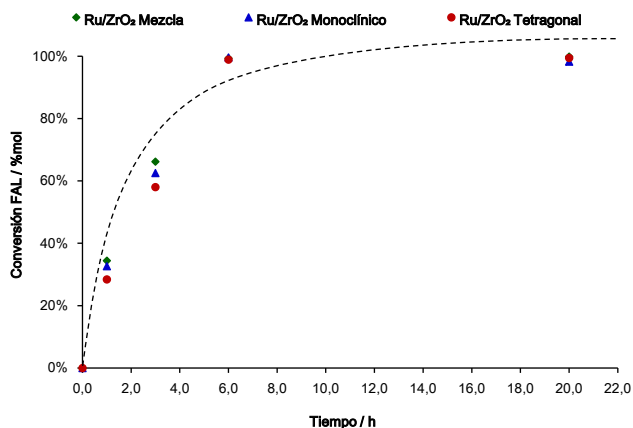


Figura 4.34 Evolución de la conversión de FAL para los catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos polimorfos de óxido de zirconio en la hidrogenación de FAL.. Condiciones de reacción: 300 mg de furfural, 300 mg de agua, 900 mg de 1-butanol, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura: 130°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 20 horas.

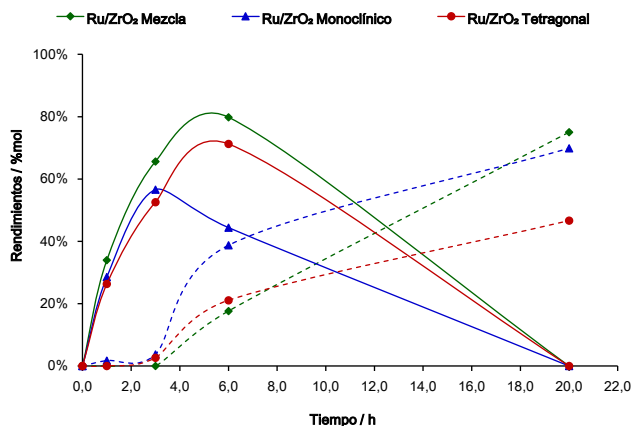


Figura 4.35 Rendimientos a los productos principales (FALOH y THFALOH) de la reacción de hidrogenación de furfural mediante catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos polimorfos de óxido de zirconio en función del grado de avance de la reacción. Líneas continuas: rendimiento a FALOH y Líneas discontinuas: rendimiento a THFALOH. Condiciones de reacción: 300 mg de furfural, 300 mg de agua, 900 mg de 1-butanol, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura: 130°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 20 horas.

Además, tal y como se puede observar en la Tabla 4.12, los resultados con respecto al rendimiento a alcohol tetrahidro-furfurílico para los catalizadores Ru/ZrO₂ Mezcla y Ru/ZrO₂ Monoclínico son comparables a los alcanzados por el catalizador 5%Ru/C de referencia, mientras que en estas condiciones de reacción el catalizador Ru/ZrO₂ Tetragonal presenta una menor producción a este alcohol. En este sentido, junto con la disminución en el rendimiento a alcohol tetrahidro-furfurílico que presenta el catalizador Ru/ZrO₂ Tetragonal encontramos también que este material genera un rendimiento mayor a sub-productos (≈40%) duplicando el generado por el resto de catalizadores estudiados, es decir Ru/ZrO₂ Mezcla, Ru/ZrO₂ Monoclínico y el catalizador 5%Ru/C de referencia, con una formación de sub-productos del orden de 20-25%.

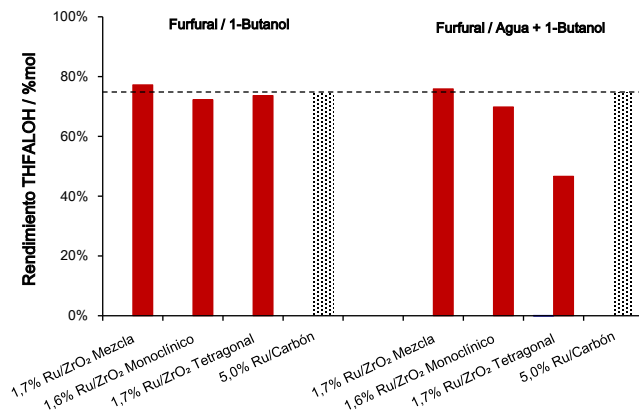


Figura 4.36 Rendimientos a alcohol tetrahidro-furfurílico de los catalizadores de Ru soportado sobre distintos polimorfos de óxido de zirconio para la hidrogenación de FAL en presencia y ausencia de agua en el medio. Condiciones de reacción: 300 mg de furfural, 300 mg de agua, 1200 mg de 1-butanol o (300 mg de agua + 900 mg de 1-butanol), catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura: 130°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 20 horas.

En este sentido y cómo podemos observar en la Figura 4.36 al comparar los rendimientos a alcohol tetrahidro-furfurílico obtenidos para los tres catalizadores de Ru en la hidrogenación de FAL llevada a cabo en presencia de agua en el medio reactivo, hemos encontrado que la presencia de agua tiene influencia en el mecanismo de la hidrogenación de furfural mediante catalizadores de Ru/ZrO₂, incidiendo en la actividad catalítica de los distintos polimorfos que presenta el soporte. Así, el catalizador sintetizado sobre ZrO₂

ZrO_2 Tetragonal incrementa su rendimiento a sub-productos, mientras que la fase de ZrO_2 Monoclínica muestra similar selectividad a alcohol tetrahydro-furfurílico en ambas condiciones de reacción (i.e. FAL/ButOH y FAL/ H_2O -ButOH).

A la luz de estos resultados, es evidente que la fase tetragonal de zirconia ofrece un comportamiento diferente a la fase monoclinica en la hidrogenación de FAL catalizada por Ru soportado sobre ZrO_2 cuando existe agua en el medio reactivo. Estas observaciones concuerdan con las ya descritas por nuestro grupo de trabajo durante el estudio de catalizadores de Ru soportado para su aplicación en reacciones de hidrogenación (HYD) e hidrodeshidrogenación (HDO) en medio acuoso⁹⁶⁻⁹⁸, indicando claramente que la actividad catalítica del catalizador de Ru soportado sobre un soporte que contiene mayoritariamente la fase monoclinica de la zirconia se ve menos afectada por la presencia de agua en el medio en comparación con el Ru soportado en ZrO_2 tetragonal.

Teniendo en cuenta reportes que destacan la buena actividad de catalizadores de rutenio (i.e. Ru/ SiO_2 , Ru/ TiO_2) para la hidrogenación en fase acuosa de moléculas derivadas de la biomasa⁹⁹, nuestros resultados son de gran relevancia ya que hasta la fecha la influencia de los distintos polimorfos de ZrO_2 sobre la actividad catalítica de rutenio en la hidrogenación de furfural en medio acuoso no había sido descrita. Esta información es de vital importancia de cara al posible desarrollo de un catalizador industrial para la hidrogenación de furfural en medio acuoso, ya que el control de la relación entre los dos distintos polimorfos que presenta el ZrO_2 (Monoclínico vs Tetragonal) permitirá optimizar la actividad y la selectividad del catalizador.

Teniendo en cuenta que los catalizadores de Ru soportado sobre ZrO_2 presentando mayoritariamente la fase monoclinica son los más activos y selectivos hacia la producción de alcohol tetrahydro-furfurílico en la hidrogenación de FAL, siendo incluso capaces de mantener un buen nivel de actividad durante varios ciclos catalíticos (i.e. Ru/ ZrO_2 Mezcla) y también en presencia de agua en el medio de reacción, nos propusimos estudiar la influencia del tipo de alcohol (i.e. alcohol 1°, 2° y 3°) utilizado como disolvente en la actividad catalítica y las selectividades observadas. Para este estudio seleccionamos el material Ru/ ZrO_2 Monoclínica como catalizador y la serie de

alcoholes C4 como disolventes: 1-butanol (*n*-butanol), 2-butanol (*sec*-butanol) y 2-metil-2-propanol (*tert*-butanol) como alcoholes primario, secundario y terciario, respectivamente. Los resultados obtenidos se resumen en la Figura 4.37.

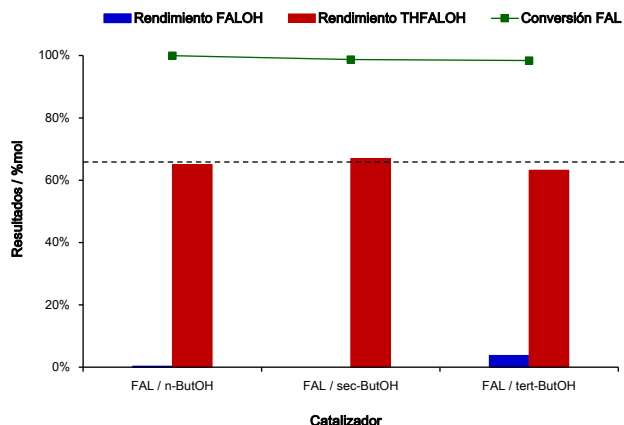


Figura 4.37 Efecto del tipo de alcohol (primario, secundario y terciario) utilizado como disolvente en la hidrogenación selectiva de furfural catalizada por Ru/ZrO₂ Monoclínico. Condiciones de reacción: relación FAL/alcohol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura = 130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Con estos resultados podemos inferir que en nuestras condiciones de reacción la velocidad de adsorción del furfural sobre los sitios activos del catalizador supera a la adsorción competitiva que pueda presentar el alcohol utilizado como disolvente y además podemos concluir que las moléculas de alcohol no compiten por la adsorción sobre los sitios de Ru metálicos encargados de la hidrogenación dado que en los tres casos fueron obtenidos elevados conversiones de FAL.

4.4.7. *Estudio de catalizadores de Ru soportado sobre óxidos mixtos conteniendo ZrO₂*

Finalmente y teniendo en cuenta que el catalizador basado en Ru/ZrO₂ presenta buenos y promisorios resultados para la reacción de hidrogenación selectiva de FAL, decidimos investigar la actividad de catalizadores basados en este metal soportado sobre soportes tipo óxidos mixtos basados en zirconio, entre ellos: ZrO₂-Al₂O₃, ZrO₂-SiO₂, ZrO₂-TiO₂, ZrO₂-CeO₂ y ZrO₂-MgO. Para ello llevamos a cabo las correspondientes síntesis de los óxidos mixtos siguiendo procedimientos conocidos y ampliamente descritos en bibliografía

(ver Capítulo 03: Procedimientos Experimentales), de manera de obtener un material final con una relación molar de óxidos (teórica) de 1/1.

La actividad catalítica de los catalizadores de Ru soportado sobre distintos óxidos mixtos conteniendo ZrO_2 aquí preparados fue evaluada en la hidrogenación selectiva de FAL inicialmente trabajando a una temperatura de $100^\circ C$ y en condiciones estándar de reacción, según se detalla en la Tabla 4.13. Los resultados obtenidos son analizados y comparados con los alcanzados por el catalizador Ru/ZrO_2 Mezcla (mezcla de fases monoclinica/tetragonal: 70/30).

Tabla 4.13 Resultados obtenidos en la hidrogenación de furfural (FAL) con catalizadores de Ru soportado sobre distintos óxidos mixtos conteniendo zirconio.^a

Catalizador	Conversión FAL (%mol) ^b	Rendimientos (%mol) ^b		
		FALOH	THFALOH	Sub-productos
$Ru/ZrO_2-Al_2O_3$	99,6	43,8	50,3	5,3
Ru/ZrO_2-SiO_2	98,7	41,5	23,8	31,6
Ru/ZrO_2-TiO_2	99,4	67,0	28,9	2,1
Ru/ZrO_2-CeO_2	72,7	70,0	0,0	0,9
Ru/ZrO_2-MgO	99,6	37,0	57,8	4,1
Ru/ZrO_2 Mezcla	99,5	53,0	40,7	2,7

a. Condiciones de reacción: relación FAL/Butanol 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura = $100^\circ C$, presión de H_2 = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

b. Conversión de furfural (FAL) y rendimientos referidos a: alcohol furfurílico (FALOH), alcohol tetrahydro-furfurílico (THFALOH) y sub-productos: productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.), productos de condensación (éteres, oligómeros, etc.).

De manera similar a lo observado con el catalizador de Ru sobre el soporte de zirconia (utilizado como referencia en este caso) cuatro de los cinco catalizadores de Ru sobre soportes de óxidos mixtos conteniendo ZrO_2 alcanzaron conversiones completas de furfural. A su vez, dos de estos catalizadores reportaron rendimientos a alcohol tetrahydro-furfurílico (Tabla 4.13) con mejoras de entre 10–17% con respecto al rendimiento observado con el catalizador de Ru sobre zirconia, uno de ellos combinando ZrO_2 con un óxido de tipo ácido ($Ru/ZrO_2-Al_2O_3$) y otro combinando ZrO_2 con un óxido de tipo básico (Ru/ZrO_2-MgO). En la Figura 4.38 se presentan los rendimientos a los alcoholes furfurílico y tetrahydro-furfurílico alcanzados por los catalizadores de rutenio soportado sobre distintos soportes de tipo óxido mixto, siendo comparados con el catalizador de Ru soportado sobre zirconia.

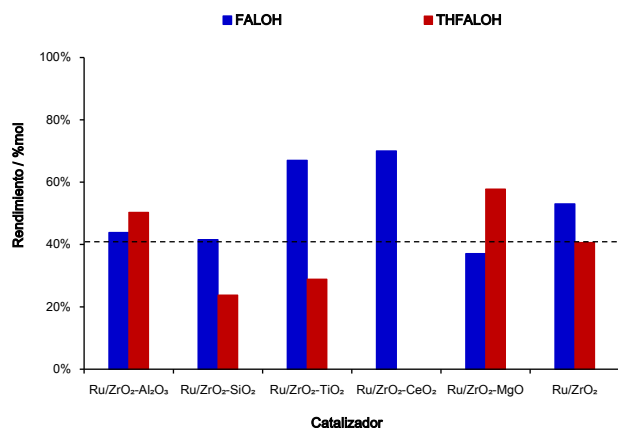


Figura 4.38 Rendimientos a los alcoholes FALOH y THFALOH alcanzados por los catalizadores de Ru soportados sobre óxidos mixtos conteniendo óxido de zirconio. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

En función de los resultados obtenidos y con el objetivo de incrementar el rendimiento a alcohol tetrahydro-furfurílico, seleccionamos los dos catalizadores de Ru soportado sobre óxidos mixtos que presentaron los mejores rendimientos a este alcohol, a saber: Ru/ZrO₂-Al₂O₃ y Ru/ZrO₂-MgO, para realizar experimentos catalíticos a mayor temperatura (130°C), manteniendo constantes el resto de parámetros experimentales.

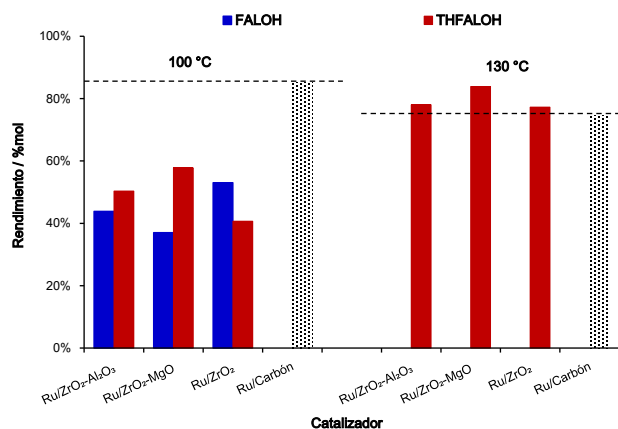


Figura 4.39 Rendimientos a los alcoholes FALOH y THFALOH alcanzados por los catalizadores de Ru/ZrO₂-Al₂O₃, Ru/ZrO₂-MgO y Ru/ZrO₂ Mezcla en función de la temperatura de reacción (100°C y 130°C) en la hidrogenación de FAL. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.39, donde podemos observar como el aumento de la temperatura consigue aumentar el rendimiento a alcohol tetrahidro-furfurílico en un 30% para ambos catalizadores de Ru soportado sobre óxidos mixtos sintetizados, así como también sucede con el catalizador de Ru/ZrO₂ Mezcla utilizado en esta ocasión como de referencia.

Es destacable el resultado obtenido con el catalizador Ru/ZrO₂-MgO que consigue el rendimiento a alcohol tetrahidro-furfurílico más elevado (84%) hasta ahora alcanzado. Además, si tenemos en cuenta que el aumento de la temperatura de reacción lleva consigo la posibilidad de catalizar reacciones paralelas que conducen a la formación de sub-productos, generando así una caída en el rendimiento al producto de nuestro interés, este catalizador es el que menos rendimiento a sub-productos genera con valores muy similares a los presentados por el catalizador comercial de referencia Ru/Carbón (13–15%) mientras que los catalizadores Ru/ZrO₂ y Ru/ZrO₂-Al₂O₃ generan rendimientos a sub-productos del 21%.

Este resultado puede deberse a que la combinación de ZrO₂ con un óxido de tipo básico como el MgO genera un equilibrio en la distribución de sitios ácido-base —no sólo en cantidad sino también en fortaleza— disponibles en la superficie del catalizador que son los responsables de catalizar reacciones paralelas a la hidrogenación (i.e. hidrólisis, eterificaciones, etc.).

Por último, decidimos estudiar el comportamiento de este catalizador de Ru/ZrO₂-MgO que ha presentado hasta ahora tan buenos resultados en la reacción hidrogenación selectiva de furfural en fase líquida, pero en este caso utilizando un sistema de reacción que contiene una cierta cantidad de agua en el medio reactivo (mezcla disolvente H₂O-butanol). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.40 y se comparan con los observados con el catalizador de Ru/ZrO₂-Mezcla y el catalizador de referencia 5%Ru/C.

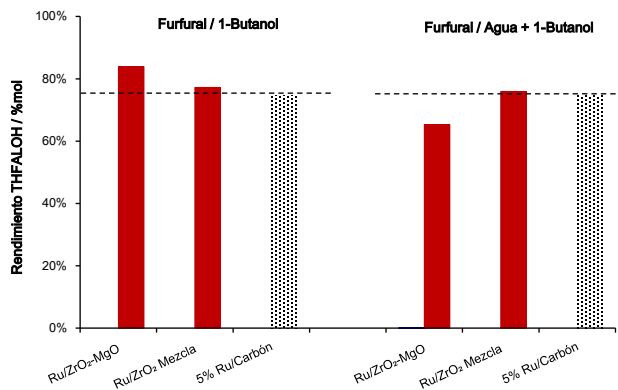


Figura 4.40 Rendimientos a alcohol tetrahidro-furfurílico alcanzados con el catalizador Ru/ZrO₂-MgO (relación molar 1:1) en la hidrogenación del FAL en presencia y ausencia de agua. Condiciones de reacción: 300 mg de furfural, 1200 mg de 1-butanol o (300 mg de agua + 900 mg de 1-butanol), catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura = 130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

El catalizador de Ru/ZrO₂-MgO (1:1) mantiene un buen nivel de actividad alcanzando una conversión completa de furfural después de seis horas de reacción, pero como puede observarse en la Figura 4.40 la presencia de agua en el sistema de reacción modifica la selectividad a los productos de hidrogenación, mostrando este catalizador una caída en el rendimiento a alcohol tetrahidro-furfurílico cercana al 20% con respecto al rendimiento alcanzado por el mismo catalizador cuando la hidrogenación de furfural se lleva a cabo en ausencia de agua (sistema furfural/1-butanol).

Esta disminución en la producción de alcohol THFALOH conlleva también un incremento del rendimiento a sub-productos, que aumenta aproximadamente un 20% al incorporar agua en el medio reactivo. Este grupo de sub-productos comprende entre otros productos de apertura del anillo furánico (i.e. dioles), los cuales han podido formarse debido a la basicidad aportada por el óxido de magnesio que puede favorecer reacciones de hidrólisis. Sin embargo, es necesario un estudio más exhaustivo para identificar correctamente estos productos, así como también para entender y elucidar el mecanismo por el cual están formándose.

Todo ello abre nuevas posibilidades para la continuación del estudio de diferentes catalizadores basados en rutenio soportado sobre óxidos mixtos de ZrO_2 y MgO , que no serán abordadas en esta memoria.

4.5. CONCLUSIONES

El estudio realizado sobre la reacción de hidrogenación de furfural en fase líquida nos indica de manera general, que la actividad de los catalizadores basados en platino, rutenio y paladio soportado depende en gran medida del tipo de metal. Así, para los catalizadores de referencia (Pt/C, Ru/C y Pd/C) se observa que: 1) el catalizador de platino resultó selectivo para la hidrogenación del grupo carbonilo, generando también algunos sub-productos; 2) el catalizador de rutenio resultó muy selectivo para la hidrogenación del grupo carbonilo y del anillo furánico generando elevados rendimientos al alcohol tetrahidro-furfurílico; y finalmente, 3) el catalizador de paladio resultó activo para la hidrogenación del grupo carbonilo y del anillo furánico, pero produciendo mayoritariamente elevados rendimientos a sub-productos específicos, por lo que hemos dedicado una especial atención a estos catalizadores en un capítulo posterior de la presente tesis.

Los catalizadores de platino sobre óxidos metálicos sintetizados y ensayados en la hidrogenación selectiva de FAL mostraron mayores conversiones que el catalizador de referencia (5%Pt/C), con independencia de las propiedades del óxido metálico utilizado como soporte. En general, estos catalizadores resultaron altamente selectivos a alcohol furfurílico, presentando buena actividad para llevar a cabo la hidrogenación del grupo carbonilo y evitando reacciones colaterales como la descarbonilación o la hidrogenólisis, indicándonos que en nuestras condiciones de reacción la selectividad para esta serie de sólidos es poco influenciada por el tipo de soporte. Con respecto al nivel de actividad catalítica de los catalizadores de platino, el orden de reactividad en función del rendimiento a alcohol furfurílico (FALOH) resultó ser: $Pt/ZnO \approx Pt/TiO_2 > Pt/MgO > Pt/Al_2O_3 > Pt/SiO_2 > Pt/CeO_2 > Pt/ZrO_2$.

La mayoría de los catalizadores basados en rutenio soportado alcanzaron elevadas conversiones de furfural, indicándonos que este metal es activo para la hidrogenación selectiva de este compuesto, con rendimientos

finales de 85-99% referidos a la suma de ambos alcoholes: furfurílico y tetrahidro-furfurílico, destacando esta serie de catalizadores también por su baja selectividad a sub-productos. Además, para estos catalizadores hemos podido elucidar el mecanismo de reacción que tiene lugar observando que a tiempos cortos de reacción y sin importar el tipo de soporte sobre el cual el rutenio haya sido depositado se obtiene alcohol furfurílico como producto primario (90-100%), mientras que con el transcurso de la reacción y a tiempos más largos se obtiene alcohol tetrahidro-furfurílico como producto final con diferentes selectividades (entre 30-85%), dependiendo del tipo de soporte sobre el cual el rutenio se encuentre depositado.

Las evidencias aquí encontradas son indicativas que en nuestras condiciones de reacción el rutenio posee la suficiente capacidad para hidrogenar el grupo carbonilo del furfural sin importar sobremanera el tipo de soporte empleado, mientras que la hidrogenación del anillo furánico debe ser función de interacciones metal-soporte que permitan la adsorción de la molécula de furfural en un modo particular, encontrándose esta capacidad del rutenio para hidrogenar el anillo furánico más favorecida en soportes con mayor acidez.

El aumento de la temperatura en la hidrogenación de FAL tiende a afectar negativamente el rendimiento a alcohol tetrahidro-furfurílico en catalizadores de Ru con soportes ácidos y en catalizadores con un alto contenido de Ru, dado que la combinación de estos factores favorece la formación de sub-productos de reacción. Además, concluimos que el rendimiento a alcohol tetrahidro-furfurílico está relacionado directamente con la cantidad de catalizador presente en el medio de reacción y por ende con la cantidad de sitios metálicos disponibles.

La acidez del soporte favorece la actividad del catalizador Ru/Al₂O₃ para la hidrogenación del anillo furánico, pero esta propiedad a su vez puede ser la responsable de afectar la selectividad a alcohol tetrahidro-furfurílico. Así, el catalizador mostró una pérdida completa de la selectividad a este alcohol durante el primer re-uso, actividad que no pudo ser recuperada al completo después de un proceso de regeneración mediante tratamiento térmico. Esto es el resultado del bloqueo de los sitios metálicos debido a la adsorción de

compuestos hidrocarbonados —posiblemente oligómeros— formados durante la reacción y depositados en la superficie del catalizador, los cuales impiden la coordinación del alcohol furfurílico para su posterior hidrogenación hasta obtener el alcohol tetrahidro-furfurílico. La formación de estos oligómeros tiene lugar en presencia de los sitios ácidos del soporte, siendo además esta acidez la responsable de la fuerte adsorción de estas especies oligoméricas sobre el soporte.

En esta misma línea, el catalizador Ru/ZrO₂ resultó más estable que el catalizador Ru/Al₂O₃ en la hidrogenación de FAL manteniendo un buen rendimiento a alcohol tetrahidro-furfurílico durante el primer re-uso y con moderadas caídas del rendimiento después del segundo y tercer re-uso, siendo muy destacable el hecho de que este catalizador recuperó el rendimiento mostrado por el catalizador fresco después de un proceso de regeneración mediante tratamiento térmico. Estos resultados nos permiten concluir que la menor acidez del soporte ZrO₂ evita la formación de oligómeros como en el caso del catalizador Ru/Al₂O₃ que presenta mayoritariamente acidez tipo Brønsted.

El catalizador Ru/ZrO₂ también resultó activo y estable en la hidrogenación selectiva de furfural en fase líquida en presencia de agua en el medio de reacción, manteniendo prácticamente inalterado el rendimiento a alcohol tetrahidro-furfurílico (≈65%) durante un ciclo de cuatro re-usos consecutivos. Además, hemos podido comprobar que el agua juega un papel importante en el proceso de hidrogenación de furfural evitando la formación de sub-productos que bloqueen los sitios activos, con probable participación en el mecanismo de hidrogenación del anillo furánico propiciando un aumento en la velocidad de formación de alcohol tetrahidro-furfurílico.

También demostramos que la actividad del catalizador Ru/ZrO₂ en la hidrogenación de furfural se encuentra influenciada por el tipo de polimorfo de ZrO₂ utilizado para depositar el rutenio (i.e. monoclinico o tetragonal). Este hecho se pone de manifiesto particularmente en presencia de agua en el medio de reacción (por ejemplo, al utilizar una mezcla agua/1-butanol), observación que ya ha sido realizada por nuestro grupo de investigación durante la aplicación de este tipo de catalizadores en reacciones de

hidrodesoxigenación en medio acuoso⁹⁶⁻⁹⁸. Sin embargo, el efecto de agua en la superficie y sitios activos de las distintas fases del óxido de zirconio continua siendo motivo de debate en la literatura científica, por lo que serán necesarios más estudios para aclarar el rol del agua en el mecanismo de hidrogenación de furfural, así como de las posibles modificaciones en la química superficial de los distintos polimorfos del óxido de zirconio en catalizadores tipo Ru/ZrO₂ utilizados para este proceso.

Con el estudio de la reacción de hidrogenación de furfural mediante el catalizador Ru/ZrO₂ y utilizando alcohol primario, secundario o terciario como disolvente se obtuvieron elevadas conversiones de furfural y elevados rendimientos a alcohol tetrahydro-furfurílico, con variaciones poco significativas durante el avance de la reacción y sin importar el tipo de alcohol utilizado. Esto nos ha permitido concluir que el alcohol no compite con el furfural por sitios de adsorción, ya que de existir bloqueo de sitios activos o efectos de impedimentos estéricos generados por la adsorción de las moléculas de alcohol se hubiesen observado variaciones muy significativas en los resultados tanto de conversión como de rendimientos.

Finalmente, observamos que el catalizador Ru/ZrO₂-MgO también resultó activo para la hidrogenación de furfural en fase líquida generando elevados rendimientos a los alcoholes deseados, siendo destacable la minimización de la formación de sub-productos posiblemente debido a la combinación de propiedades ácidas y básicas presentes en el óxido mixto. Sin embargo, la presencia de agua en el medio de reacción favorece la formación de ciertos sub-productos no deseados, para los cuales son necesarios posteriores estudios de cara a comprobar sus mecanismos de formación, dejando abierta una línea para la continuación de esta investigación.

4.6. REFERENCIAS

- (1) Huang, F.; Li, W.; Lu, Q.; Zhu, X. *Chem. Eng. Technol.* **2010**, *33* (12), 2082–2088.
- (2) Gowda, A. S.; Parkin, S.; Ladipo, F. T. *Appl. Organomet. Chem.* **2012**, *26* (2), 86–93.
- (3) Strassberger, Z.; Mooijman, M.; Ruijter, E.; Alberts, A. H.; De Graaff, C.; Orru, R. V. A.; Rothenberg, G. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24* (2), 142–146.

- (4) Zeitsch, K. J. *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*; Elsevier Science: Amsterdam, 2000.
- (5) Hoydonckx, H. E.; Van Rhijn, W. M.; Van Rhijn, W.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- (6) Ricard, E.; Guinot, H. M. Process for Manufacture of Furfuryl Alcohol and Methylfuran. US Patent 1,739,919 A, 1929.
- (7) Peters, F. N. Method for Reduction of Furfural and Furan Derivatives. US Patent 1,906,873, 1933.
- (8) Lazier, W. A. Process for Hydrogenating Furfural. US Patent 2,077,422, 1937.
- (9) Adkins, H.; Connor, R. Method of Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol. US Patent 2,094,975, 1937.
- (10) Swadesh, S. Catalytic Production of Furfuryl Alcohol and Catalyst Therefor. US Patent 2,754,304, 1956.
- (11) Rao, R.; Dandekar, A.; Baker, R. T. K.; Vannice, M. A. *J. Catal.* **1997**, *171* (2), 406–419.
- (12) Liu, D.; Zemlyanov, D.; Wu, T.; Lobo-Lapidus, R. J.; Dumesic, J. A.; Miller, J. T.; Marshall, C. L. *J. Catal.* **2013**, *299*, 336–345.
- (13) Sitthisa, S.; Sooknoi, T.; Ma, Y.; Balbuena, P. B.; Resasco, D. E. *J. Catal.* **2011**, *277* (1), 1–13.
- (14) Sitthisa, S.; Pham, T.; Prasomsri, T.; Sooknoi, T.; Mallinson, R. G.; Resasco, D. E. *J. Catal.* **2011**, *280* (1), 17–27.
- (15) Resasco, D.; Sitthisa, S.; Faria, J.; Prasomsri, T.; Ruiz, M. P. In *Heterogeneous Catalysis in Biomass to Chemicals and Fuels*; Kubička, D., Kubičková, I., Eds.; Research Singpost, 2011.
- (16) Sitthisa, S.; An, W.; Resasco, D. E. *J. Catal.* **2011**, *284* (1), 90–101.
- (17) Claus, P. *Top. Catal.* **1998**, *5*, 51–62.
- (18) Jia, Z.; Zhou, F.; Liu, M.; Li, X.; Chan, A. S. C.; Li, C. J. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (45), 11871–11874.
- (19) Zhu, S.; Cen, Y.; Guo, J.; Chai, J.; Wang, J.; Fan, W. *Green Chem.* **2016**, *18*, 5667–5675.
- (20) Zhang, G.-S.; Zhu, M.-M.; Zhang, Q.; Liu, Y.-M.; He, H.-Y.; Cao, Y. *Green Chem.* **2016**, *18*, 2155–2164.
- (21) Li, H.; Luo, H.; Zhuang, L.; Dai, W.; Qiao, M. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *203* (1–2), 267–275.
- (22) Kijeński, J.; Winiarek, P.; Paryczak, T.; Lewicki, A.; Mikolajska, A. *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, *233* (1–2), 171–182.
- (23) Chen, X.; Sun, W.; Xiao, N.; Yan, Y.; Liu, S. *Chem. Eng. J.* **2007**, *126* (1), 5–11.
- (24) Stevens, J. G.; Bourne, R. A.; Twigg, M. V.; Poliakov, M. *Angew. Chemie*

- *Int. Ed.* **2010**, 49 (47), 8856–8859.
- (25) Merat, N.; Godawa, C.; Gaset, A. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1990**, 48 (2), 145–159.
- (26) Lee, S.; Chen, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2548–2556.
- (27) Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *Catal. Commun.* **2010**, 12 (3), 154–156.
- (28) Rodiansono; Khairi, S.; Hara, T.; Ichikuni, N.; Shimazu, S. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 2139–2145.
- (29) Chen, B.; Li, F.; Huang, Z.; Yuan, G. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, 500, 23–29.
- (30) Alamillo, R.; Tucker, M.; Chia, M.; Pagán-Torres, Y.; Dumesic, J.; Pagan-Torres, Y.; Dumesic, J. *Green Chem.* **2012**, 14 (5), 1413–1419.
- (31) Nakagawa, Y.; Nakazawa, H.; Watanabe, H.; Tomishige, K. *ChemCatChem* **2012**, 4 (11), 1791–1797.
- (32) Nakagawa, Y.; Takada, K.; Tamura, M.; Tomishige, K. *ACS Catal.* **2014**, 4, 2718–2726.
- (33) Biradar, N. S.; Hengne, A. M.; Birajdar, S. N.; Niphadkar, P. S.; Joshi, P. N.; Rode, C. V. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, 2, 272–281.
- (34) Bhogeswararao, S.; Srinivas, D. *J. Catal.* **2015**, 327, 65–77.
- (35) Liu, L.; Lou, H.; Chen, M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 41 (33), 14721–14731.
- (36) Pruckmayr, G.; Dreyfuss, P.; Dreyfuss, M. P. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- (37) Nakagawa, Y.; Tamura, M.; Tomishige, K. *ACS Catal.* **2013**, 3, 2655–2668.
- (38) Dawes, G. J. S.; Scott, E. L.; Le Notre, J.; Sanders, J. P. M.; Bitter, J. H. *Green Chem.* **2015**, 17.
- (39) Biradar, N. S.; Hengne, A. A.; Birajdar, S. N.; Swami, R.; Rode, C. V. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, 18 (11), 1434–1442.
- (40) Scholz, D.; Aellig, C.; Hermans, I. *ChemSusChem* **2014**, 7 (1), 268–275.
- (41) Srivastava, R. D.; Guha, A. K. *J. Catal.* **1985**, 91 (2), 254–262.
- (42) Jung, K. J.; Gaset, A.; Molinier, J. *Biomass* **1988**, 16 (1), 63–76.
- (43) Jung, K. J.; Gaset, A.; Molinier, J. *Biomass* **1988**, 16 (2), 89–96.
- (44) Li, K.; Ozer, R. Vapor-phase decarbonylation process. US Patent 8,404,871 B2, 2013.
- (45) Sitthisa, S.; Resasco, D. E. *Catal. Letters* **2011**, 141 (6), 784–791.
- (46) Luo, J.; Monai, M.; Yun, H.; Arroyo-Ramírez, L.; Wang, C.; Murray, C. B.; Fornasiero, P.; Gorte, R. J. *Catal. Letters* **2016**, 146 (4), 711–717.
- (47) Lange, J. P.; Price, R.; Ayoub, P. M.; Louis, J.; Petrus, L.; Clarke, L.; Gosselink, H. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, 122, 4581–4585.
- (48) Tejero, J.; Cunill, F.; Iborra, M.; Izquierdo, J. F.; Fité, C. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, 182–183, 541–554.
- (49) Koso, S.; Furikado, I.; Shima, A.; Miyazawa, T.; Kunimori, K.; Tomishige, K. *Chem. Commun.* **2009**, No. 15, 2035–2037.

- (50) Koso, S.; Ueda, N.; Shinmi, Y.; Okumura, K.; Kizuka, T.; Tomishige, K. *J. Catal.* **2009**, *267*(1), 89–92.
- (51) Chen, K.; Mori, K.; Watanabe, H.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *J. Catal.* **2012**, *294*, 171–183.
- (52) Koso, S.; Watanabe, H.; Okumura, K.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *111–112*, 27–37.
- (53) Buntara, T.; Melián-Cabrera, I.; Tan, Q.; Fierro, J. L. G.; Neurock, M.; De Vries, J. G.; Heeres, H. J. *Catal. Today* **2013**, *210*, 106–116.
- (54) Chia, M.; Pagán-Torres, Y. J.; Hibbitts, D. D.; Tan, Q.; Pham, H. N.; Datye, A. K.; Neurock, M.; Davis, R. J.; Dumesic, J. A.; Pag, Y. J.; Pagán-Torres, Y. J.; Hibbitts, D. D.; Tan, Q.; Pham, H. N.; Datye, A. K.; Neurock, M.; Davis, R. J.; Dumesic, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*(32), 12675–12689.
- (55) Hronec, M.; Fulajtarová, K.; Liptaj, T. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *437–438*, 104–111.
- (56) Hronec, M.; Fulajtarová, K. *Catal. Commun.* **2012**, *24*, 100–104.
- (57) Fang, R.; Liu, H.; Luque, R.; Li, Y. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4183–4188.
- (58) Liu, Y.; Chen, Z.; Wang, X.; Liang, Y.; Yang, X.; Wang, Z. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 744–751.
- (59) Liu, Z.; Tong, X.; Liu, J.; Xue, S. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*(4), 1214–1221.
- (60) Taylor, M. J.; Durndell, L. J.; Isaacs, M. A.; Parlett, C. M. A.; Wilson, K.; Lee, A. F.; Kyriakou, G. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *180*, 580–585.
- (61) An, K.; Musselwhite, N.; Kennedy, G.; Pushkarev, V. V.; Robert Baker, L.; Somorjai, G. A. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *392*(1), 122–128.
- (62) Li, H.; Zhang, S.; Luo, H. *Mater. Lett.* **2004**, *58*(22–23), 2741–2746.
- (63) Merlo, A. B.; Vetere, V.; Ruggera, J. F.; Casella, M. L. *Catal. Commun.* **2009**, *10*(13), 1665–1669.
- (64) Merlo, A. B.; Vetere, V.; Ramallo-López, J. M.; Requejo, F. G.; Casella, M. L. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2011**, *104*(2), 467–482.
- (65) O'Driscoll, Á.; Curtin, T.; Hernández, W. Y.; Van Der Voort, P.; Leahy, J. J. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 1917–1929.
- (66) O'Driscoll; Leahy, J. J.; Curtin, T. *Catal. Today* **2017**, *279*, 194–201.
- (67) Niu, Y.; Wang, H.; Zhu, X.; Song, Z.; Xie, X.; Liu, X.; Han, J.; Ge, Q. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *198*, 215–222.
- (68) Kumar, A. P.; Baek, M.; Sridhar, C.; Kumar, B. P.; Lee, Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*(4), 1144–1148.
- (69) Bao, Y.; Fjare, K. A.; Sughrue, E. L.; Shi, T.; Dunn, B. C.; Edgar, L. Furfural to Fuel. US Patent 2015/0368575 A1, 2015.
- (70) Bao, Y.; Fjare, K. A.; Sughrue, E. L.; Shi, T.; Dunn, B. C.; Lotero, E. Furfural to Fuel. US Patent 9,388,351 B2, 2016.
- (71) Mironenko, R. M.; Belskaya, O. B.; Gulyaeva, T. I.; Nizovskii, A. I.; Kalinkin,

- A. V.; Bukhtiyarov, V. I.; Lavrenov, A. V.; Likholobov, V. A. *Catal. Today* **2015**, *249*, 145–152.
- (72) Panagiotopoulou, P.; Martin, N.; Vlachos, D. G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *392*, 223–228.
- (73) Panagiotopoulou, P.; Martin, N.; Vlachos, D. G. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *480*, 17–24.
- (74) Ordonsky, V. V.; J.c. Schouten; Van Der Schaaf, J.; Nijhuis, T. A. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *451*, 6–13.
- (75) Lee, J.; Xu, Y.; Huber, G. W. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *140–141*, 98–107.
- (76) Wang, H.; Lee, S. J.; Olarte, M. V.; Zacher, A. H. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (10), 5533–5545.
- (77) Jae, J.; Zheng, W.; Karim, A. M.; Guo, W.; Lobo, R. F.; Vlachos, D. G. *ChemCatChem* **2014**, *6* (3), 848–856.
- (78) Gilkey, M. J.; Panagiotopoulou, P.; Mironenko, A. V.; Jenness, G. R.; Vlachos, D. G.; Xu, B. *ACS Catal.* **2015**, *5* (7), 3988–3994.
- (79) Jenness, G. R.; Vlachos, D. G. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 5938–5945.
- (80) Mironenko, A. V.; Gilkey, M. J.; Panagiotopoulou, P.; Facas, G.; Vlachos, D. G.; Xu, B. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 6075–6085.
- (81) Akpa, B. S.; D’Agostino, C.; Gladden, L. F.; Hindle, K.; Manyar, H.; McGregor, J.; Li, R.; Neurock, M.; Sinha, N.; Stitt, E. H.; Weber, D.; Zeitler, J. A.; Rooney, D. W. *J. Catal.* **2012**, *289*, 30–41.
- (82) Wan, H.; Vitter, A.; Chaudhari, R. V.; Subramaniam, B. *J. Catal.* **2014**, *309*, 174–184.
- (83) Michel, C.; Zaffran, J.; Ruppert, A. M.; Matras-Michalska, J.; Jędrzejczyk, M.; Grams, J.; Sautet, P. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (50), 12450–12453.
- (84) Tatarkhanov, M.; Fomin, E.; Salmeron, M.; Andersson, K.; Ogasawara, H.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A.; Cerdá, J. I. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129* (15), 1541091–1541098.
- (85) Kim, Y.; Moon, E. S.; Shin, S.; Kang, H. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (51), 12806–12809.
- (86) Maier, S.; Stass, I.; Cerdá, J. I.; Salmeron, M. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *112* (12), 126101–126105.
- (87) Hertl, W. *Langmuir* **1989**, *5* (1), 96–100.
- (88) Jacob, K.-H.; Knozinger, E.; Benier, S. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3* (6), 651–657.
- (89) Ma, Z. Y.; Yang, C.; Wei, W.; Li, W. H.; Sun, Y. H. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *227* (1–2), 119–124.
- (90) Bachiller-Baeza, B.; Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. *Langmuir* **1998**, *14* (14), 3556–3564.

- (91) Pokrovski, K.; Jung, K. T.; Bell, A. T. *Langmuir* **2001**, *17*(14), 4297–4303.
- (92) Su, C.; Li, J.; He, D.; Cheng, Z.; Zhu, Q. *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *202*(1), 81–89.
- (93) Khaodee, W.; Jongsomjit, B.; Praserttham, P.; Goto, S.; Assabumrungrat, S. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *280*(1–2), 35–42.
- (94) Kumar, P.; Kumar, P.; Barrett, D. M.; Barrett, D. M.; Delwiche, M. J.; Delwiche, M. J.; Stroeve, P.; Stroeve, P. *Ind. Eng. Chem. (Analytical Ed.)* **2009**, *48*(8), 3713–3729.
- (95) Cai, C. M.; Zhang, T.; Kumar, R.; Wyman, C. E. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, *89*(1), 2–10.
- (96) Gutiérrez, A.; Vilonen, K.; Strengell, T.; Jokela, P.; Eilos, I.; Domine, M. E.; Chávez-Sifontes, M. Process for converting lignocellulosic materials. FI 2016/050528, 2016.
- (97) Gutiérrez, A.; Domine, M. E.; Chávez-Sifontes, M. Catalyst composition. FI 2016/050529, 2016.
- (98) Gutiérrez, A.; Vilonen, K.; Strengell, T.; Jokela, P.; Eilos, I.; Domine, M. E.; Chávez-Sifontes, M. Simple process for converting lignocellulosic materials. FI 2016/050530, 2016.
- (99) Michel, C.; Gallezot, P. *ACS Catal.* **2015**, *5*(7), 4130–4132.



CAPÍTULO 05

Eterificación-Reductiva de Furfural



5.1. INTRODUCCIÓN

Los éteres son una clase importante de compuestos orgánicos ya que presentan una amplia variedad de aplicaciones, tales como: disolventes, materia prima para la industria de polímeros, intermedios en química fina e industria farmacéutica¹, entre muchas otras. Desde hace mucho tiempo son conocidos dos métodos principales para la síntesis de éteres: 1) reacción de condensación de alcoholes catalizada por ácidos minerales (i.e. H_2SO_4) y 2) síntesis de Williamson. El primer método (condensación de alcoholes con ácidos minerales) presenta ciertas limitaciones, ya que solamente puede ser utilizado para la obtención de éteres simétricos, además de trabajar en condiciones drásticas (i.e. ácidos fuertes y elevadas temperaturas) y de favorecer a menudo la obtención de sub-productos no deseados (i.e. olefinas) debido a reacciones de deshidratación. Por ello, para sintetizar éteres tanto simétricos como no simétricos se utiliza el segundo método conocido como síntesis de Williamson. Este método posee algunas desventajas, ya que no puede utilizarse con sustratos sensibles a bases y requiere además el empleo de haluros de alquilo, compuestos tóxicos y de elevados costos, cuyo uso conlleva la generación de sales inorgánicas como residuos¹.

Desde finales de la década de 1920 se conoce un método alternativo para la obtención de éteres, el cual consiste en la hidrogenólisis a 180°C de acetales o hemi-acetales utilizando un catalizador de Ni/Kieselguhr [ver Referencias en Acke M. *et al.*²: Sigmund F., Marchart G., *Monatsh. f. Chem.*, 48 (1927), 267 y Sigmund F., Uchann R., *Monatsh. f. Chem.*, 51 (1929), 234]. Posteriormente, en la década de 1960 otros investigadores reportaron el uso de una combinación de catalizadores sólidos basados en metales nobles (Rh, Pd o Pt) en disolución ácida (i.e. HCl), proponiendo como intermedio clave del proceso la formación de una especie tipo enol-éter posterior a la hidrólisis del acetal y a la hidrogenólisis del hemi-acetal²⁻⁴.

En base a los trabajos antes mencionados, se propuso como método alternativo a la síntesis de Williamson la obtención de éteres mediante la condensación de compuestos carbonílicos con alcoholes en disoluciones ácidas y utilizando catalizadores metálicos basados en platino^{4,5}. Entre las desventajas de este método se encuentran las limitaciones respecto del tipo

de sustrato o compuesto carbonílico a emplear, prefiriéndose cetonas frente a aldehídos alifáticos o aldehídos aromáticos, los cuales experimentan una rápida reducción del grupo carbonilo, generando elevados rendimientos al alcohol y afectando la formación del hemiacetal y/o acetal, moléculas intermedias claves en el proceso de obtención del éter (Figura 5.1).

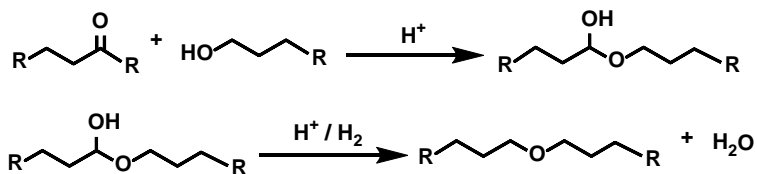


Figura 5.1 Proceso para la eterificación-reductiva de compuestos carbonílicos con alcoholes, mediante dos etapas en "one-pot": 1) formación de un hemiacetal y 2) hidrogenólisis del hemiacetal.

Bethmont V. *et al.*⁶, describen la obtención de éteres con elevados rendimientos ($\geq 80\%$) utilizando como sustrato aldehídos de cadena carbonada larga (i.e. octanal) y trabajando a altas presiones de hidrógeno (40 bares) en presencia de un catalizador de Pd/C con altos contenidos de Pd (10% en peso), debido a la baja eficiencia de este metal para la hidrogenación del grupo carbonilo⁶. Los autores concluyen que el impedimento estérico juega un papel importante en la obtención del éter, generando así los alcoholes primarios buenos rendimientos al éter tanto si se combinan con aldehídos o con cetonas, mientras que los alcoholes secundarios reaccionan mejor con aldehídos y menos con cetonas, a la vez que los alcoholes terciarios no reaccionan con ningún tipo de sustrato. Además, el método no es aplicable a sustratos que experimentan una rápida hidrogenación del grupo carbonilo y/o a sustratos que no puedan experimentar deshidratación después de la formación del hemiacetal (i.e. benzaldehído)⁷. La obtención del éter a partir de la condensación de octanal y 1-butanol utilizando como catalizador 10%Pd/C, trabajando a 40 bares de hidrógeno y 100°C está condicionada por la formación del respectivo hemiacetal y/o acetal, así como la posterior hidrogenólisis de este compuesto. Estas dos etapas dependen directamente de la acidez que presenta el carbón utilizado como soporte obtenida gracias a un pre-tratamiento mediante con HNO₃ concentrado a 100°C durante 10 horas; finalmente la hidrogenación del enol-éter parece llevarse a cabo más eficientemente sobre partículas metálicas de mayor tamaño (i.e. ≈ 19 nm)⁸.

En general, los métodos para la condensación de compuestos carbonílicos con alcoholes que han sido propuestos por Bethmont V. *et al.*⁶ y Fujii Y. *et al.*⁹, requieren condiciones especiales de operación para obtener buenos rendimientos al éter ($\approx 90\%$), entre ellos: trabajar a elevadas presiones de hidrógeno (i.e. 40 bares) y bajas concentraciones del compuesto carbonílico (i.e. $\approx 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$), ya que presiones de hidrógeno menores a 40 bares reducen notablemente el rendimiento final al éter⁷. Para solucionar los problemas que acarrea trabajar a altas presiones de hidrógeno, se ha propuesto un método que utiliza Pd/C como catalizador para la condensación de compuestos carbonílicos con alcoholes trabajando a presión atmosférica con un flujo continuo de hidrógeno y adición controlada del compuesto carbonílico^{10,11}. Este método presenta la ventaja de no utilizar co-disolventes y un menor consumo de hidrógeno, ya que este último puede recircularse; además, la necesidad de eliminar el agua durante el proceso es importante para desplazar el equilibrio hacia la mayor producción del enol-éter (intermedio clave en la formación del éter), lo cual se consigue gracias al arrastre generado por la recirculación del flujo de hidrógeno^{10,11}. En esta misma línea, Gooßen K. J. *et al.*¹² proponen el uso de un catalizador de platino sobre carbón (10%Pt/C) para la eterificación reductiva de compuestos carbonílicos con alcoholes trabajando a 50°C y alimentando hidrógeno a presión atmosférica, siendo el proceso combinado con el uso de tamices moleculares para así atrapar el agua generada¹².

Teniendo en cuenta, por un lado los estudios precedentes en reacciones de eterificación discutidos en párrafos anteriores, y por otro lado los objetivos principales planteados en esta memoria, hemos centrado nuestra búsqueda en estudios sobre la reacción de eterificación reductiva de aldehídos y de alcoholes representativos de bio-moléculas derivadas principalmente de procesos o tratamientos primarios de la biomasa del tipo ligno-celulósica, tales como hidrólisis, fermentación y pirolisis, entre otros. En este sentido, Pham T. *et al.*¹³, describen la eterificación del 2-metilpentanal y 2-metilpentanol con buenos rendimientos al éter ($\approx 70\%$) utilizando Pd/SiO₂ como catalizador a 125°C. El proceso presenta mejores resultados cuando ambos compuestos se añaden lentamente en el sistema, siendo el aumento

de rendimiento al éter función de la cantidad de metal en el catalizador (i.e. 16%Pd>10%Pd>3%Pd). Además, se ha observado que la selectividad al éter mejora con el aumento de la temperatura de reducción del catalizador, posiblemente debido a la sinterización y aumento del tamaño de las partículas metálicas que permite mostrar ciertos planos cristalográficos, los cuales son necesarios para la adsorción de las dos moléculas (aldehído y alcohol) en las configuraciones adecuadas. Esta última observación concuerda con lo descrito previamente por Marecot P. *et al.*⁸ para la eterificación reductiva de octanal y 1-butanol. En esta misma línea, Tulchinsky M. L. *et al.*¹⁴, han reivindicado el uso catalizadores basados en paladio depositado sobre distintos soportes (i.e. carbón, alúmina, sílice, etc.) para la obtención de poli-éteres mediante la reacción entre polioles y compuestos carbonílicos, en condiciones elevadas de temperatura y presión¹⁴.

También se ha estudiado el efecto de la combinación de Pd y Cu en un soporte de SiO₂ como catalizador en la eterificación reductiva de 2-metilpentanal y furfural. La incorporación de cobre en el catalizador Pd/SiO₂ resulta en la formación de una aleación Pd-Cu con estructura electrónica diferente a la del Pd puro, lo que modifica en cierta medida el modo de adsorción de los compuestos carbonílicos, aumentando la velocidad de la reacción de hidrogenación y reduciendo por su parte la velocidad de la reacción de descarbonilación. En relación al rendimiento de la reacción de eterificación, para ambos catalizadores (Pd/SiO₂ y Pd-Cu/SiO₂) y trabajando con el 2-metilpentanal, el rendimiento al éter se vio favorecido a velocidades espaciales elevadas, ya que a velocidades espaciales bajas la reacción de descarbonilación prevalece. Es importante remarcar que en el caso del furfural, no se observó formación de éter con ninguno de los catalizadores y bajo ninguna de las condiciones de reacción ensayadas, lo que puede deberse a la aromaticidad del anillo furánico que inhibe la formación en la superficie del catalizador del intermedio tipo alcóxido requerido para la eterificación¹⁵.

Otra importante molécula derivada de la biomasa es el ácido levulínico (ácido 4-oxopentanoico), que posee un grupo carboxílico y un grupo carbonilo en el carbono 4 susceptible de eterificación con alcoholes para la producción de derivados de interés. En este sentido, recientemente se ha

descrito un proceso para la obtención en una sola etapa o *“one-pot”* de alcoxi-pentanoatos con buenos rendimientos (54-77%), trabajando a temperaturas de 180-200°C y presiones de hidrógeno superiores a 60 bares con un catalizador de 5%Pd/C y estudiando distintos alcoholes de partida (i.e. metanol, etanol, 1-butanol y 1-heptanol)¹⁶. El proceso implica una serie de reacciones en cascada que involucran la esterificación de la función carboxílica en la molécula del ácido levulínico y la eterificación reductiva de la función cetónica también presente en este ácido. El alto punto de ebullición que presentan los alcoxi-pentanoatos obtenidos como productos (i.e. entre 180-290°C), sus bajas presiones de vapor y su estabilidad a la hidrólisis a 100°C durante 24 horas, los convierten en buenos candidatos para su uso como disolventes orgánicos no volátiles¹⁷.

Otras moléculas derivadas de la biomasa de especial interés en la industria química son los compuestos furánicos. En este sentido, son destacables las propiedades de los derivados furánicos (i.e. 2-metilfurano y 2,5-dimetilfurano) como potenciales aditivos de combustibles, ya que superan a las propiedades que presenta el etanol (i.e. baja densidad energética, elevada volatilidad y su capacidad de absorción de agua)^{18,19} para estas aplicaciones. En esta misma línea, las potenciales aplicaciones industriales de éteres furfúricos y éteres tetrahydro-furfúricos ha sido ya demostrada^{20,21} y reivindicada en diversas patentes²²⁻²⁴.

Con respecto a la eterificación de derivados furánicos como el furfural o el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) con alcoholes, existen en literatura distintos procesos y distintos tipos de catalizadores, pero la mayoría de los estudios para la obtención de éteres furfúricos se basan en procesos en dos etapas: la primera de ellas consiste en la hidrogenación del grupo carbonilo transformándolo en un grupo hidroxilo —obtención de alcohol furfúrico—, el cual es posteriormente eterificado en la segunda etapa mediante el uso de catalizadores ácidos (i.e. H₂SO₄ o zeolita)²⁵ o mediante la síntesis clásica de Williamson utilizando un haluro de alquilo y un catalizador básico²⁶.

La obtención de compuestos del tipo 5-alcoximetil-furfural ha sido reivindicada mediante procesos que se llevan a cabo tanto en reactores discontinuos —o tipo batch— como también en reactores continuos con el

catalizador en lecho fijo. Dichos procesos pueden partir directamente de los azúcares (i.e. fructosa, glucosa o sacarosa) utilizando un ácido mineral (i.e. H_2SO_4) o catalizador ácido sólido (i.e. zeolitas) para llevar a cabo las reacciones de hidrólisis y posterior eterificación con alcoholes de cadena lineal preferiblemente metanol o etanol²⁷⁻²⁹. Los compuestos del tipo 5-alcoximetil-furfural presentan una limitada solubilidad al mezclarse con fracciones de diésel comerciales (<25% en volumen), por lo que sus propiedades pueden ser mejoradas mediante la hidrogenación del grupo carbonilo. Así, Gruter G-J *et al.*³⁰, ha reivindicado un proceso para la obtención de derivados hidrogenados a partir de 5-etoximetil-furfural en el que utilizando un catalizador de cobre-cromita y trabajando a 50 bares de presión de H_2 y a 150°C durante 3 horas, se alcanza conversión completa del 5-etoximetil-furfural y selectividades a dos compuestos mayoritarios: 2-(etoximetil)-5-(hidroximetil)furano (62%) y 2-(etoximetil)-5-metilfurano (19%), los cuales mostraron una elevada solubilidad en fracciones de diésel comerciales en todas las proporciones ensayadas³⁰.

Así mismo, Balakrishnan M. *et al.*³¹, han descrito un proceso en una sola etapa para la síntesis de 2,5-*bis*(alcoximetil)-furanos (con potencial uso como aditivos de combustibles) a partir de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y etanol, con un rendimiento al di-éter cercano al 50% trabajando a 75°C y 14 bares de H_2 durante 24 horas de reacción. El proceso aprovecha la combinación de dos catalizadores con distintas funciones: 1) una resina polimérica ácida (Amberlyst® 15) y 2) un catalizador de hidrogenación (Pt/ Al_2O_3 o Pt-Sn/ Al_2O_3). La secuencia de reacciones involucradas consiste en llevar a cabo la eterificación directa a partir del grupo -OH presente en el derivado furánico, esta reacción se combina con la eterificación reductiva del grupo -CHO también presente en el 5-HMF posiblemente a través de la formación de un intermedio tipo acetal y la posterior reducción de este intermedio mediante el catalizador de paladio³¹. Siguiendo esta misma idea, se ha descrito un proceso catalítico muy elegante capaz de obtener una variedad de derivados furánicos hidrogenados partiendo de éteres del tipo 5-(alcoximetil)-furfural o ésteres tipo 5-(aciloximetil)-furfural, utilizando como catalizador ácido una resina sulfónica combinada con Pd/C como un catalizador de hidrogenación. El

proceso es a la vez capaz de catalizar la reducción de grupos carbonilos y la hidrogenación del anillo furánico, así como también la hidrólisis de los grupos alcoxi, recuperándose así el alcohol como producto final³².

Un interesante proceso para la obtención éteres furfurílicos y/o éteres tetrahydro-furfurílicos ha sido reivindicado por Corma A. *et al.*^{33,34}, el cual se basa en las propiedades ácidas específicas (i.e. acidez de Lewis) que presentan algunas metal-zeolitas capaces de catalizar la transferencia de hidrógeno entre alcoholes secundarios y grupos carbonilos (reacción Meerwein-Ponndorf-Verley "MPV"³⁵⁻³⁷). El proceso muestra las potencialidades de zeolitas tipo Sn-Beta, Zr-Beta y Sn-Zr-Beta para catalizar la eterificación de furfural con diversos alcoholes mediante la reacción MPV y en una posterior etapa el uso de catalizadores de hidrogenación (i.e. Ru/C, Pt/C, Pt/Al₂O₃, etc.) para la obtención de éteres tetrahydro-furfurílicos^{33,34}. Pero más interesante aún es la propuesta de un catalizador multifuncional (i.e. Pt/Sn-Beta) a partir del cual y en combinación con una zeolita tipo Sn-Beta o Zr-Beta pueden ser utilizados para llevar a cabo en "one-pot" el proceso de eterificación-reductiva de furfural y 2-butanol, obteniendo excelentes rendimientos al éter furfurílico y de moderados a elevados hacia el éter tetrahydro-furfurílico^{33,34}.

Éteres a partir de furfural con alcoholes de cadena hidrocarbonada corta (i.e. C₃, C₄ y C₅) han sido obtenidos como sub-productos en la reacción de hidrogenación de este derivado furánico para obtener 2-metilfurano^{38,39}, concluyendo los autores que la formación de éteres en este proceso puede ser debida a la acidez de los grupos -COOH presentes en el soporte del catalizador utilizado (5%Ru/C). A pesar de ser ésta una reacción colateral, se observan rendimientos considerables a los éteres, entre 20-25% con alcoholes de cadena corta (i.e. C₃) y rendimientos bajos (≈2%) con alcoholes de cadena más larga (i.e. C₄ y C₅), resultando la reacción colateral favorecida a temperaturas moderadas y tiempos cortos de reacción, pero puede ser reversible en condiciones más drásticas de temperatura y presión^{38,39}.

Recientemente, ha sido publicada una investigación que mediante la metodología de "high-throughput" evalúa 35 catalizadores comerciales basados en metales nobles y no nobles soportados (i.e. Ni, Co, Cu, Pt, Pd, etc.) en la eterificación-reductiva de furfural con metanol⁴⁰. Las reacciones se

llevaron a cabo en fase líquida partiendo de una disolución furfural/metanol 10% en peso, a 80-120 °C y 50 bares de H₂ durante 1 hora de reacción, concluyendo los autores que el paladio es el metal que presenta mejores actividades para la obtención de 2-metoximetil-furano (selectividad ≈77%), especialmente sobre soportes carbonáceos (5%Pd/C)⁴⁰. Las funciones ácidas presentes en la superficie de los carbones (i.e. grupos carboxílicos, fenólicos, etc.) juegan un papel importante en el mecanismo de la reacción combinada con la función redox proporcionada por el metal soportado. En definitiva, los autores proponen que en sus condiciones de reacción el proceso es llevado a cabo a través del mecanismo propuesto previamente por Bethmont V. *et al.*^{6,8}.

Con estos antecedentes, hemos concluido que la reacción de eterificación-reductiva de derivados furánicos es un proceso complejo en el que todavía existen retos y problemas por superar. Por un lado, la mayoría de los estudios realizan el proceso en dos etapas: 1) primero hidrogenando el grupo carbonilo para obtener el alcohol y 2) posteriormente eterificando el alcohol mediante procesos que utilizan ácidos como catalizadores (i.e. homogéneos o heterogéneos); o bien utilizan otra estrategia en la cual prefieren partir de un derivado furánico que contenga un grupo hidroxilo (i.e. 5-hidroximetil-furfural)^{41,42} sobre el cual realizar la eterificación.

Además, debe considerarse que una vez realizada la eterificación es necesaria una etapa posterior con el empleo de otro catalizador para llevar a cabo la hidrogenación del anillo furánico del éter formado; por ello, la necesidad de desarrollar un catalizador que pueda llevar a cabo el proceso en una sola etapa —“*one pot*”— y con buenos rendimientos. Por otro lado, otro de los retos a superar es el hecho que los estudios realizados que han sido capaces de llevar a cabo la eterificación directa de derivados furánicos (i.e. furfural) lo han conseguido con buenos resultados únicamente con alcoholes de cadena carbonada corta (i.e. metanol y etanol)^{20,40}

Teniendo esto en cuenta, existe la necesidad de desarrollar catalizadores capaces de eterificar los derivados furánicos empleando alcoholes de mayor tamaño (i.e. butanol, pentanol, hexanol, etc.), puesto que se ha descrito que las propiedades aditivas de estos compuestos en las mezclas de combustibles líquidos de automoción tienden a mejorar con el

incremento en el número de carbonos de la cadena alquílica de éter e incluso con la presencia de ramificaciones en la misma⁴³.

En este contexto, el interés en el desarrollo de un proceso catalítico eficiente para la obtención de este tipo de aditivos a partir de derivados furánicos es de especial relevancia y está fundamentado en trabajos publicados sobre la aplicación directa y los buenos resultados obtenidos con este tipo de compuestos (como aditivos de combustibles líquidos) en pruebas reales con motores de combustión interna tipo diésel⁴⁴. Además, según estudios técnicos donde se ha evaluado la factibilidad para el desarrollo e integración de este nuevo proceso en el concepto de bio-refinería, se concluye que con rendimientos de estos compuestos de entre el 20 y el 40% es posible obtener de manera combinada aditivos para combustibles y polímeros (i.e. éter etil-furfurílico y polietilen-furanoato); siendo estos valores de eficiencia comparables a los de procesos muy bien establecidos actualmente en bio-refinerías, por ejemplo para la producción de bio-etanol⁴⁵.

5.2. CATALIZADORES BASADOS EN PALADIO SOBRE DISTINTOS ÓXIDOS METÁLICOS

En función de los resultados obtenidos para la hidrogenación selectiva de furfural en los ensayos preliminares realizados con los catalizadores comerciales del tipo 5%metal/carbón (ver Capítulo 04: Hidrogenación Selectiva de Furfural) y teniendo en cuenta las distintas publicaciones sobre la reacción de eterificación-reductiva de derivados furánicos con alcoholes, que fueron analizadas en la sección anterior, decidimos que el metal con más posibilidades para llevar a cabo este proceso es el paladio, preferentemente soportado sobre distintos óxidos metálicos.

Con esta idea, se sintetizaron una serie de catalizadores basados en Pd soportado sobre distintos soportes comerciales del tipo óxidos metálicos, seleccionados entre alúmina (Al_2O_3 Nano Powder), sílice (SiO_2 Nano Powder), titania (TiO_2 Nano Active), ceria (CeO_2 Nano Powder), óxido de Mg (MgO Nano Powder) y óxido de Zn (ZnO Nano Active). También se utilizó como soporte un óxido de Zr sintetizado en el ITQ (ZrO_2 Mezcla, con una relación de fase monoclinica/fase tetragonal de $\approx 70/30$). Los catalizadores fueron preparados mediante el método de

impregnación a volumen de poro (ver Capítulo 03: Procedimientos Experimentales) utilizando $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como precursor para finalmente obtener un valor teórico aprox. 2% en peso de Pd sobre el soporte sólido.

Las principales propiedades físicas y estructurales de los catalizadores de Pd sintetizados en este estudio se detallan en la Tabla 5.1, comparando en todos los casos, con los respectivos soportes puros utilizados. Como puede observarse, las cantidades de Pd finalmente incorporadas a los distintos óxidos metálicos utilizados como soporte fueron muy cercanas al 2% en peso teóricamente esperado, oscilando entre 1,9 y 2,4%; independientemente de las distintas áreas superficiales y volúmenes de poros presentados por cada uno de los soportes aquí estudiados.

Tabla 5.1 Propiedades físicas y texturales de los catalizadores basados en Pd soportado sobre distintos óxidos metálicos preparados en este estudio.

Catalizador	Pd* (% en peso)	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)	Soporte	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)
Pd/Al ₂ O ₃ Nano Pow	1,9	139	0,52	Al ₂ O ₃ Nano Pow	134	0,43
Pd/TiO ₂ Nano Act	2,4	120	0,32	TiO ₂ Nano Act	232	0,35
Pd/SiO ₂ Nano Pow	2,2	307	0,74	SiO ₂ Nano Pow	508	0,96
Pd/ZrO ₂ Mezcla	1,9	62	0,13	ZrO ₂ Mezcla	71	0,12
Pd/CeO ₂ Nano Pow	2,0	20	0,13	CeO ₂ Nano Pow	22	0,15
Pd/MgO Nano Pow	1,9	58	0,27	MgO Nano Pow	104	0,22
Pd/ZnO Nano Act	2,3	18	0,20	ZnO Nano Act	47	0,28
Pd/Carbón	5,0***	-----	-----	Carbón	-----	-----

* medido por ICP o XRF, ** área superficial y volumen total de poro medidos mediante isotermas de adsorción de N₂ y calculados por el método BET y el método de punto único, respectivamente, *** valor teórico suministrado por el fabricante.

Los catalizadores preparados también fueron analizados mediante difracción de rayos X obteniéndose los distintos difractogramas para los sólidos conteniendo Pd y comparando en cada caso con el respectivo soporte de partida. En la Figura 5.2 y Figura 5.3 podemos observar la similitud entre los patrones de difracción de los soportes y los patrones de difracción de los materiales conteniendo el metal soportado, lo que nos indica que el proceso de incorporación del metal y posterior proceso de reducción no modifica la estructura del sólido utilizado como soporte.

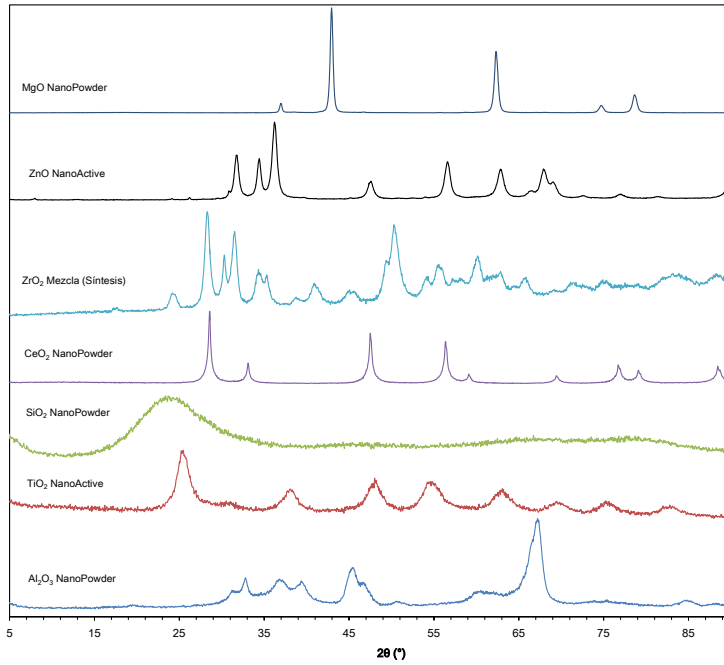


Figura 5.2 Difractogramas de rayos X para cada uno de los soportes utilizados para preparar los distintos catalizadores basados en paladio.

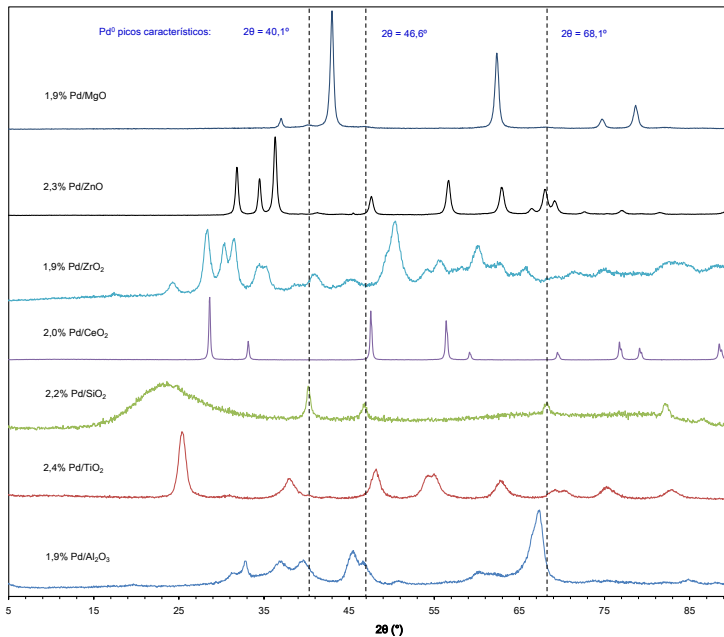


Figura 5.3 Difractogramas de rayos X para cada uno de los catalizadores sintetizados basados en paladio ($\approx 2\%$ en peso) soportado sobre distintos óxidos metálicos.

Exceptuando el catalizador Pd/SiO₂ para el resto de catalizadores no se han observado los picos de difracción relacionados con el paladio metálico, 2θ: 40,1; 46,6 y 68,1, respectivamente, correspondientes a los planos cristalinos (111), (200) y (220), de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (JCPD No 046-1043)⁴⁶. Teniendo en cuenta que el contenido metálico del catalizador es relativamente bajo (≈2% en peso), lo anterior puede deberse a una elevada dispersión de las partículas metálicas y que además presenten un tamaño pequeño.

La actividad catalítica de estos catalizadores fue evaluada en la reacción de eterificación-reductiva de furfural con butan-1-ol en fase líquida, utilizando las condiciones de reacción descritas en el Capítulo 03: Procedimientos Experimentales, a saber: relación FAL/Butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 6-20 horas.

Tabla 5.2 Resumen de los resultados obtenidos en la eterificación-reductiva del FAL con catalizadores de Pd soportados sobre distintos óxidos metálicos.^a

Catalizador	Conversión FAL (%mol) ^b	Rendimiento (%mol)			TON	
		Éteres ^c	Alcoholes ^d	Sub-productos ^e	Éteres ^c	Alcoholes ^d
1,9%Pd/Al ₂ O ₃	97,6	11,7	73,9	7,9	25	159
2,2%Pd/SiO ₂	89,9	1,5	25,9	52,6	3	55
2,3%Pd/TiO ₂	98,5	25,6	51,9	16,9	38	75
1,9%Pd/ZrO ₂	99,7	61,8	14,2	19,3	173	40
2,0%Pd/CeO ₂	96,8	0,0	84,0	11,9	0	188
2,0%Pd/MgO	78,4	1,9	67,4	6,9	3	100
2,3%Pd/ZnO	92,8	0,0	86,7	0,0	0	217
5,0%Pd/C	98,3	40,4	33,1	33,1	35	21

a. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

b. Conversión de furfural (FAL)

c. Rendimiento y TON (mol prod.*mol metal⁻¹) a éteres: éter furfúrico (FA-O-But) y éter tetrahydro-furfúrico (THFA-O-But)

d. Rendimiento y TON (mol prod.*mol metal⁻¹) a alcoholes: alcohol furfúrico (FALOH) y alcohol tetrahydro-furfúrico (THFALOH)

e. Rendimiento a sub-productos: productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.), productos de condensación (éteres, oligómeros, etc.).

En la Tabla 5.2 se presenta el resumen de los resultados obtenidos en términos de conversión de FAL, selectividad a los productos de reacción

obtenidos y TON) para la eterificación-reductiva del furfural utilizando la serie de catalizadores basados en Pd antes mencionados. Además, la actividad catalítica obtenida en cada caso se compara con la mostrada por un catalizador comercial de referencia, en este caso un catalizador comercial de paladio sobre carbón (Pd: 5% en peso).

Al mismo tiempo, en la Figura 5.4 se compara la conversión alcanzada después de 20 horas de reacción por cada uno de los catalizadores de Pd soportado sintetizados versus la conversión alcanzada por el catalizador comercial, 5%Pd/C.

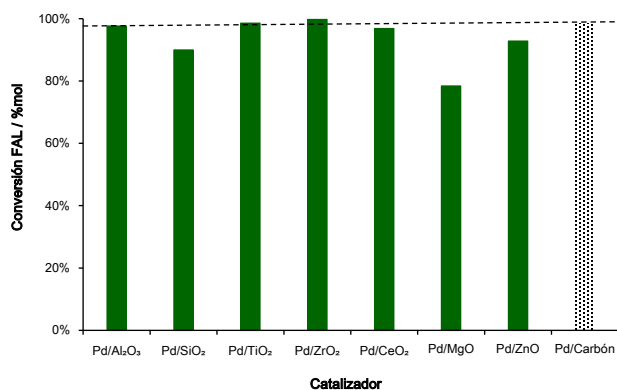


Figura 5.4 Conversiones de furfural (FAL) alcanzadas por cada uno de los catalizadores de Pd estudiados comparados con el catalizador de referencia 5%Pd/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

En ella se puede observar que prácticamente todos los catalizadores sintetizados han alcanzado conversiones de furfural similares a la del catalizador de referencia, con excepción de los materiales 2,18%Pd/SiO₂ (≈90%) y 2,31%Pd/ZnO (≈78%) que muestran conversiones ligeramente inferiores al catalizador de referencia.

Es de destacar, que todos los catalizadores de Pd estudiados en esta reacción presentaron muy buenas conversiones de furfural a tiempos cortos de reacción (3 h), alcanzando cinco de los siete catalizadores ensayados conversiones ≥90%mol.

Con estos resultados es posible inferir, al menos de manera preliminar, que la conversión de furfural en los materiales basados en Pd soportado aquí estudiados se ve favorecido para catalizadores con soportes ácidos, anfóteros o neutros y finalmente básicos, según el siguiente orden de actividad: Pd/Al₂O₃ ≈ Pd/TiO₂ ≈ Pd/ZrO₂-Mezcla > Pd/CeO₂ ≈ Pd/SiO₂ > Pd/ZnO > Pd/MgO (Figura 5.5).

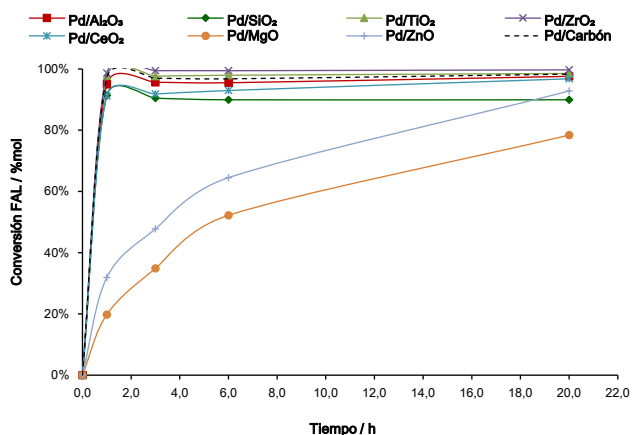


Figura 5.5 Evolución de la conversión de furfural (FAL) alcanzadas por cada uno de los catalizadores de Pd estudiados comparados con el catalizador de referencia 5%Pd/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Teniendo en cuenta los resultados de actividad catalítica hasta ahora alcanzados (Figura 5.6) y observando los diferentes valores de área superficial obtenidos para cada uno de los catalizadores mostrados en la Tabla 5.1 y considerando que el contenido metálico para el grupo de catalizadores de Pd estudiado es similar, podemos deducir que la actividad de los catalizadores de Pd en la eterificación reductiva del FAL se encuentra mayoritariamente influenciada por las interacciones metal-soporte que ocurren en los catalizadores que dependen en gran medida de las propiedades químicas particulares de cada soporte, y en menor medida con el área superficial de éstos. Estas interacciones metal-soporte pueden afectar la formación de las nano-partículas metálicas, así como sus dimensiones y también la reducibilidad del metal en las condiciones de operación.

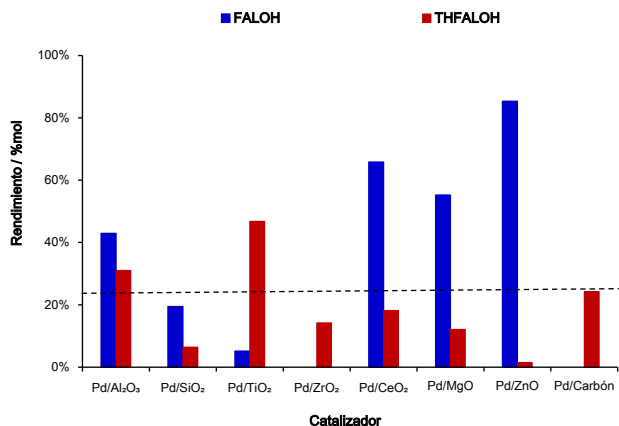


Figura 5.8 Rendimientos a alcohol furfúrico (FALOH) y alcohol tetrahidro-furfúrico (THFALOH) alcanzados por distintos catalizadores de Pd soportados en la hidrogenación (eterificación reductiva) del FAL comparados con el catalizador de referencia 5%Pd/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C y presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

A la luz de estos resultados, bajo nuestras condiciones de reacción ha sido posible suprimir reacciones colaterales como la descarbonilación de furfural y la hidrogenólisis del alcohol furfúrico, obteniendo un rendimiento total de sub-productos de hidrogenación no deseados, tales como: 2-metilfurano, 2-metiltetrahidro-furano, furano y tetrahidro-furano, inferior al 4%. En este sentido, una comparación de nuestros resultados con los obtenidos previamente por otros autores nos permite confirmar que el control de temperatura y presión en el sistema tienen una influencia sustancial en los productos formados cuando se utilizan catalizadores basados en paladio^{15,47}.

Según se ha descrito en la literatura, el mecanismo por el cual procede la hidrogenación de furfural mediante catalizadores de paladio se basa en la adsorción de la molécula de furfural en un modo paralelo a la superficie del catalizador seguido de la hidrogenación del átomo de oxígeno del grupo carbonilo, en lugar de la adición de hidrógeno al átomo de carbono del grupo carbonilo que requeriría superar una barrera energética mayor⁴⁸. El alcohol furfúrico formado y adsorbido sobre el catalizador debe ser posteriormente hidrogenado mediante una serie secuencial de adiciones de hidrógeno a los dobles enlaces del anillo furánico, de manera similar a lo demostrado para el proceso de hidrogenación de furano para producir tetrahidro-furano⁴⁹.

Sin embargo, lo más significativo de nuestros resultados radica en el hecho que cinco de nuestros catalizadores (Figura 5.6), además de reportar rendimientos a los alcoholes FALOH y THFALOH antes mencionados también resultaron activos y selectivos para la reacción de eterificación-reductiva del FAL, observándose la formación de los correspondientes éteres 2-(butoximetil)-furano (Eter 1 o FA-O-But) y 2-(butoximetil)-tetrahidrofurano (Eter 2 o THFA-O-But), según el esquema de reacción mostrado en la Figura 5.9.

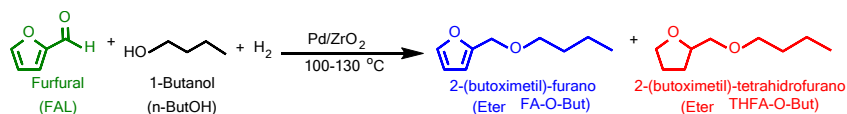


Figura 5.9 Esquema de reacción y productos principales para el proceso de eterificación-reductiva de furfural (FAL) con 1-butanol con catalizadores basados en Pd soportado. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto del FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 6-20 horas.

En particular, los catalizadores 2,36%Pd/TiO₂ y 1,86%Pd/ZrO₂-Mezcla alcanzaron los mejores rendimientos a la suma de ambos éteres (≈25 y 62%, respectivamente, Tabla 5.2 y Figura 5.10), siendo estos valores incluso superiores al ≈40% alcanzado por el catalizador de referencia 5%Pd/C.

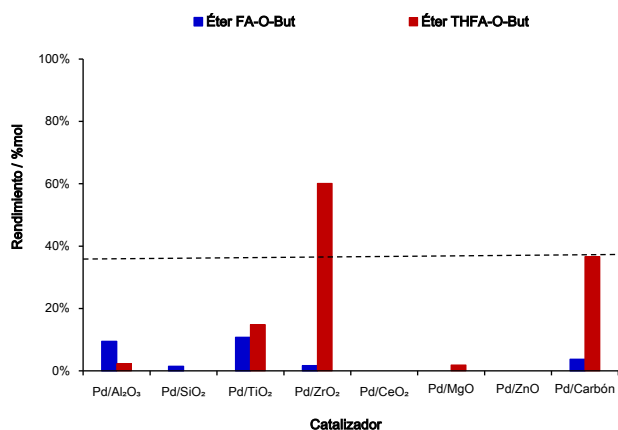


Figura 5.10 Rendimientos a productos de eterificación-reductiva alcanzados por distintos catalizadores de Pd soportado comparados con el catalizador de referencia: 5%Pd/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Cabe destacar que estos resultados son los primeros obtenidos con catalizadores basados en Pd con bajos contenidos metálicos (Pd \approx 2% en peso), ya que según se ha descrito en la literatura el proceso de eterificación ocurre predominantemente a altos contenidos metálicos, lo que unido a una elevada temperatura de reducción favorece la formación de grandes conjuntos de átomos de Pd en superficie, que en principio serían beneficiosos para llevar a cabo la eterificación-reductiva^{8,13}.

En función de los resultados hasta ahora alcanzados, principalmente basándonos en los rendimientos a los éteres obtenidos, podemos decir que la actividad y selectividad de los catalizadores de Pd en la eterificación-reductiva del FAL no depende únicamente del metal y de cómo éste está dispuesto en el soporte, sino también que el tipo de soporte juega un papel importante en la formación de los éteres a lo largo del proceso.

Evidentemente, los mayores rendimientos a los éteres furánicos, es decir nuestros productos de interés, han sido obtenidos con los catalizadores Pd/TiO₂ y Pd/ZrO₂-Mezcla, por lo que luego de la primera etapa de evaluación y selección de distintos catalizadores, centraremos nuestra atención en estos dos materiales: Pd/TiO₂ y Pd/ZrO₂-Mezcla.

5.3. ESTUDIO DE CATALIZADORES DE PALADIO SOPORTADO SOBRE ÓXIDO DE ZIRCONIO

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo previo cuando estudiamos y determinamos que el tipo de polimorfo que presenta el ZrO₂ (i.e. *m*-ZrO₂: Monoclínico o *t*-ZrO₂: Tetragonal) afecta la actividad de los catalizadores de rutenio utilizados en la hidrogenación selectiva de furfural a alcohol tetrahidro-furfurílico; y considerando que existen informes previos en los que se puntualiza las distintas propiedades superficiales (i.e. concentración de sitios oxofílicos) que presentan los distintos polimorfos de ZrO₂⁵⁰⁻⁵²; es lógico pensar que el tipo de polimorfo de la zirconia presente en catalizadores Pd/ZrO₂ puede tener algún efecto en las propiedades de estos materiales. Además, es bien sabido que estas propiedades son capaces de influenciar la actividad catalítica en otras reacciones de hidrogenación, como por ejemplo en la hidrodeshidrogenación de fenol, donde se observa una modificación en el

mecanismo de reacción —hidrogenación del anillo vs desoxigenación directa— dependiendo de las propiedades superficiales del catalizador sólido⁵³.

Con esta idea en mente, en esta sección hemos evaluado la influencia del tipo de polimorfo presente en la zirconia en la actividad de los catalizadores de Pd/ZrO₂ en la eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol, y sobre todo si este factor afecta de alguna manera a la selectividad al éter obtenido. Para ello, y siguiendo el mismo diseño experimental planteado en el Capítulo 04 con los materiales Ru/ZrO₂, hemos sintetizado tres catalizadores basados en Pd soportado sobre tres distintos óxidos de Zr, a saber: 1) ZrO₂ Tetragonal (muestra conteniendo principalmente fase tetragonal de zirconia), 2) ZrO₂ Monoclínica (muestra conteniendo mayoritariamente fase monoclínica de zirconia), y 3) ZrO₂ Mezcla (muestra preparada en este estudio conteniendo una relación 60:40 de fases monoclínica y tetragonal de zirconia, respectivamente).

La incorporación del Pd en estos soportes se llevó a cabo mediante un método de impregnación a volumen de poro utilizando Pd(NH₃)₄Cl₂.H₂O como precursor y siguiendo el procedimiento detallado en el Capítulo 03: Procedimientos Experimentales.

En la Tabla 5.3 se encuentran detalladas las principales propiedades físico-químicas y texturales de los catalizadores de Ru sobre distintos óxidos de zirconio, comparando con sus respectivos óxidos utilizados como soportes.

Tabla 5.3 Propiedades físicas y texturales de los catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos óxidos metálicos preparados en este estudio.

Catalizador	Pd* (% en peso)	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)	Soporte	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)
Pd/ZrO ₂ Mezcla	1,9	62	0,13	ZrO ₂ Mezcla	71	0,12
Pd/ <i>m</i> -ZrO ₂	2,0	83	0,23	<i>m</i> -ZrO ₂	98	0,26
Pd/ <i>t</i> -ZrO ₂	1,9	133	0,18	<i>t</i> -ZrO ₂	138	0,20

* medido por ICP o XRF; ** área superficial y volumen total de poro medidos mediante isothermas de adsorción de N₂ y calculados por el método BET y el método de punto único, respectivamente.

Con base en los resultados de caracterización podemos decir de manera general que el procedimiento para la incorporación del metal no modifica las propiedades superficiales de los soportes dado que no existe una diferencia significativa entre los valores de área superficial y volumen total de poro entre soportes y catalizadores sintetizados. Para los tres catalizadores ha sido determinado un contenido metálico similar $\approx 1,9-2,0\%$, siendo la diferencia fundamental entre ellos el valor de área superficial.

Así mismo, en la Figura 5.11 se presentan los patrones de difracción de rayos X para cada uno de los catalizadores de Pd soportados sobre distintos óxidos de Zr y se comparan con los mismos soportes de partida.

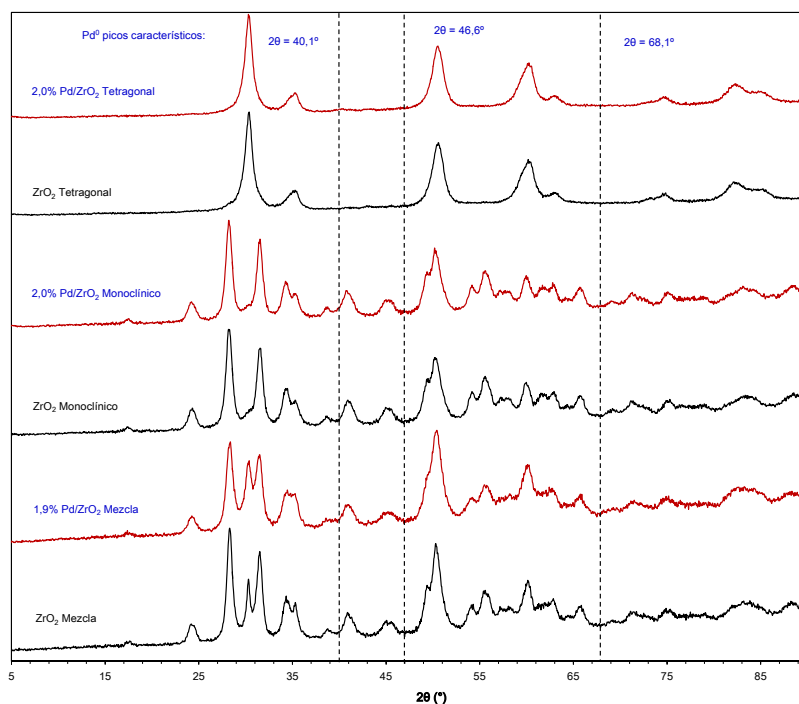


Figura 5.11 Difractogramas de rayos X para los catalizadores de Pd/ZrO₂ y de los distintos tipos de óxidos de zirconio utilizados como soportes: ZrO₂ Mezcla, ZrO₂ Monoclinica y ZrO₂ Tetragonal.

En general, se puede observar como los catalizadores de paladio soportados sobre *t*-ZrO₂ (Tetragonal) y *m*-ZrO₂ (Monoclinica) muestran los picos principales correspondientes a cada una de las fases de los soportes originales (2θ : 30,4 y 35,5 para fase tetragonal JCPD No 17-0923 y 2θ : 24,4, 28,4, 31,5 y 34,7 para fase monoclinica JCPD No 37-1484)^{54,55},

respectivamente, indicando que las fases puras del ZrO_2 son estables incluso después del proceso de incorporación, calcinación y posterior reducción del metal en el catalizador.

En el caso del catalizador de paladio soportado sobre ZrO_2 mezcla de fases, se pueden observar picos correspondientes a ambas fases (Tetragonal y Monoclínica), aunque mostrando ligeras diferencias en la intensidad de los picos para cada una de las fases de ZrO_2 cuando se compara con el difractograma del soporte de partida, indicándonos que el proceso de incorporación del Pd y posterior calcinación y reducción modifica muy levemente la relación de fases en el material finalmente obtenido, pero en general el proceso de síntesis del catalizador no modifica significativamente la relación de fases en el catalizador final. De esta manera, al calcular los porcentajes de cada fase de ZrO_2 (relación de fases Monoclínica/Tetragonal) presentes, tanto para el soporte de partida: ZrO_2 Mezcla como para el catalizador de Pd/ ZrO_2 Mezcla se obtiene el mismo resultado para ambos sólidos (relación ≈ 60 Monoclínica/ ≈ 40 Tetragonal)^{56,57}.

Finalmente, para los tres catalizadores de Pd soportado sintetizados no se han observado los picos de difracción relacionados con el paladio metálico, 2θ : 40,1; 46,6 y 68,1, respectivamente, correspondientes a los planos cristalinos (111), (200) y (220), de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (JCPD No 046-1043)⁴⁶. Teniendo en cuenta que el contenido metálico del catalizador es relativamente bajo, lo anterior puede deberse a una elevada dispersión de las partículas metálicas y que además presenten un tamaño pequeño.

Los tres catalizadores basados en Pd soportado sobre ZrO_2 preparados en este estudio: 1,85%Pd/ ZrO_2 -Mezcla (60/40, Monoc./Tetrag.), 2,03%Pd/ ZrO_2 -Monoclínico y 1,98%Pd/ ZrO_2 -Tetragonal, se evaluaron en la reacción de eterificación-reductiva de FAL trabajando a una temperatura de 100°C y en las condiciones estándar de operación (ver Capítulo 03: Procedimientos Experimentales), y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.12. Como puede observarse los tres catalizadores sintetizados son altamente activos para esta reacción alcanzando conversiones completas de furfural ($\approx 100\%$) al igual que el catalizador de referencia 5%Pd/C. Además,

estos catalizadores de Pd soportado sobre ZrO_2 reportan buenos rendimientos a ambos éteres (i.e. FA-O-But y THFA-O-But) con valores de entre 50-65%, superando de esta manera el 40% de rendimiento a éteres mostrado por el catalizador de referencia 5%Pd/C.

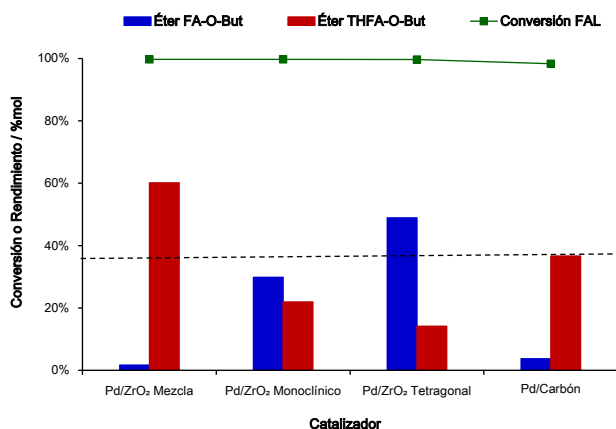


Figura 5.12 Rendimientos a productos de eterificación-reductiva alcanzados por catalizadores basados en Pd soportado sobre distintos polimorfos de ZrO_2 comparados con el catalizador de referencia: 5%Pd/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C, presión de H_2 = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Los resultados obtenidos en estas condiciones de reacción (temperatura = 100°C), demuestran que la combinación de polimorfos en el catalizador Pd/ ZrO_2 -Mezcla posee un efecto sinérgico e incide en la actividad hidrogenante del catalizador para producir el éter FA-O-But y su posterior hidrogenación al THFA-O-But, ya que este catalizador mostró una selectividad más elevada al éter hidrogenado (THFA-O-But, 60%). Con respecto a los catalizadores de Pd soportado sobre las fases puras de ZrO_2 , mientras que el catalizador Pd/ ZrO_2 -Monoclínico presentó similares selectividades a ambos éteres FA-O-But y THFA-O-But (30 y 22%, respectivamente), el catalizador Pd/ ZrO_2 -Tetragonal mostró ser más selectivo (50%) al éter no hidrogenado (FA-O-But).

En definitiva, se observa un claro efecto sinérgico (y no solamente aditivo) en el catalizador Pd/ ZrO_2 -Mezcla debido a la presencia de ambas fases de ZrO_2 (Monoclínica y Tetragonal), ya que los catalizadores basados en las fases puras no logran alcanzar por separado la selectividad al éter

hidrogenado (THFA-O-But) observada con el soporte ZrO_2 -Mezcla. Sin embargo, resulta difícil interpretar o explicar estos resultados con la información obtenida hasta el momento, por lo que continuamos el estudio de estos catalizadores para intentar entender lo que ocurre durante el proceso catalítico.

5.3.1. Efecto de la temperatura de reacción en catalizadores Pd/ZrO₂

Teniendo en cuenta los resultados anteriores decidimos continuar el estudio del catalizador Pd/ZrO₂-Mezcla y, en este caso aumentar la temperatura de la reacción para intentar favorecer la etapa de hidrogenación del anillo furánico. Este incremento de temperatura fue realizado en dos etapas, según se detalla a continuación: 1) 100°C desde el comienzo (0 horas) y hasta las 3 horas de reacción, y 2) 130°C entre las 3 horas y el final de la reacción (20 horas). Por supuesto, estos experimentos se han llevado a cabo manteniendo constantes el resto de condiciones de la reacción, a saber: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 6-20 horas.

Como se muestra en la Figura 5.13, haciendo un seguimiento del grado de avance de la reacción con el tiempo hemos identificado que la formación del éter no hidrogenado (FA-O-But) vía eterificación del FAL con el 1-butanol es un proceso rápido, el cual en nuestras condiciones de reacción alcanza un rendimiento máximo después de aproximadamente 1 hora de reacción. Una vez pasado ese tiempo, se inicia la segunda etapa del proceso que consiste en la hidrogenación del anillo furánico para generar el correspondiente éter hidrogenado (THFA-O-But) como producto final de gran interés. El aumento programado de la temperatura (de 100 a 130°C) mejora en mayor grado la capacidad del catalizador Pd/ZrO₂-Mezcla para la hidrogenación del anillo furánico, ya que como podemos observar en la Figura 5.13 a tiempos cortos de reacción (6 horas) ya se obtiene un incremento del 26% referido al rendimiento del éter hidrogenado (THFA-O-But). Además, este aumento programado de la temperatura permite controlar la cantidad de sub-productos formados, los cuales se reducen en un 10%.

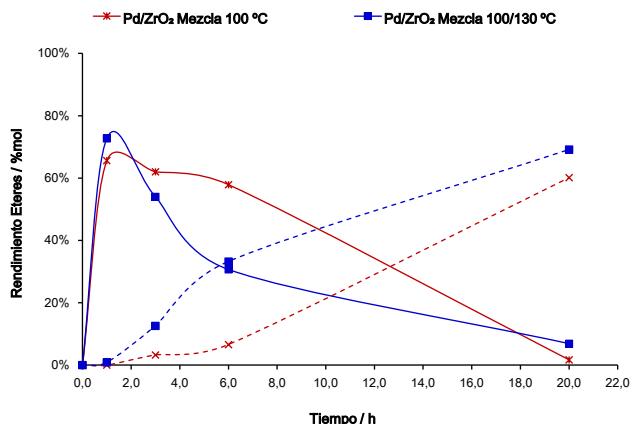


Figura 5.13 Rendimientos a los éteres FA-O-But (líneas continuas) y THFA-O-But (líneas discontinuas) con el grado de avance de la reacción para el catalizador Pd/ZrO₂-Mezcla a dos distintas temperaturas de reacción. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Después de haber comprobado que el aumento de la temperatura favorece la actividad hidrogenante de nuestro catalizador Pd/ZrO₂-Mezcla en la eterificación reductiva del FAL con 1-butanol, hemos comparado estos resultados con los obtenidos por el catalizador de referencia 5%Pd/C aplicando las nuevas condiciones de reacción (con temperatura programada de 100 a 130°C). Los resultados obtenidos para estos experimentos se resumen en la Figura 5.14, donde encontramos que el aumento programado de la temperatura favorece la actividad de nuestro catalizador así como también la del catalizador de referencia, con incrementos en el rendimiento total a éteres de un 15 y un 22% para el catalizador Pd/ZrO₂-Mezcla y el catalizador Pd/Carbón, respectivamente. Sin embargo, en ambos casos el catalizador Pd/ZrO₂-Mezcla continúa mostrando rendimientos superiores al catalizador de referencia especialmente con respecto al rendimiento hacia el éter hidrogenado (≈70%mol vs 62%mol); siendo más significativa la diferencia si comparamos los valores de TON referidos a este último producto para ambos catalizadores: 185 vs 54 para Pd/ZrO₂-Mezcla y Pd/Carbón, respectivamente.

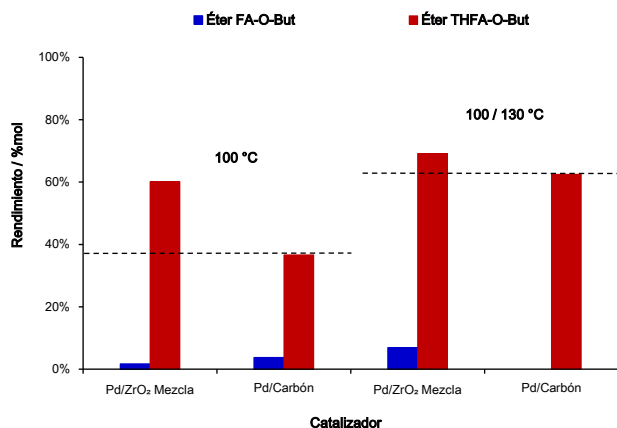
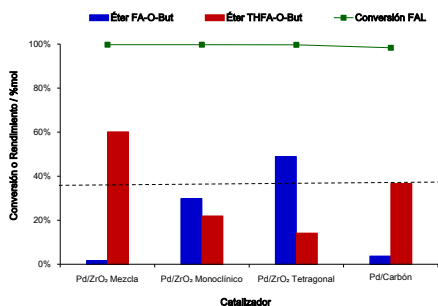


Figura 5.14 Rendimientos alcanzados por catalizadores de 1,86%Pd/ZrO₂-Mezcla y 5%Pd/C (catalizador de referencia) en la eterificación reductiva de FAL a dos distintas temperaturas. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Dado que la temperatura de reacción tiene una gran influencia en el proceso reactivo, sobre todo aumentando la capacidad del catalizador de Pd para la hidrogenación del anillo furánico en la formación final del éter hidrogenado (THFA-O-But), procedimos a estudiar cómo afecta el aumento de la temperatura a la actividad hidrogenante de los tres catalizadores de paladio soportado sobre distintos tipos de óxido de zirconio, a saber: 1,9%Pd/ZrO₂-Mezcla (60/40, Monoc./Tetrag.), 2,0%Pd/ZrO₂-Monoclínico y 1,9%Pd/ZrO₂-Tetragonal. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 5.15a y b, en las cuales se comparan los rendimientos obtenidos a los distintos éteres, en función de la temperatura de reacción.

Como puede observarse, el incremento de la temperatura tiene un efecto positivo sobre el rendimiento alcanzado a ambos éteres (FA-O-But y THFA-O-But) para los tres catalizadores basados en paladio sobre óxido de zirconio, siendo el aumento en el rendimiento total a éteres de aproximadamente un 10% en todos los casos. Cabe destacar que, en comparación con los datos obtenidos trabajando a una temperatura de 100°C para estos catalizadores, los tres catalizadores mejoran su rendimiento al éter hidrogenado (entre 10-55% de mejora) en el siguiente orden: Pd/ZrO₂-Tetragonal > Pd/ZrO₂-Monoclínico > Pd/ZrO₂-Mezcla.

a) Temperatura: 100°C



b) Temperatura: 100-130°C

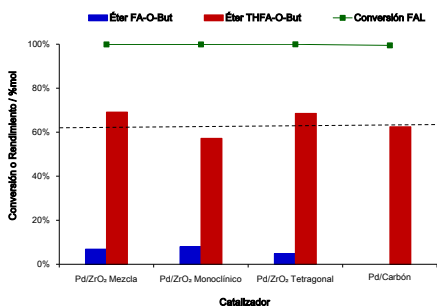


Figura 5.15 Rendimientos a productos de eterificación-reductiva alcanzados por catalizadores basados en Pd soportado sobre distintos tipos de ZrO_2 y comparados con el catalizador de referencia: 5%Pd/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100 ó 100-130°C, presión de H_2 = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

En este caso, se observa una tendencia similar en la producción preferente del éter hidrogenado para los tres catalizadores de Pd/ ZrO_2 preparados, independientemente del tipo de polimorfo de ZrO_2 que esté presente en el soporte, lo que también indica que, a mayores temperaturas, el efecto sinérgico de la presencia de ambas fases de ZrO_2 (Monoclinica y Tetragonal) en el material Pd/ ZrO_2 -Mezcla es menos significativa.

5.3.2. Efecto de la cantidad de catalizador Pd/ ZrO_2 en la eterificación-reductiva de furfural

Después de haber estudiado el efecto de la temperatura en la reacción de eterificación-reductiva de furfural con butanol catalizada por 1,9%Pd/ ZrO_2 -Mezcla, hemos procedido a evaluar el efecto de la variación de la cantidad de catalizador presente en el sistema (% en peso de catalizador respecto a la cantidad de FAL) sobre la conversión de furfural y el rendimiento al éter hidrogenado. Los resultados obtenidos después de 20 horas de reacción se muestran en la Figura 5.16 y nos indican que incluso con pequeñas cantidades de catalizador en el sistema —5% en peso respecto a la cantidad inicial de furfural— es posible alcanzar una conversión completa de furfural, aunque con bajos rendimientos a los correspondientes éteres. En este sentido, se hace evidente que el rendimiento total a ambos éteres está relacionado con la cantidad de catalizador presente en el sistema, mostrándose un marcado incremento $\approx 18\%$ al aumentar el porcentaje de catalizador del 10% al 20%.

Sin embargo, lo más relevante es el hecho de que al aumentar la cantidad de catalizador se incrementa el rendimiento al éter hidrogenado (THFA-O-But). Así, rendimientos máximos al éter hidrogenado ($\approx 70\%$ mol) son alcanzados a partir de una cantidad de catalizador del 20% en peso respecto a la cantidad inicial de furfural, superando en $\approx 8\%$ el rendimiento al éter hidrogenado alcanzado por el catalizador de referencia 5%Pd/C.

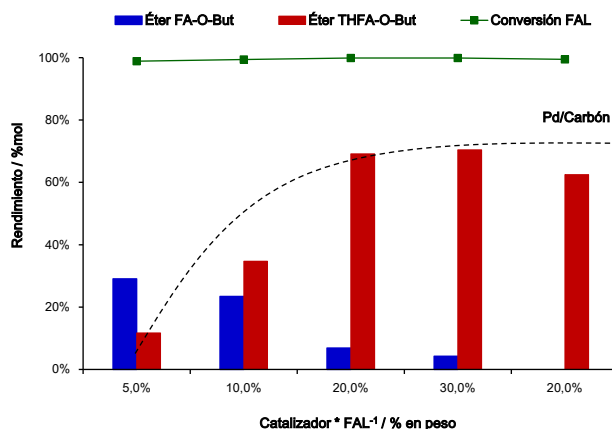


Figura 5.16 Rendimientos a productos de eterificación-reductiva en función de la cantidad de catalizador 1,9%Pd/ZrO₂-Mezcla (% en peso respecto al FAL) comparados con el catalizador de referencia: 5%Pd/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

5.3.3. Efecto del contenido metálico del catalizador Pd/ZrO₂ en la eterificación-reductiva de furfural

Después de estudiar el efecto de la cantidad de catalizador Pd/ZrO₂-Mezcla en el sistema reactivo para la eterificación-reductiva de FAL y teniendo en cuenta que al aumentar la cantidad de catalizador —para un contenido fijo de metal— también aumentábamos la cantidad de metal disponible en la reacción, decidimos estudiar el efecto del contenido metálico (%en peso de Pd) presente en el catalizador sobre la conversión de FAL y la selectividad a los distintos productos de la reacción, en particular a los correspondientes éteres de interés. Para ello se prepararon cuatro catalizadores basados en Pd soportado sobre ZrO₂-Mezcla variando los contenidos teóricos de Pd desde el 0,5% hasta el 3,0% en peso; los valores determinados mediante análisis de ICP para esta serie de catalizadores nos indicaron los siguientes contenidos: 0,5%; 1,0%; 1,8% y 2,7%.

Los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los catalizadores de Pd/ZrO₂-Mezcla preparados con diferentes contenidos de paladio en la eterificación-reductiva de FAL se muestran en la Figura 5.17. Como puede observarse, el rendimiento a los productos de eterificación reductiva aumenta de manera proporcional a medida que aumenta el contenido metálico (Pd) en el catalizador, por lo que existe una relación directa entre la cantidad de Pd disponible y la formación de los correspondientes éteres. Cabe destacar que los catalizadores 1,8%Pd/ZrO₂-Mezcla y 2,7%Pd/ZrO₂-Mezcla se muestran muy selectivos al éter hidrogenado (THFA-O-But), alcanzando rendimientos a este producto del 70 y 80%, respectivamente; siendo en todo caso superior a los obtenidos con el catalizador de referencia 5%Pd/C.

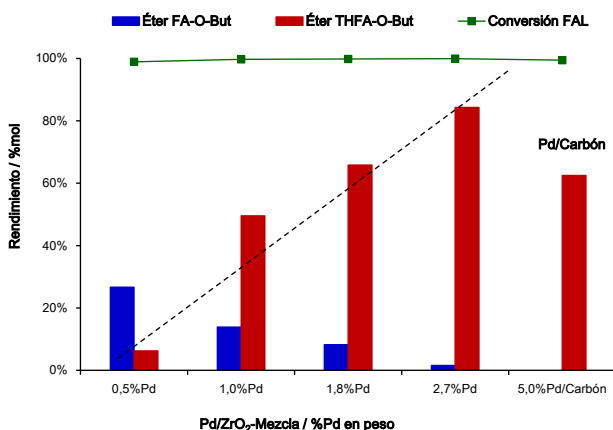


Figura 5.17 Rendimientos a los productos de eterificación reductiva de los catalizadores Pd/ZrO₂-Mezcla en función del contenido metálico (% en peso de Pd: 0,5; 1,0; 1,8 y 2,7) comparados con el catalizador de referencia: 5%Pd/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% respecto al FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Comparando los resultados mostrados en las Figura 5.16 y Figura 5.17 podemos deducir que el catalizador Pd/ZrO₂-Mezcla muestra buena actividad incluso trabajando con baja cantidad de catalizador en el sistema, así como también con bajos contenidos metálicos en el catalizador, siendo posible obtener elevadas conversiones de furfural y aceptables rendimientos a los productos de eterificación reductiva. Además, ambos gráficos guardan un paralelismo en lo que respecta al rendimiento total a éteres (FA-O-But y THFA-O-But), puesto que hay una relación directamente proporcional entre la

cantidad de metal presente en el sistema y el rendimiento total a estos productos, para porcentajes de paladio entre 0,5 y 3,0% hemos obtenido rendimientos a éteres entre 33% y 86%, respectivamente.

Sin embargo, encontramos una diferencia muy significativa entre los resultados de las dos figuras citadas en el párrafo anterior cuando efectuamos la comparación del rendimiento al éter tetrahydro-furfurílico o éter hidrogenado (THFA-O-But), observando que el aumento del contenido metálico en el catalizador incrementa de manera continuada el rendimiento al éter THFA-O-But desde 6% a 84%; mientras que cuando se varía la cantidad de catalizador (con un contenido metálico constante, 1,9% en peso de Pd) presente en el medio sólo se alcanza un rendimiento máximo al éter hidrogenado de $\approx 70\%$ a partir de una cantidad de catalizador de 20% en peso respecto al furfural.

Para comparar de mejor manera la actividad catalítica y la capacidad hidrogenante observada con esta serie de catalizadores de Pd/ZrO₂-Mezcla con distintos contenidos metálicos, hemos seguido el rendimiento al éter tetrahydro-furfurílico o éter hidrogenado (THFA-O-But) en función del grado de avance de la reacción.

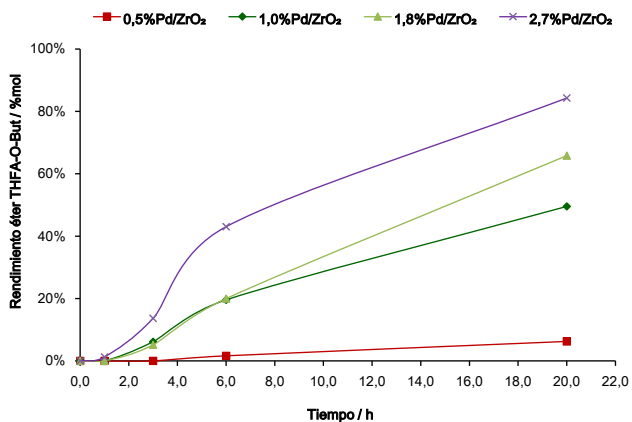


Figura 5.18 Rendimientos a éter tetrahydro-furfurílico (THFA-O-But) en función de grado de avance de la reacción para los distintos catalizadores Pd/ZrO₂-Mezcla (% en peso de Pd: 0,5; 1,0; 1,8 y 2,7). Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% respecto al FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Como se puede observar en la Figura 5.18, la actividad y/o capacidad hidrogenante de los catalizadores Pd/ZrO₂-Mezcla resulta ser función directa del contenido metálico presente en cada uno de estos materiales. Así, se evidencia un marcado efecto en la actividad observada al comparar el rendimiento al éter tetrahydro-furfurílico (THFA-O-But) para todos los catalizadores a seis horas de reacción, encontrando una diferencia de 23% entre el catalizador con un contenido de Pd del 1,8% en peso y el catalizador con un contenido del 2,7% en peso.

Esto puede explicarse si consideramos que el mayor contenido metálico en el catalizador posiblemente permita obtener partículas metálicas de mayor tamaño, las cuáles según Bethmont V. *et al.*⁸, resultan más activas para la reacción de hidrogenación, en este caso del anillo furánico. Cabe destacar que nuestros catalizadores, a partir de un contenido metálico de $\approx 2,0\%$ en peso de Pd, son capaces de alcanzar rendimientos al éter tetrahydro-furfurílico (THFA-O-But $\geq 63\%$) similares al alcanzado por el catalizador de referencia 5%Pd/C.

5.3.4. Efecto del tamaño del alcohol en la eterificación-reductiva de furfural con el catalizador Pd/ZrO₂

Según ha sido descrito previamente en la literatura, las propiedades de los éteres furfurílicos y tetrahydro-furfurílicos como aditivos para combustibles líquidos de automoción mejoran en función del incremento de la cadena hidrocarbonada del alcohol. Así mismo, informes previos sobre la reacción de eterificación-reductiva concluyen que el rendimiento a éteres disminuye también en función del tamaño de la cadena hidrocarbonada del alcohol, posiblemente debido al impedimento estérico que genera un mayor tamaño molecular (cadena más larga). Por esta razón, actualmente sólo se han estudiado y se han obtenido buenos resultados con alcoholes de cadena corta, tales como: metanol y etanol^{20,40}.

Siguiendo este razonamiento, y en función de los resultados hasta ahora obtenidos y discutidos en anteriores secciones de este Capítulo para el catalizador Pd/ZrO₂-Mezcla, decidimos estudiar el efecto del tamaño de la cadena hidrocarbonada del alcohol utilizado para la eterificación-reductiva de furfural con el catalizador 1,9%Pd/ZrO₂-Mezcla. Para ello se seleccionaron una

serie de alcoholes primarios y del tipo alifáticos con distintas longitudes de cadena, a saber: 1-butanol (ButOH), 1-Pentanol (PentOH), 1-Hexanol (HexOH), 1-Heptanol (HeptOH) y 1-octanol (OctOH), es decir de C4 a C8 alcoholes. Los resultados obtenidos de estos experimentos de eterificación reductiva de FAL, así como también las condiciones de reacción utilizadas, se detallan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4 Resumen de los resultados obtenidos para el catalizador 1,9%Pd/ZrO₂-Mezcla en función del tipo de alcohol utilizado en la eterificación-reductiva de furfural.^a

Alcohol	Conversión FAL (%mol) ^b	Rendimiento (%mol)				Sub-productos ^e
		Éter 1 FA-O-R ^c	Éter 2 THFA-O-R ^c	FALOH ^d	THFALOH ^d	
1-butanol	99,9	6,9	69,2	0,0	13,3	9,6
1-pentanol	99,8	11,4	44,9	0,0	13,0	20,3
1-hexanol	97,3	15,6	33,2	0,0	18,5	22,5
1-heptanol	99,7	26,2	28,0	0,0	16,0	22,4
1-octanol	98,5	29,9	10,2	1,0	22,9	26,2

a. Condiciones de reacción: relación FAL/alcohol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

b. Conversión de furfural (FAL)

c. Rendimiento a éteres 1 y 2: éter furfurílico (FA-O-R) y éter tetrahidro-furfurílico (THFA-O-R), respectivamente.

d. Rendimiento a alcoholes: alcohol furfurílico (FALOH) y alcohol tetrahidro-furfurílico (THFALOH)

e. Rendimiento a sub-productos: productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.), productos de condensación (éteres, oligómeros, etc.).

Independientemente del tamaño del alcohol utilizado, el catalizador 1,9%Pd/ZrO₂-Mezcla resultó altamente activo durante el proceso de eterificación-reductiva alcanzando conversiones prácticamente completas de furfural a tiempos de entre 3-6 horas de reacción. Además, los principales productos obtenidos son en todos los casos los correspondientes éteres (Éter 1: FA-O-R y Éter 2: THFA-O-R), mostrando selectividades a la suma de los éteres (Éter 1 y Éter 2) situadas entre el 41% y el 76%.

Estos resultados se encuentran en concordancia con las conclusiones de previos estudios sobre la reacción de eterificación-reductiva de furfural con alcoholes, ya que como puede observarse en la Tabla 5.4 el rendimiento global a éteres (Éter 1 + Éter 2) disminuye a medida aumenta la cadena hidrocarbonada del alcohol (desde 76% para el 1-butanol hasta el 40% para el 1-octanol, respectivamente).

Sin embargo, los resultados aquí obtenidos superan significativamente los rendimientos a éteres, particularmente al éter hidrogenado o tetrahydro-furfurílico, obtenidos hasta el momento para alcoholes en el rango de C4-C8.

En la Figura 5.19 puede observarse de manera más gráfica como el tamaño de la cadena hidrocarbonada del alcohol, además de afectar —debido al impedimento estérico— la coordinación adecuada de las especies reactivas necesarias para la formación del éter, afecta también el modo de adsorción del éter intermedio formado (éter furfurílico), lo cual disminuye la eficiencia de la etapa de hidrogenación del anillo furánico provocando la caída en el rendimiento al éter hidrogenado (éter tetrahydro-furfurílico).

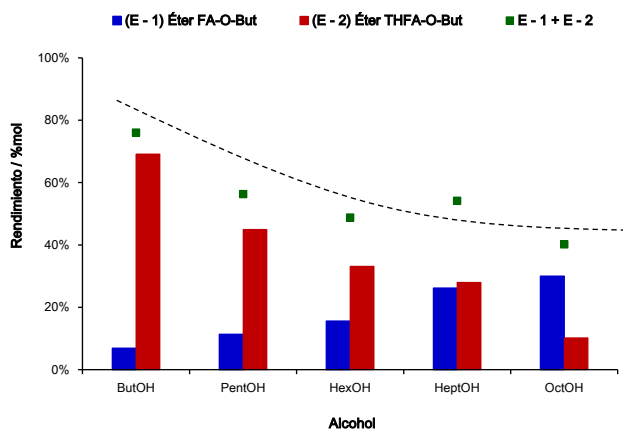


Figura 5.19 Rendimientos a productos de eterificación-reductiva en función del tipo de alcohol (entre C4 y C8) utilizado con el catalizador 1,9%Pd/ZrO₂-Mezcla. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% respecto al FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Los resultados aquí obtenidos demuestran la capacidad del catalizador Pd/ZrO₂-Mezcla para llevar a cabo la reacción de eterificación-reductiva de furfural con diversos alcoholes, siendo estos resultados los primeros que ofrecen buenos rendimientos a éteres furfurílicos y tetrahydro-furfurílicos de cadena alquílica hidrocarbonada mayor a tres átomos de carbono.

5.3.5. Efecto de la presencia de agua en la eterificación-reductiva de furfural con catalizadores Pd/ZrO₂

Teniendo en cuenta el hecho que muchos de los procesos que implican la obtención de compuestos furánicos a partir de biomasa de tipo ligno-celulósica son llevados a cabo en fase acuosa, uno de nuestros retos es

desarrollar catalizadores activos y resistentes a condiciones de reacción en las cuales la fase acuosa represente un porcentaje significativo del medio de reacción. En este sentido, avanzamos en nuestra investigación estudiando la actividad de nuestros catalizadores basado en Pd soportado sobre ZrO_2 en presencia de agua en el medio reactivo, utilizando para ello una mezcla agua/1-butanol (relación 1/3 en peso).

De esta manera, se llevaron a cabo experimentos catalíticos de eterificación-reductiva de furfural con las siguientes cantidades de reactivos: furfural (0,30 g), agua (0,30 g) y 1-butanol (0,90 g), manteniéndose el resto de condiciones de reacción constantes para así poder efectuar una comparación con el resto de experimentos. Como catalizadores para esta evaluación se emplearon los materiales de Pd soportado sobre distintos tipos de óxido de zirconio, a saber: 1,9%Pd/ ZrO_2 -Mezcla (60/40, Monoc./Tetrag.), 2,0%Pd/ ZrO_2 -Monoclínico y 2,0%Pd/ ZrO_2 -Tetragonal.

Tabla 5.5 Resumen de los resultados obtenidos para los distintos catalizadores Pd/ ZrO_2 comparados con el catalizador de referencia 5%Pd/C empleando como disolvente: 1-butanol.^a

Catalizador	Conversión FAL (%mol) ^b	Rendimiento (%mol)				
		Éter 1 ^c	Éter 2 ^c	FALOH ^d	THFALOH ^d	Sub-productos ^e
1,9%Pd/ ZrO_2 Mezcla	99,9	6,9	69,2	0,0	13,3	9,6
2,0%Pd/ ZrO_2 Monoc.	99,9	8,0	57,2	0,0	11,6	21,0
2,0%Pd/ ZrO_2 Tetrag.	99,9	4,8	68,6	0,0	12,1	13,2
5,0%Pd/C	99,5	0,0	62,5	0,0	31,5	5,2

a. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H_2 = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

b. Conversión de furfural (FAL)

c. Rendimiento a éteres 1 y 2: éter furfurílico (FA-O-But) y éter tetrahidro-furfurílico (THFA-O-But), respectivamente.

d. Rendimiento a alcoholes: alcohol furfurílico (FALOH) y alcohol tetrahidro-furfurílico (THFALOH)

e. Rendimiento a sub-productos: productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.), productos de condensación (éteres, oligómeros, etc.).

Los resultados obtenidos, comparando los sistemas sin agua (disolvente: 1-butanol) y en presencia de agua (disolvente: mezcla de agua/1-butanol, relación 1/3 en peso) se muestran en las Tabla 5.5 y Tabla 5.6, siempre referenciados con respecto al catalizador comercial 5%Pd/C.

Tabla 5.6 Resumen de los resultados obtenidos para los distintos catalizadores Pd/ZrO₂ comparados con el catalizador de referencia 5%Pd/C, empleando como disolvente: H₂O/1-butanol (relación 1/3 en peso).^a

Catalizador	Conversión FAL (%mol) ^b	Rendimiento (%mol)				
		Éter 1 ^c	Éter 2 ^c	FALOH ^d	THFALOH ^d	Sub-productos ^e
1,9%Pd/ZrO ₂ Mezcla	99,9	0,0	55,1	1,5	10,1	30,8
2,0%Pd/ZrO ₂ Monoc.	99,9	0,0	63,8	0,0	5,8	26,1
2,0%Pd/ZrO ₂ Tetrag.	99,9	0,0	51,9	0,0	8,6	37,8
5,0%Pd/C	98,7	0,0	12,8	0,0	75,6	7,5

a. Condiciones de reacción: relación FAL/(H₂O/1-butanol) = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

b. Conversión de furfural (FAL)

c. Rendimiento a éteres 1 y 2: éter furfúrico (FA-O-But) y éter tetrahydro-furfúrico (THFA-O-But), respectivamente.

d. Rendimiento a alcoholes: alcohol furfúrico (FALOH) y alcohol tetrahydro-furfúrico (THFALOH)

e. Rendimiento a sub-productos: productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.), productos de condensación (éteres, oligómeros, etc.).

Así mismo, en la Figura 5.20 se presentan los datos más representativos obtenidos —rendimiento total a éteres: FA-O-But + THFA-O-But— para la serie de catalizadores de paladio sobre soportes de óxido de zirconio (1,9%Pd/ZrO₂-Mezcla, 2,0%Pd/ZrO₂-Monoclínico y 2,0%Pd/ZrO₂-Tetragonal) comparados con los resultados obtenidos por el catalizador de referencia 5%Pd/C. Como se puede observar, todos los catalizadores mostraron elevada actividad tanto utilizando un sistema sin agua como en presencia de la misma, con conversiones completas de furfural incluso a tiempos cortos de reacción (3-6 horas).

La presencia de agua en el medio de reacción modifica la actividad de los diferentes catalizadores de paladio soportados sobre las distintas fases del óxido de zirconio, si se comparan con los datos obtenidos en ausencia de agua (Tabla 5.5), resultando el uso de los catalizadores basados en soportes ZrO₂-Mezcla y ZrO₂-Tetragonal en una disminución de ≈20% en su rendimiento a éteres. Por el contrario, el catalizador basado en el soporte de ZrO₂-Monoclínico mostró muy buena actividad en estas nuevas condiciones de reacción —en presencia de agua— (ver Tabla 5.6), manteniendo prácticamente constante el rendimiento a los correspondientes éteres, observándose incluso un incremento de ≈7% en el rendimiento al éter hidrogenado (THFA-O-But).

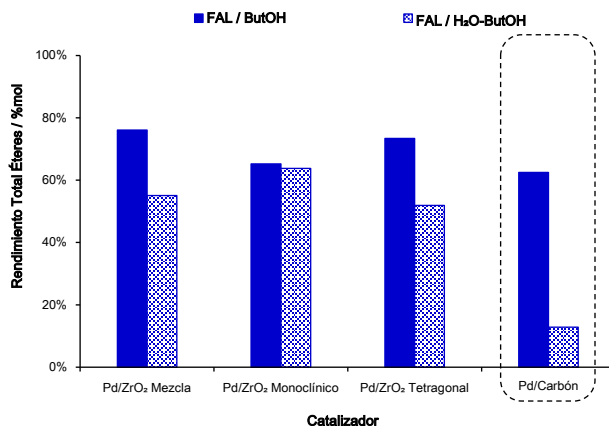


Figura 5.20 Rendimiento total a éteres para el proceso de eterificación-reductiva de furfural utilizando como disolventes: 1-butanol y una mezcla H₂O/Butanol (1/3 en peso), para catalizadores basados en Pd soportado sobre distintos tipos de ZrO₂ y comparados con el catalizador de referencia: 5%Pd/C. Condiciones de reacción: relación FAL/Disolvente = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Resultó significativo el cambio en la actividad catalítica que mostró el catalizador de referencia (5%Pd/C) con una pérdida del rendimiento a éteres de un 50%, resultando el catalizador de referencia poco estable en un medio de reacción que contiene agua, probablemente por afectación de los sitios activos que participan en la formación del correspondiente éter sin hidrogenar (FA-O-But) a partir de FAL y 1-butanol. De hecho, este catalizador alcanzó una conversión completa de furfural y un elevado rendimiento a alcohol tetrahydro-furfurílico (75%), lo que representa un incremento de $\approx 44\%$ del rendimiento a este alcohol producto en comparación con el rendimiento obtenido cuando en el medio de reacción no hay agua presente.

Como ha sido mencionado y discutido previamente en el Capítulo 04 dedicado a la hidrogenación selectiva de furfural cuando se utiliza Ru/ZrO₂ como catalizador, la presencia de agua en el medio de reacción afecta de manera distinta los rendimientos a productos dependiendo del tipo de polimorfo del óxido de zirconio sobre el que se haya depositado el rutenio. Sin embargo, la conclusión general es que la presencia de agua en el medio de reacción produce un incremento en la velocidad de hidrogenación del anillo furánico, posiblemente debido a una coordinación particular entre las moléculas de agua adsorbidas y los sitios activos del metal y/o del soporte

generando especies que pueden interactuar con el anillo furánico, volviendo así más fácil la inserción de los átomos de hidrógeno en los dobles enlaces.

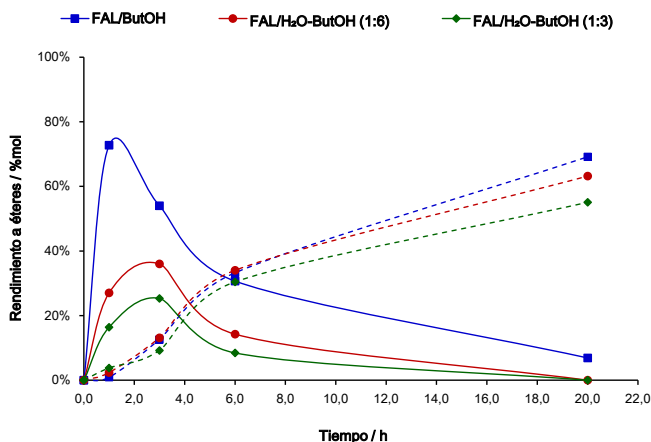


Figura 5.21 Rendimientos a éteres FA-O-But (líneas continuas) y THFA-O-But (líneas discontinuas) para la eterificación-reductiva de furfural y 1-butanol catalizada por Pd/ZrO₂-Mezcla, utilizando como disolvente: 1-butanol, agua/1-butanol (1/6) o agua/1-butanol (1/3). Condiciones de reacción: relación FAL/disolvente = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

En la Figura 5.21 se muestran los rendimientos a los correspondientes éteres (FA-O-But y THFA-O-But) para la reacción de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol catalizada por Pd/ZrO₂ en función de la cantidad de agua presente en el medio de reacción, como podemos observar en nuestras condiciones de reacción la presencia de agua afecta poco el rendimiento final al éter hidrogenado, pero si observamos que la presencia de agua modifica la velocidad del proceso de hidrogenación del anillo furánico ya que a medida aumenta la cantidad de agua se observa una acumulación menor del éter sin hidrogenar, lo que nos indica un menor tiempo de residencia para este compuesto intermedio.

En general, de los resultados anteriores concluimos que los materiales del tipo Pd/ZrO₂ aquí estudiados resultan activos, selectivos y estables como catalizadores en la eterificación-reductiva del FAL con 1-butanol y en presencia de agua en el medio reactivo, independientemente de la fase de zirconia presente en el soporte, siendo además sus productividades al éter hidrogenado mucho mayores a la observada con el catalizador de referencia 5%Pd/C. Además, el catalizador de paladio soportado sobre zirconio con fase

monoclínica (Pd/ZrO₂-Monoclínico) resulta más estable que el resto de materiales Pd/ZrO₂ ensayados, manteniendo una excelente conversión de furfural y un buen rendimiento al éter hidrogenado en presencia de agua en el medio. Así, hemos centrado nuestra atención sobre este catalizador (2,03%Pd/ZrO₂-Monoclínico) que será estudiado con más detalle en las próximas secciones de este Capítulo.

5.3.6. Estabilidad y re-uso del catalizador Pd/ZrO₂-Monoclínico en la eterificación-reductiva de furfural

Después de los buenos resultados obtenidos con el catalizador Pd/ZrO₂-Monoclínico en reacciones en fase líquida y en presencia de agua en comparación con los catalizadores Pd/ZrO₂-Tetragonal y Pd/ZrO₂-Mezcla, decidimos proseguir con el estudio del primero de ellos evaluando su estabilidad durante varios ciclos de reacción en la eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol. Para ello se realizó una primera reacción con el catalizador y el sólido fue recuperado por filtración de la mezcla reactiva y sometido al procedimiento de limpieza en varias etapas que a continuación se detalla: 1) lavado con acetato de etilo durante 30 minutos a temperatura ambiente, 2) lavado posterior con etanol durante 30 minutos a temperatura ambiente, 3) después el sólido es separado por centrifugación y secado en estufa a 60°C durante una hora. El sólido así obtenido es finalmente utilizado como catalizador en una nueva reacción (Re-uso).

El catalizador fresco se utilizó en la reacción de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol utilizando condiciones de reacción estándar para este proceso (ver Capítulo 03: Procedimientos Experimentales), a saber: furfural (0,30 g), 1-butanol (1,20 g), catalizador (0,060 g), presión de H₂ = 20 bares, temperatura = 100/130°C, tiempo de reacción: 20 horas. Después de cada experimento el catalizador fue sometido al procedimiento de limpieza antes detallado.

En la Figura 5.22 se presentan los resultados obtenidos en una serie de experimentos donde el catalizador 2,0%Pd/ZrO₂-Monoclínico ha sido sometido a tres ciclos de reacción o re-usos consecutivos. En ella podemos observar que el catalizador mantiene una buena conversión de furfural durante todo el ciclo de experimentos sin sufrir cambios significativos en la

misma. También podemos observar como la selectividad del catalizador a los distintos productos sufre cambios significativos durante los re-usos, por lo que para analizar mejor estos resultados hemos agrupado los productos en dos grupos principales: 1) rendimiento a alcoholes, es decir alc. furfurílico (FALOH) y alc. tetrahydro-furfurílico (THFALOH) y 2) rendimiento a éteres, es decir Eter butoxi-furfurílico (FAL-O-But) y Eter butoxi-tetrahydro-furfurílico (THFA-O-But), representando estos dos grupos de productos entre el 70-85% del rendimiento total a productos de reacción observado.

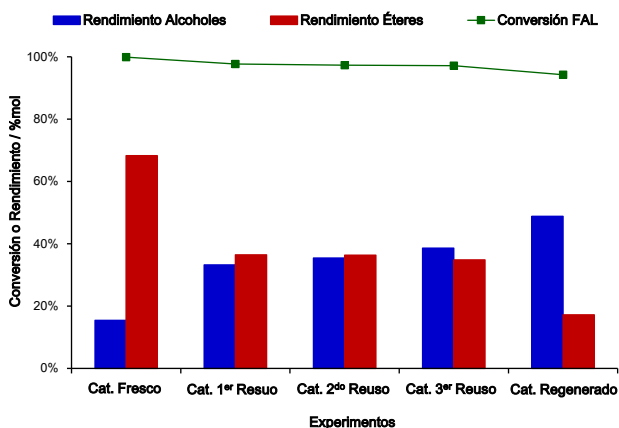


Figura 5.22 Resultados obtenidos en los experimentos de re-usos consecutivos del catalizador 2,03%Pd/ZrO₂-Monoclínico en la eterificación-reductiva de furfural utilizando 1-butanol como disolvente. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Como se puede observar en la Figura 5.22, la elevada selectividad a los correspondientes éteres inicialmente observada con el catalizador fresco (con rendimiento a éteres de ≈70%), se ve disminuida tras el primer re-uso (caída del rendimiento a éteres del 70 al 35%, aproximadamente), en detrimento de la formación de los alcoholes (i.e. FALOH y THFALOH), mayoritariamente referido a alcohol tetrahydro-furfurílico (THFALOH).

Sin embargo, después de esta disminución en el primer re-uso, la producción de alcoholes y éteres se mantiene prácticamente invariable a lo largo de los posteriores re-usos (re-usos 2 y 3). Este cambio de selectividad puede deberse a: 1) la presencia de materia orgánica en el catalizador que no ha sido eliminada mediante el procedimiento de limpieza con los disolventes,

y/o 2) a cambios en los sitios activos superficiales del catalizador tras el primer uso, ya que como se ha mencionado anteriormente los rendimientos se mantienen similares para ambos grupos de productos durante tres ciclos de reacciones ($\approx 35\%$ para cada grupo de productos).

Una vez realizado el tercer re-uso, el catalizador fue sometido al típico proceso de limpieza con disolvente antes descrito, y posteriormente se llevó a cabo un proceso de regeneración mediante reducción en atmósfera de hidrógeno a 400°C durante 2 horas. Este procedimiento tiene como objetivo eliminar en la medida de lo posible la materia orgánica adsorbida⁵⁸ e intentar recuperar la actividad inicial del catalizador $2,03\%\text{Pd}/\text{ZrO}_2$ -Monoclínico. Sin embargo, tal y como puede observarse en la Figura 5.22 el proceso de regeneración no consiguió recuperar la actividad inicial del catalizador. De hecho, tras este proceso el catalizador sufre un cambio radical en la selectividad hacia los productos de eterificación reductiva, provocando una notable disminución en el rendimiento a éteres ($\approx 17\%$) y, en consecuencia, un aumento del rendimiento a alcoholes hasta alcanzar el 50% . Así, el proceso de reducción térmica empleado para la regeneración del catalizador posiblemente ha provocado la sinterización de las partículas de Pd metálicas modificando su capacidad de hidrogenación, en especial la que respecta al anillo furánico, puesto que ≈ 80 - 95% del rendimiento a productos en ambos grupos de compuestos (alcoholes y éteres) corresponde a productos con el anillo furánico sin hidrogenar.

El siguiente paso del estudio de la estabilidad del catalizador Pd/ZrO_2 -Monoclínico consistió en evaluar su actividad con los re-usos en la eterificación reductiva del FAL en fase líquida y en presencia de agua en el medio de reacción. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo empleando las siguientes condiciones experimentales: furfural (0,30 g), agua (0,30 g), 1-butanol (0,90 g), catalizador (0,060 g), presión de $\text{H}_2 = 20$ bares, temperatura = $100/130^{\circ}\text{C}$, tiempo de reacción = 20 horas. Después de cada experimento el catalizador fue sometido a un procedimiento de limpieza similar al descrito en párrafos anteriores.

Los resultados obtenidos en los experimentos de re-usos consecutivos del catalizador 2,03%Pd/ZrO₂-Monoclínico en la eterificación reductiva del FAL en presencia de agua se resumen en la Figura 5.23. De manera similar a la etapa anterior, hemos agrupado a los productos en dos grupos principales (i.e. alcoholes y éteres), ya que estos productos son los mayoritariamente obtenidos a lo largo del proceso. Como se puede observar, el catalizador mantiene una elevada conversión de furfural ($\approx 100\%$) durante el ciclo de tres re-usos consecutivos.

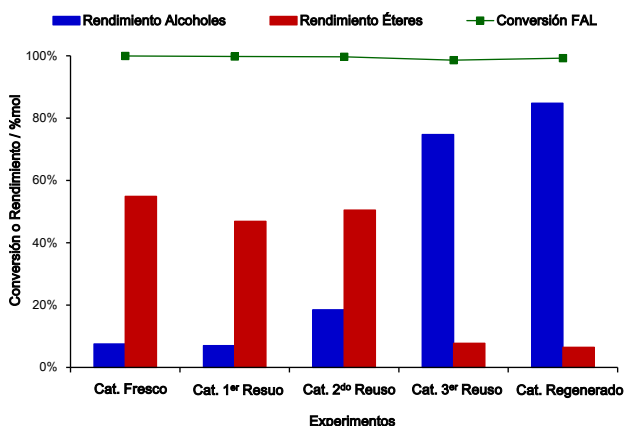


Figura 5.23 Resultados obtenidos en los experimentos de re-usos consecutivos del catalizador 2,03%Pd/ZrO₂-Monoclínico en la eterificación-reductiva de furfural utilizando agua/1-butanol como disolvente. Condiciones de reacción: relación FAL/H₂O/1-butanol = 1/1/3 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

También se puede observar que el catalizador al igual que ocurría cuando se utilizaba únicamente 1-butanol como disolvente, muestra algunos cambios con respecto a la selectividad hacia los productos de eterificación. Sin embargo, en este caso el agua presente en el medio parece estabilizar al catalizador y favorecer el mecanismo de eterificación, dado que durante tres experimentos (dos re-usos consecutivos) el catalizador mantiene un buen rendimiento a los correspondientes éteres (50-55%), con un rendimiento a alcoholes por debajo del 20% (entre 7-18%) en todos los casos.

Así mismo, tal y como puede apreciarse en la Figura 5.23, durante el tercer re-uso observamos un cambio drástico en la selectividad a los productos de reacción, con una caída prácticamente total en el rendimiento a

los éteres (rendimiento = 8%) y el consecuente incremento en el rendimiento a alcoholes hasta alcanzar un 75%. En este caso, y teniendo en cuenta todos los productos de reacción, la relación entre productos—tanto alcoholes como éteres— con el anillo furánico sin hidrogenar y productos con el anillo hidrogenado es $\approx 50:50$. Ante esta situación, después de la correspondiente limpieza del sólido y previo al siguiente experimento, sometimos al catalizador a un proceso de regeneración (reducción en atmósfera de hidrógeno a 400°C durante 2 horas) intentando recuperar la actividad inicial, pero como puede observarse en la Figura 5.23 el catalizador mantiene una selectividad mayor hacia los alcoholes con un rendimiento del 85% para este grupo de productos, a pesar de alcanzar la conversión completa de furfural. De esta manera, el proceso de regeneración llevado a cabo no consigue recuperar los sitios activos involucrados en la eterificación y tampoco consigue que se recupere la actividad hidrogenante en el catalizador para lograr la reducción del anillo furánico.

En definitiva, al estudiar la actividad y estabilidad durante varios re-usos consecutivos del material 2,03%Pd/ZrO₂-Monoclínico en la eterificación reductiva del FAL en distintas condiciones de reacción (en presencia y en ausencia de agua en el medio reactivo), hemos determinado que el catalizador es capaz de mantener elevadas conversiones de furfural, lo cual nos indica la buena capacidad de este catalizador para llevar a cabo la hidrogenación del grupo carbonilo del furfural. Además, este catalizador es activo en la hidrogenación del anillo furánico, y especialmente en la eterificación de furfural con 1-butanol; pero los sitios activos que participan en este proceso resultan sumamente susceptibles a la adsorción de materia orgánica, así como también a posibles cambios morfológicos, observándose la paulatina caída en el rendimiento a éteres que se ve igualmente compensada por el incremento en el rendimiento a alcoholes.

Finalmente, el catalizador presenta una mayor estabilidad frente a los re-usos consecutivos cuando en el sistema está presente el agua, manteniendo prácticamente constante su capacidad hidrogenante incluso después de dos re-usos consecutivos. Estos resultados abren nuevas perspectivas de investigación en esta línea de trabajo para estudiar, por

ejemplo los cambios en las propiedades físico-químicas que experimenta este catalizador durante el ciclo de reacciones y sobre todo poder entender lo que ocurre en el proceso e identificar el método para controlar la pérdida en la selectividad a éteres o mejor aún la forma de recuperar la capacidad hidrogenante y de eterificación tras su pérdida después de varios re-usos.

5.3.7. Estudio del mecanismo de reacción para la eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol catalizada por Pd/ZrO₂

En función de los resultados obtenidos en las secciones anteriores para la reacción de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol catalizada por Pd/ZrO₂, y teniendo en cuenta que los principales productos observados son los correspondientes éteres (FA-O-But y THFA-O-But), a continuación se presenta un esquema general de la reacción:

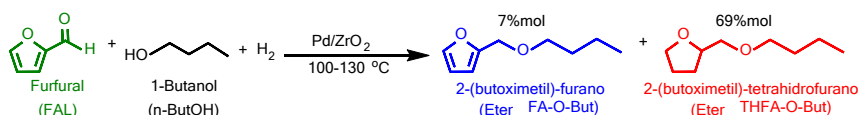


Figura 5.24 Esquema de reacción y rendimiento a los productos principales para el proceso de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol catalizado por Pd/ZrO₂ Monoclínico. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Dado que entre los productos de reacción detectamos también alcohol furfúrico y alcohol tetrahydro-furfúrico, ambos derivados de la hidrogenación del furfural, consideramos interesante comprobar si estos alcoholes actúan como intermedios en la reacción para formar los correspondientes éteres furfúrico (FA-O-But) y tetrahydro-furfúrico (THFA-O-But), respectivamente.

Para ello llevamos a cabo dos experimentos en las condiciones de la reacción de eterificación-reductiva pero utilizando los alcoholes antes mencionados como reactivos, es decir reemplazando al FAL, empleando las siguientes condiciones de reacción: alcohol furfúrico o tetrahydro-furfúrico: 0,3 g, 1-butanol: 1,2 g, catalizador: 0,06 g, temperatura: 100/130°C, presión: 20 bares H₂, tiempo de reacción: 20 horas. Los resultados obtenidos para el uso de ambos alcoholes: FALOH y THFALOH, como reactivos de partida se resumen en la Figura 5.25.

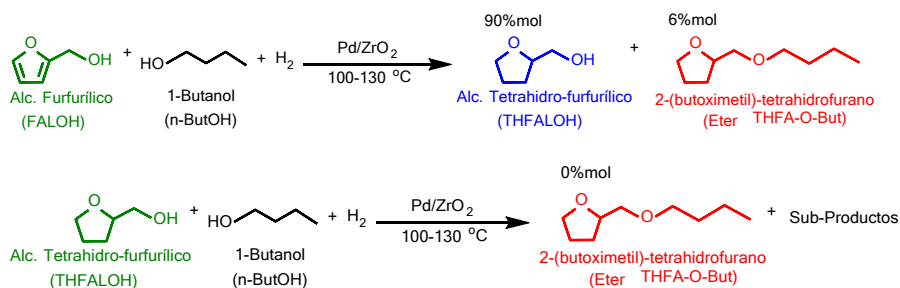


Figura 5.25 Esquema de reacción y rendimientos a los principales productos para la eterificación de 1-butanol con distintos alcoholes (i.e. alcohol furfurílico y alcohol tetrahidro-furfurílico) catalizado por Pd/ZrO₂ Monoclínico. Condiciones de reacción: relación FALOH ó THFALOH/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al alcohol, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

De los resultados obtenidos podemos concluir que aparentemente el mecanismo de la reacción no procede *vía* alcoholes furfurílicos (i.e. FALOH y THFALOH) como intermedios de la reacción, ya que en la primera de las reacciones (con FALOH) se obtiene como producto mayoritario alcohol tetrahidro-furfurílico, que es el producto de la reacción de hidrogenación del alcohol furfurílico, con un rendimiento muy bajo (6%) al correspondiente éter hidrogenado (THFA-O-But). Además, cuando la reacción se lleva a cabo utilizando THFALOH como reactivo de partida no se obtiene rendimiento al éter THFA-O-But. Estas observaciones nos indican que nuestro catalizador de Pd/ZrO₂ no es capaz de catalizar la reacción de eterificación directa a partir de ninguno de los dos alcoholes, posiblemente debido a que para llevar a cabo este tipo de reacción se necesitan catalizadores con una cantidad significativa de sitios ácidos tipo Brønsted, que en nuestro caso están presentes en menor medida.

La pequeña cantidad de éter formado cuando la reacción se lleva a cabo partiendo del alcohol furfurílico (FALOH) nos indica que la resonancia que presenta el anillo furánico puede llegar a favorecer algún tipo de coordinación con ciertos grupos activos en la superficie del soporte catalítico (i.e. ZrO₂). Teniendo en cuenta que la presencia de especies como oxígeno⁵⁹ o agua⁶⁰ puede modificar las propiedades físico-químicas en la superficie del catalizador, ya sea por interacción con el soporte y/o con el metal soportado modificando así los modos de adsorción del sustrato, hemos estudiado si la concentración de agua en el medio de reacción afecta de alguna manera la

adsorción y coordinación del alcohol furfurílico con la superficie catalítica, modificando en consecuencia los resultados del proceso reactivo.

Para ello, llevamos a cabo experimentos utilizando el alcohol furfurílico (FALOH) como reactivo de partida y variando la concentración de agua en el medio reactivo empleando los siguientes sistemas como disolvente: 1) 1-butanol (100%), 2) H₂O/1-butanol (1/6 en peso) y 3) H₂O/1-butanol (1/3 en peso); y los resultados obtenidos se encuentran detallados en la Figura 5.26.

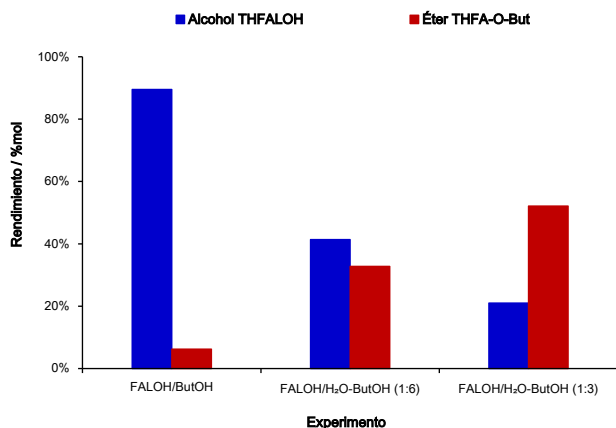


Figura 5.26 Efecto de la presencia de agua en el medio de reacción en la eterificación-reductiva de alcohol furfurílico con 1-butanol catalizada por Pd/ZrO₂ Monoclínico. Condiciones de reacción: relación FALOH/disolvente (1-butanol ó H₂O/1-butanol) = 1/4 en peso catalizador al 20% en peso respecto al FALOH, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Como puede observarse, la presencia de agua juega un papel clave (i.e. relación directamente proporcional entre la cantidad de agua en el medio y el rendimiento al éter) en el mecanismo de la reacción de la eterificación reductiva a partir de dos alcoholes (alcohol furfurílico + 1-butanol), ya que el catalizador Pd/ZrO₂-Monoclínico sin ser un sólido tipo ácido de Brönsted es capaz de generar buenos rendimientos al éter.

Es necesario llevar a cabo una investigación en profundidad para comprender como el agua interacciona con el soporte, y también con el Pd, modificando las propiedades físico-químicas en la superficie del catalizador y afectando los modos de adsorción de los reactivos, con el objetivo de desarrollar y proponer un posible mecanismo de reacción para la eterificación reductiva de FAL con alcoholes catalizada por Pd/ZrO₂ en presencia de agua.

Una vez confirmado que el proceso no procede *vía* alcoholes furfúricos como intermedios, al menos en ausencia de agua en el medio reactivo, estudiamos la posibilidad de que el proceso se desarrolle *vía* un intermedio generado por la adsorción del compuesto carbonílico en el catalizador. Para ello llevamos a cabo la reacción con dos diferentes aldehídos: butiraldehído y benzaldehído, teniendo en cuenta que los aldehídos pueden ser adsorbidos sobre metales de dos modos: 1) a través de uno de los pares de electrones del átomo de oxígeno del grupo carbonilo generando una configuración perpendicular al plano de la superficie catalítica [$\eta^1(\text{O})$] o bien 2) mediante una configuración paralela al plano de la superficie catalítica en la que tanto el átomo de carbono como el átomo de oxígeno del grupo carbonilo interactúan con los átomos del metal [$\eta^2(\text{C,O})$]^{61,62}.

En primer lugar, llevamos a cabo la reacción con el aldehído alifático (butiraldehído o butanal), utilizando las siguientes condiciones de reacción: butiraldehído: 0,3 g, alcohol tetrahidro-furfúrico: 1,2 g, catalizador: 0,06 g, temperatura: 100/130°C, presión: 20 bares H₂, tiempo de reacción: 20 horas. En este caso, podríamos haber utilizado cualquier otro alcohol en la reacción, pero usamos el alcohol tetrahidro-furfúrico (THFALOH) porque ya teníamos identificado el producto de eterificación. Los resultados obtenidos se resumen en la Figura 5.27, donde se observa un elevado rendimiento al correspondiente éter.

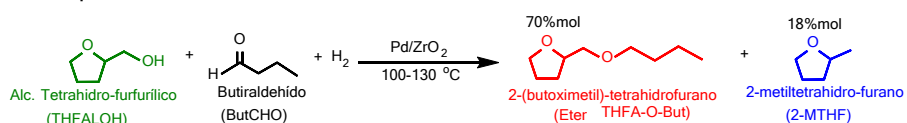


Figura 5.27 Esquema de reacción y rendimiento a los principales productos para la eterificación-reductiva de butiraldehído con alcohol tetrahidro-furfúrico (THFALOH) catalizado por Pd/ZrO₂ Monoclínico. Condiciones de reacción: relación THFALOH/1-butanol = 1/4 en peso catalizador al 20% en peso respecto a THFALOH, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

La segunda reacción fue realizada con un aldehído de tipo aromático (i.e. benzaldehído) y un alcohol alifático (1-butanol), utilizando 0,3 g del aldehído y 1,2 g del alcohol, respectivamente (relación aldehído/alcohol = 1/4 en peso) y manteniendo constantes el resto de condiciones descritas para la reacción de eterificación reductiva. En la Figura 5.28 se muestran los resultados obtenidos en la reacción de eterificación-reductiva del benzaldehído con 1-

butanol a seis horas de reacción, tiempo en el cual se alcanza una conversión completa de benzaldehído. Como puede observarse en este caso, el producto mayoritario obtenido con un 98% rendimiento es el correspondiente éter.

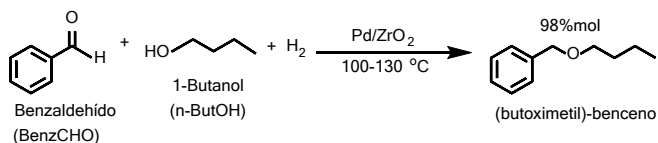


Figura 5.28 Esquema de reacción y rendimientos a productos para la eterificación-reductiva de benzaldehído con 1-butanol catalizado por Pd/ZrO₂ Monoclínico (Tiempo de reacción = 6 horas). Condiciones de reacción: relación benzaldehído/1-butanol = 1/4 en peso catalizador al 20% en peso respecto a benzaldehído, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Después de haber realizado reacciones de eterificación-reductiva con distintos aldehídos como sustratos (i.e. furfural, butiraldehído y benzaldehído), obteniendo conversiones completas del compuesto carbonílico y muy buenos rendimientos a los respectivos éteres, concluimos que el mecanismo de reacción podría proceder mediante un intermedio generado a partir del aldehído. Según ha sido descrito por autores como Bethmont V. *et al.*^{6,8}, el mecanismo de la eterificación entre aldehídos y alcoholes catalizado por Pd/C procede a través de la formación de acetales y hemi-acetales, siendo la especie clave un compuesto tipo "enol-éter" producto de la hidrogenólisis del hemiacetal (ver Figura 5.1).

Para estudiar si en nuestras condiciones de reacción el catalizador Pd/ZrO₂ es capaz de formar especies como las previamente descritas en literatura llevamos a cabo el experimento en ausencia de hidrógeno, reemplazando este gas por una atmósfera de N₂, manteniendo constantes el resto de las condiciones operativas, a saber: furfural (0,3 g) y 1-butanol (1,2 g), utilizando 20 bares de N₂, temperatura: 100/130°C, tiempo de reacción: 20 horas. Al final de la reacción se obtuvo una conversión de furfural de ≈40%mol, con rendimientos de un 17% al acetal y de un 20% a productos no identificados.

A la luz de estos resultados y considerando el hecho de que el hemiacetal del furfural no puede experimentar hidrogenólisis, lo que impide la formación de la especie "enol-éter", podemos concluir que bajo nuestras condiciones de reacción el mecanismo de eterificación-reductiva no puede

proceder a través de la formación del hemiacetal y/o acetal del FAL. Por lo tanto, consideramos que el mecanismo más probable por el cual sucede la reacción de eterificación-reductiva entre furfural y 1-butanol en presencia de nuestro catalizador Pd/ZrO₂ es mediante la adsorción de ambas moléculas en sitios activos adyacentes para coordinarse —a través de especies intermedias— formando un enlace C-O, de manera similar al mecanismo propuesto por Pham T. *et al.*¹³, y Pan M. *et al.*⁶³, para la reacción de acoplamiento de aldehídos con alcoholes mediante catalizadores basado en paladio u oro, respectivamente.

Siguiendo con este razonamiento, si la reacción ocurre a través de la adsorción de FAL y alcohol en sitios adyacentes del catalizador, el tipo de estructura o volumen molecular del alcohol podría jugar un papel en el proceso. En este sentido, hemos estudiado el efecto del tipo de alcohol (i.e. primario, secundario o terciario) sobre el rendimiento al éter en la reacción de eterificación-reductiva de furfural con alcoholes del tipo C4.

En este caso hemos llevado a cabo los experimentos manteniendo una relación másica de 1/3 entre furfural/alcohol, mientras que el resto de condiciones experimentales fueron similares a las detalladas en párrafos anteriores. En la Figura 5.29 se presentan los rendimientos obtenidos a los éteres (FA-O-But y THFA-O-But) y a los alcoholes (FAOH y THFAOH) para la reacción entre furfural y distintos alcoholes: alcohol *n*-butílico, *iso*-butílico, *sec*-butílico y *tert*-butílico.

En la Figura 5.29 puede observarse como se alcanzaron conversiones completas de furfural para todos los alcoholes utilizados, incluso a tiempos cortos de reacción (6 h), existiendo una diferencia significativa en el rendimiento a éteres obtenido en cada caso, con un rendimiento al éter del 76% para el alcohol *n*-butílico, del 53% para el *iso*-butílico, del 32% para el *sec*-butílico y del 0% para el alcohol *tert*-butílico. La caída desde el 76% hasta el 0% sigue una clara tendencia: a medida aumenta la ramificación en el alcohol el rendimiento al éter disminuye drásticamente.

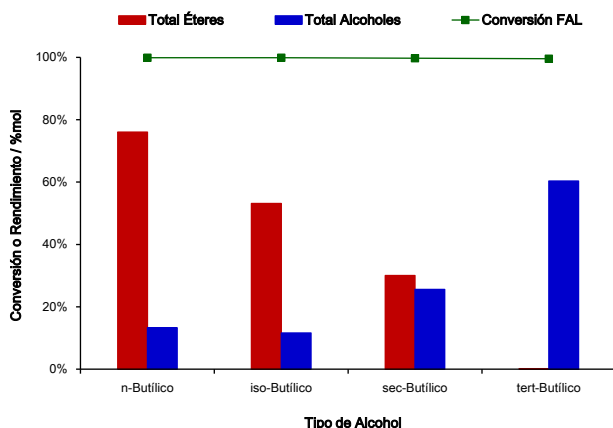


Figura 5.29 Rendimientos a los distintos productos de eterificación-reductiva de FAL y catalizada por Pd/ZrO₂ en función del tipo de alcohol (1°, 2° o 3°) utilizado como disolvente. Condiciones de reacción: relación FAL/alcohol = 1/3 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Además, la ramificación de la cadena hidrocarbonada también afecta al rendimiento a éteres en una serie de alcoholes primarios, pues si comparamos los resultados entre el alcohol *n*-butílico y el alcohol *iso*-butílico el rendimiento a éteres muestra una diferencia del 23% a favor del alcohol de cadena normal.

Estos hechos corroboran de una manera indirecta que para la formación del éter es necesaria la adsorción —en configuración adecuada— de las dos especies en sitios activos adyacentes siendo dos los intermedios clave para el proceso, la especie tipo “hidroxi-alquilo” generada a partir del aldehído que recibe un ataque nucleófilo por parte de un par de electrones del átomo de oxígeno del alcohol previamente adsorbido sobre un sitio activo (especie tipo alcóxido)⁶⁴.

A la luz de todas estas observaciones, proponemos para la eterificación reductiva de FAL y alcoholes catalizada por Pd/ZrO₂ un mecanismo de reacción tipo S_N2 en el que resulta clave la formación a partir del aldehído de la especie hidroxi-alquilo, el cual posee un buen grupo saliente (-OH) y un átomo de carbono electrófilo para recibir el ataque —desde 180° con respecto al grupo saliente— de un buen nucleófilo (especies tipo alcóxido), siendo esta especie en nuestro caso generada a partir del alcohol adsorbido⁶⁵.

La nucleofilicidad de los iones alcóxido resulta afectada por la voluminosidad de las especies debido al impedimento estérico que generan, siguiendo el siguiente orden de fortaleza para nuestra serie de alcoholes: *n*-butóxido > *iso*-butóxido > *sec*-butóxido > *tert*-butóxido, orden que correlaciona perfectamente con el rendimiento a éteres obtenido para cada uno de los alcoholes utilizados en esta etapa, como puede observarse en la Figura 5.30.

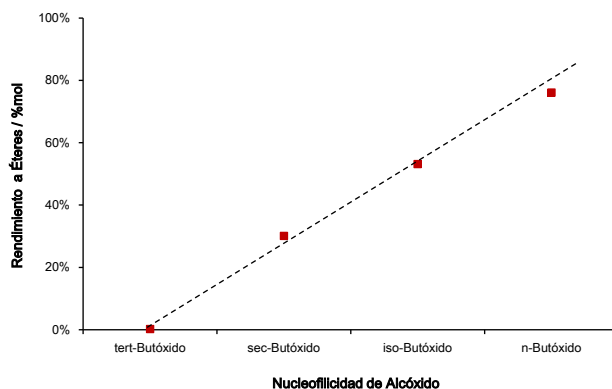
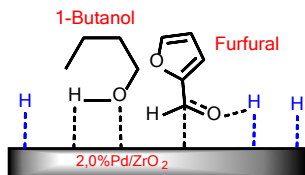


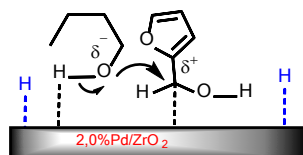
Figura 5.30 Correlación existente entre la fortaleza nucleófila que presentan los iones alcóxido —formados a partir del alcohol utilizado como disolvente— y el rendimiento a éteres en la reacción de eterificación-reductiva de furfural y alcoholes de la serie C4 (catalizador Pd/ZrO₂). Condiciones de reacción: relación FAL/alcohol = 1/3 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Con todos los datos recabados en este estudio a continuación presentamos un esquema (Figura 5.31) con el detalle de cada una de las etapas del mecanismo que proponemos para la formación de éteres —y éteres hidrogenados— mediante reacción de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol catalizada por Pd/ZrO₂.

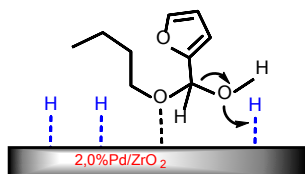
1. Adsorción de ambos reactivos



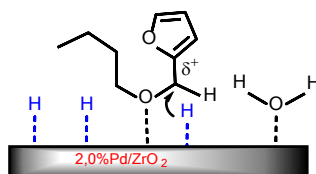
2. Ataque nucleofílico del alcóxido al hidroxi-
alquilo



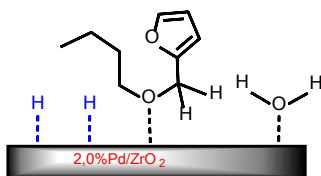
3. Eliminación del hidroxilo mediante formación
de agua



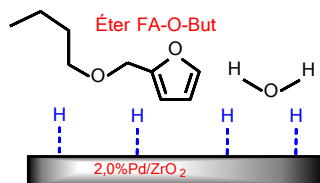
4. Estabilización del carbono por adición de un
hidrógeno



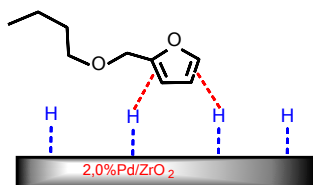
5. Desorción de los productos



6. Productos en fase líquida



7. Hidrogenación del éter FA-O-But (etapas
sucesivas)



8. Desorción del producto final

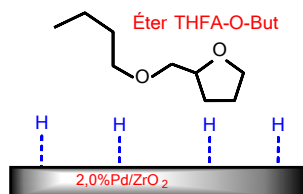


Figura 5.31 Mecanismo propuesto para el proceso de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol, y catalizada por Pd/ZrO₂.

5.4. CATALIZADORES BASADOS EN PALADIO SOPORTADO SOBRE ÓXIDO DE TITANIO

Según estudiamos en la primera parte de este Capítulo referida a catalizadores basados en Pd soportado sobre distintos óxidos metálicos y tal y como puede observarse en la Figura 5.6, en nuestras condiciones de reacción cinco de los catalizadores de paladio sintetizados junto con el catalizador de referencia (5%Pd/C) resultaron activos para la reacción de eterificación-reductiva de FAL con 1-butanol, siendo los catalizadores Pd/TiO₂ y Pd/ZrO₂-Mezcla los que alcanzaron los mejores rendimientos a ambos éteres (FA-O-But y THFA-O-But). Por lo tanto, luego de haber estudiado de manera detallada los catalizadores del tipo Pd/ZrO₂, centraremos ahora nuestra atención en el material Pd/TiO₂.

En un primer lugar, y teniendo en cuenta que el contenido metálico en estos catalizadores y para la reacción en cuestión es de vital importancia, procedimos a preparar catalizadores Pd/TiO₂ con distintos contenidos de Pd, a saber: 0,7%, 1,2%, 2,1% y 2,8% en peso de Pd, respectivamente.

La actividad catalítica de estos materiales fue evaluada en la reacción de eterificación-reductiva de furfural con butan-1-ol en fase líquida, utilizando las condiciones de reacción establecidas como estándar para este proceso (ver Capítulo 03: Parte Experimental), a saber: relación FAL/Butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100°C/130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 6-20 horas.

Como en todos los casos, la actividad catalítica fue comparada con la mostrada por un catalizador comercial de referencia, en este caso el catalizador 5%Pd/C. Los resultados obtenidos del estudio del efecto contenido metálico para una serie de catalizadores de Pd/TiO₂ sintetizados se presentan en la Figura 5.32.

Los resultados obtenidos en este estudio nos indican que la serie de catalizadores basados en paladio sobre óxido de titanio son muy activos en la conversión de furfural, dado que a 6 horas de reacción se alcanzaron conversiones de furfural $\geq 97\%$, incluso para un bajo contenido metálico (0,66% en peso de Pd).

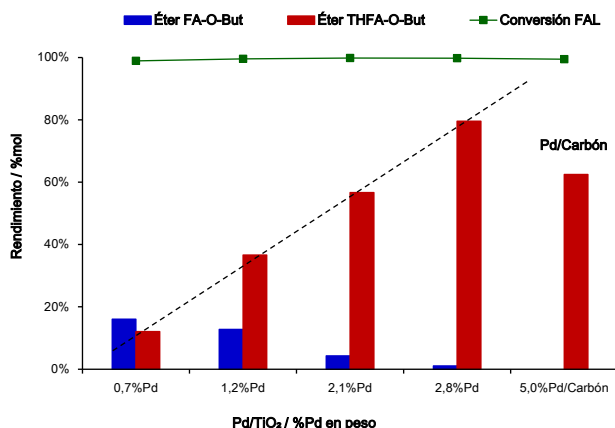


Figura 5.32 Rendimientos a productos de eterificación alcanzados por los catalizadores Pd/TiO₂ con distintos contenidos metálicos (% en peso de Pd: 0,7; 1,2; 2,1 y 2,8) comparados con el catalizador de referencia: 5%Pd/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FALOH, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Además, la selectividad a los productos de interés (i.e. éteres) tiene una relación directamente proporcional al contenido metálico presente en el catalizador, alcanzando un rendimiento máximo a ambos éteres (≈80%) con el catalizador que presenta el contenido metálico más alto, es decir 2,75%Pd/TiO₂. Este resultado supera significativamente el alcanzado por el catalizador Pd/C de referencia (62%) conteniendo un 5% en peso de paladio.

Así mismo, para el catalizador de 2,06%Pd/TiO₂ estudiamos el efecto de la presencia de agua en el medio reactivo en su actividad para la reacción de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol. Para ello, llevamos a cabo experimentos comparativos utilizando como disolventes: sólo 1-butanol (sin agua) y con la mezcla agua/1-butanol (relación FAL/agua/1-butanol = 1/1/3 en peso), manteniendo constantes el resto de las condiciones de reacción (ver Capítulo 03: Procedimientos Experimentales). Los resultados obtenidos de estos experimentos se presentan en la Figura 5.33.

Como se puede observar, la presencia de agua en el medio de reacción no produce una modificación significativa en el rendimiento a éteres para el catalizador de Pd/TiO₂ sintetizado, mientras que el catalizador de referencia 5%Pd/C presentó una caída del 50% en el rendimiento a éteres. Esto indica que nuestro catalizador presenta mejor actividad que el catalizador comercial

incluso en un medio conteniendo una cantidad agua equivalente a la cantidad inicial de furfural.

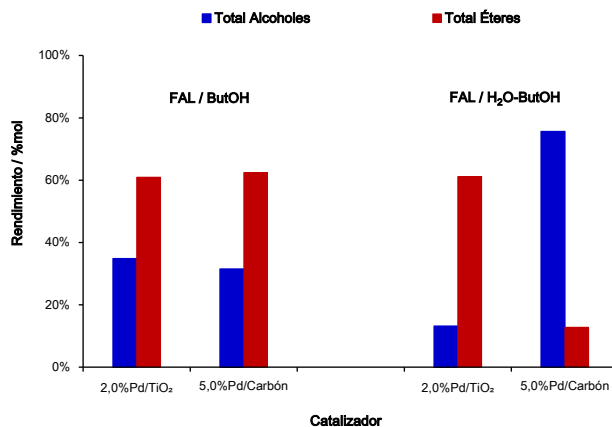


Figura 5.33 Rendimientos a productos para la eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol en presencia y ausencia de agua en el sistema utilizando el material 2,06%Pd/TiO₂ y el catalizador de referencia: 5%Pd/C. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso y FAL/H₂O/1-butanol = 1/1/3 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FALOH, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Con estos resultados, nuestro siguiente objetivo fue plantear un diseño experimental para estudiar la estabilidad del catalizador Pd/TiO₂ durante ciclos de re-usos consecutivos en la reacción de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol. Para ello realizamos experimentos catalíticos en las condiciones operativas antes reseñadas en este Capítulo, utilizando dos sistemas bien diferenciados: 1) por un lado, 1-butanol como disolvente para una primera serie de experimentos, y 2) por el otro lado, una mezcla agua/1-butanol para la segunda serie de experimentos.

En la Tabla 5.7 se resumen los principales resultados obtenidos en la primera etapa de experimentos de re-usos del catalizador 2,06%Pd/TiO₂ con 1-butanol como disolvente (en ausencia de agua). Después de cada experimento, el catalizador fue sometido a un proceso de limpieza a temperatura ambiente mediante dos distintos disolventes (i.e. tetrahydrofurano y etanol). El detalle del proceso ha sido descrito previamente en este Capítulo en la sección correspondiente al estudio del catalizador de paladio sobre óxido de zirconio (ver apartado 5.3.6, pág. 195).

Tabla 5.7 Resumen de los resultados obtenidos para los experimentos de estabilidad y re-usos consecutivos del catalizador 2,06%Pd/TiO₂, en la eterificación reductiva de FAL utilizando 1-butanol como disolvente.^a

Experimento	Conversión FAL (%mol) ^b	Rendimiento (%mol)				
		Éter 1 ^c	Éter 2 ^c	FALOH ^d	THFALOH ^d	Sub-productos ^e
Cat. Fresco	99,8	4,3	56,9	0,0	34,9	3,1
Cat. 1 ^{er} re-uso	99,2	11,8	16,0	0,0	49,3	14,3
Cat. 2 ^{do} re-uso	98,6	18,3	12,2	0,0	45,7	14,9
Cat. 3 ^{er} re-uso	97,6	17,3	8,1	0,0	47,9	15,0
Cat. Regenerado	99,0	10,7	1,5	49,2	17,8	8,9

a. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

b. Conversión de furfural (FAL)

c. Rendimiento a éteres 1 y 2: éter furfurílico (FA-O-But) y éter tetrahydro-furfurílico (THFA-O-But), respectivamente.

d. Rendimiento a alcoholes: alcohol furfurílico (FALOH) y alcohol tetrahydro-furfurílico (THFALOH)

e. Rendimiento a sub-productos: productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.), productos de condensación (éteres, oligómeros, etc.).

El catalizador de paladio sobre óxido de titanio resultó activo durante todo el ciclo de re-usos del material alcanzando en todos los casos conversiones completas de furfural ($\approx 100\%$). Sin embargo, el rendimiento a los correspondientes éteres (FA-O-But y THFA-O-But) experimenta una caída progresiva a medida que aumenta el número de experimentos o ciclos de re-uso, de manera parecida a la observada con el catalizador de paladio sobre óxido de zirconio, donde además a medida que decrece el rendimiento a los citados éteres aumenta el rendimiento a los alcoholes (FAOH y THFAOH), tal y como puede apreciarse en la Figura 5.34.

Después del tercer re-uso, el catalizador de Pd/TiO₂ recuperado fue primero lavado mediante el proceso con disolventes, y luego sometido a un proceso de regeneración mediante reducción con flujo de hidrógeno a 400°C durante dos horas. Sin embargo, este procedimiento no consiguió recuperar la actividad inicial del catalizador, ya que el rendimiento a éteres no mostró mejora, mientras que el rendimiento a alcoholes mejoró aproximadamente en un 20%, todo esto a pesar de continuar alcanzado un conversión elevada de furfural ($\approx 100\%$).

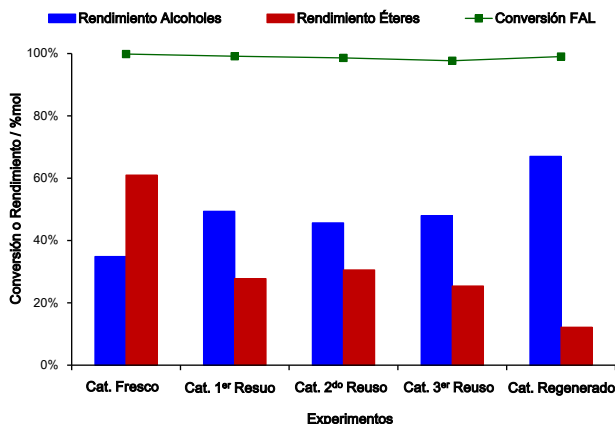


Figura 5.34 Resultados obtenidos en los experimentos de y re-usos consecutivos del catalizador 2,06%Pd/TiO₂ en la eterificación-reductiva de FAL utilizando como disolvente 1-butanol. Condiciones de reacción: relación FAL/1-butanol = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Cabe destacar además que el catalizador ha mantenido su capacidad de hidrogenación del grupo carbonilo a lo largo de todo el ciclo de re-usos produciendo así los respectivos alcoholes, como puede observarse en los resultados del último experimento tras la regeneración (Tabla 5.7) con un rendimiento cercano al 50% para el alcohol furfúrico. Sin embargo, su capacidad de eterificación y de hidrogenación profunda se ven alteradas, ya que experimenta modificaciones primeramente en los sitios activos involucrados en la reacción de eterificación y posteriormente en los sitios activos que permiten hidrogenar el anillo furánico.

Siguiendo con la segunda parte de este estudio, cambiamos las condiciones de reacciones de la reacción de eterificación reductiva del FAL (20% en peso) utilizando el sistema disolvente agua/1-butanol (1/3), manteniendo constantes el resto de condiciones experimentales. Los resultados obtenidos para esta serie de re-usos consecutivos del catalizador 2,06%Pd/TiO₂ se presentan en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8 Resumen de los resultados obtenidos para los experimentos de re-usos consecutivos del catalizador 2,06%Pd/TiO₂, en la eterificación reductiva de FAL utilizando una mezcla agua/1-butanol como disolvente.^a

Experimento	Conversión FAL (%mol) ^b	Rendimiento (%mol)				
		Éter 1 ^c	Éter 2 ^c	FALOH ^d	THFALOH ^d	Sub-productos ^e
Cat. Fresco	99,9	0,5	60,7	0,0	13,2	23,8
Cat. 1 ^{er} re-uso	99,9	9,1	41,6	2,5	16,2	27,6
Cat. 2 ^{do} re-uso	99,8	8,0	19,9	1,6	36,5	29,3
Cat. 3 ^{er} re-uso	99,6	7,2	10,6	7,9	44,3	24,2
Cat. Regenerado	99,7	13,6	13,8	4,1	27,5	11,3

a. Condiciones de reacción: FAL/(H₂O/1-butanol) = 1/4 en peso, catalizador al 20% en peso respecto a FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

b. Conversión de furfural (FAL)

c. Rendimiento a éteres 1 y 2: éter furfurílico (FA-O-But) y éter tetrahydro-furfurílico (THFA-O-But), respectivamente.

d. Rendimiento a alcoholes: alcohol furfurílico (FALOH) y alcohol tetrahydro-furfurílico (THFALOH)

e. Rendimiento a sub-productos: productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.), productos de condensación (éteres, oligómeros, etc.).

De manera similar a la serie de experimentos realizados en ausencia de agua en el sistema, el catalizador Pd/TiO₂ alcanzó conversiones completas de furfural durante la serie de re-usos consecutivos. En este caso el catalizador Pd/TiO₂ mantiene buenos rendimientos a los correspondientes éteres (FA-O-But y THFA-O-But) durante los dos primeros experimentos (50-60%), mostrando una caída paulatina en el rendimiento a estos productos a partir del segundo re-uso.

Además, tal y como ya lo habíamos observado en la en el caso de utilizar sólo 1-butanol (en ausencia de agua), a medida que desciende el rendimiento a éteres podemos observar el incremento en el rendimiento a los respectivos alcoholes (FALOH y THFALOH), alcanzando un valor máximo del 52%, según se representa de manera más gráfica en la Figura 5.35.

Finalmente, hemos intentado recuperar la actividad inicial del catalizador realizando, después del tercer re-uso y tras el procedimiento de limpieza, un proceso de regeneración mediante temperatura y flujo de hidrógeno, según ha sido descrito en párrafos anteriores. Nuevamente este proceso no parece ser suficiente para devolver al catalizador su actividad inicial dado que, aunque la conversión de furfural se mantiene, el rendimiento a éteres sólo presenta una leve mejora de ≈10%.

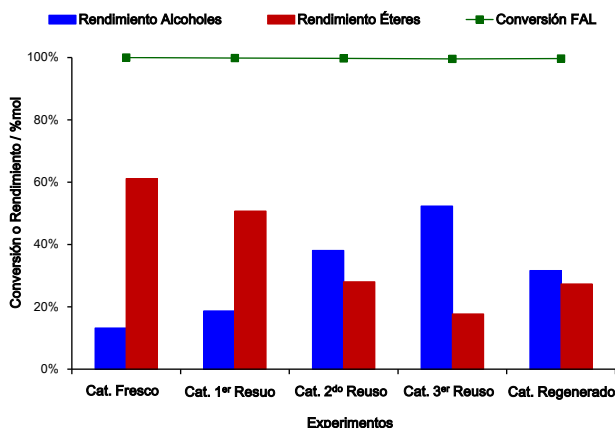


Figura 5.35 Representación de los resultados obtenidos en los experimentos de estabilidad para el catalizador Pd/TiO₂, en la eterificación-reductiva de furfural utilizando como disolvente una mezcla agua/1-butanol. Condiciones de reacción: relación FAL/H₂O/1-butanol = 1/1/3 en peso, catalizador al 20% en peso respecto al FAL, temperatura = 100-130°C, presión de H₂ = 20 bares, tiempo de reacción = 20 horas.

Como era de esperar, el rendimiento a alcoholes debería ser más alto, pero como puede observarse en la Figura 5.35 la producción de alcoholes disminuye de manera significativa en detrimento de la formación de subproductos de reacción, tales como 2-metilfurano (2-MF) con un 30% de rendimiento. Esto nos indica que el proceso regeneración ha provocado la formación de sitios activos en el catalizador capaces de llevar a cabo la hidrogenólisis del alcohol furfurílico (FALOH) para producir 2-metilfurano, siendo de esta forma perjudicial para nuestros intereses.

Basándonos en los resultados hasta aquí obtenidos podemos afirmar que el paladio sobre óxido de titanio (Pd/TiO₂) es un catalizador activo para la reacción de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol, incluso podemos decir que el catalizador 2,06%Pd/TiO₂ es capaz de alcanzar mejores resultados para esta reacción que los alcanzados por el catalizador de referencia (5%Pd/Carbón). Esto último ocurre especialmente en un medio de reacción que contiene agua, donde nuestro catalizador Pd/TiO₂ presentó mejores rendimientos hacia los correspondientes éteres (FA-O-But y THFA-O-But), que son en definitiva los productos con más interés. Sin embargo, queda aún por investigar respecto de los cambios que experimenta el catalizador al ser sometido a una serie de ciclos de re-usos consecutivos para evaluar su

actividad y estabilidad en condiciones de reacción, para lograr explicar los cambios significativos en la selectividad observada a los distintos grupos de productos (i.e. alcoholes y éteres).

5.5. CONCLUSIONES

Del estudio de la hidrogenación selectiva de furfural en fase líquida utilizando catalizadores basados en paladio soportado sobre óxidos metálicos realizado en este capítulo, hemos encontrado que todos los catalizadores presentaron muy buena actividad en términos de conversión de furfural, pero resultaron menos selectivos en comparación con los catalizadores de Pt y Ru estudiados en el Capítulo 04. Los principales productos obtenidos para los catalizadores de Pd fueron: alcohol furfurílico (FALOH), alcohol tetrahydrofurfurílico (THFALOH), éter butil-furfurílico (FA-O-But) y éter butil-tetrahydrofurfurílico (THFA-O-But), siendo la distribución de productos influenciada por el tipo de soporte utilizado. En general podemos decir que el paladio es capaz de hidrogenar el grupo carbonilo, así como también el anillo aromático o furánico. Sin embargo, la propiedad más interesante que presentan algunos catalizadores de Pd es la de catalizar la reacción de eterificación-reductiva entre el furfural y el alcohol utilizado como disolvente para generar los correspondientes éteres furánicos, compuestos que han sido reivindicados como aditivos para combustibles^{29,34,43,44}. Así, resultaron interesantes los catalizadores Pd/TiO₂ y Pd/ZrO₂, que alcanzaron rendimientos a la suma de ambos éteres (FA-O-But + THFA-O-But) de 25,6 y 61,8%, respectivamente, superando significativamente los rendimientos alcanzados con el resto de catalizadores (<12%), y siendo comparables a los valores alcanzado por el catalizador de referencia 5%Pd/C (40,4%).

Para el catalizador de Pd/ZrO₂ comprobamos que los distintos polimorfos (Monoclínica o Tetragonal) que presenta el óxido de zirconio no influyen en el rendimiento total a éteres: FA-O-But y THFA-o-But (≈55-60%), pero si en la selectividad a productos que presenta este catalizador. Así, la presencia de ambos polimorfos (ZrO₂-Mezcla con ≈70% monoclinico/30% tetragonal) resultó muy selectiva al éter hidrogenado (THFA-O-But), mientras que la fase monoclinica pura presenta selectividad similar a ambos éteres, y

finalmente la fase tetragonal pura resultó mayoritariamente selectiva al éter sin hidrogenar (FA-O-But). También observamos con estos catalizadores de Pd/ZrO₂ que el aumento programado de la temperatura de reacción (de 100 a 130°C) mejora el rendimiento total a éteres y sobre todo aumenta significativamente el rendimiento hacia el éter hidrogenado; esto independientemente de la fase de ZrO₂ utilizada como soporte. Es evidente que la temperatura incide directamente sobre la actividad del catalizador para hidrogenar el anillo furánico del éter formado, es decir la segunda etapa en el mecanismo de formación del éter reducido, mientras que la primera etapa de eterificación está favorecida termodinámicamente y puede llevarse a cabo a temperaturas más bajas. Resultados en la misma línea que los obtenidos para el proceso de hidrogenación de furfural a alcohol tetrahidro-furfurílico con catalizadores de Ru/ZrO₂, cuya primera etapa es la formación del alcohol furfurílico (FALOH) y posteriormente se da la hidrogenación del anillo furánico para generar el alcohol saturado (THFALOH).

En el caso del catalizador Pd/ZrO₂ también demostramos que existe una relación directamente proporcional entre el rendimiento a éteres obtenidos y el contenido metálico en el catalizador, aumentando también la velocidad de formación del éter hidrogenado en el mismo sentido. La cantidad óptima de metal depositado en el catalizador a partir de la cual se alcanzan los mejores resultados en lo que respecta a conversión de furfural y rendimiento al éter hidrogenado en nuestras condiciones de reacción debe situarse entre el 1-2% en peso.

En cuanto a la influencia de reactivos y/o disolventes en el sistema reactivo, por un lado hemos determinado que el tamaño de la cadena hidrocarbonada del alcohol primario utilizado influye en el rendimiento total a éteres obtenido, el cual disminuye a medida que aumenta el número de carbonos en el alcohol. Esto es debido al impedimento estérico generado por la cadena hidrocarbonada dificultando que la molécula de alcohol sea adsorbida adecuadamente para establecer la coordinación entre el átomo de oxígeno del alcohol y el átomo de carbono del furfural. De esta manera, se produce una disminución en el rendimiento tanto del éter furfurílico como del éter hidrogenado con el aumento del tamaño del alcohol. Por otro lado, la

presencia de agua en el medio de reacción altera la actividad catalítica en la reacción de eterificación-reductiva de furfural del catalizador de paladio soportado sobre óxido de zirconio, dependiendo del polimorfo presente en el soporte, demostrando que las propiedades del soporte son importantes y juegan un papel en el mecanismo para la formación de éteres como productos principales de esta reacción. Así, el catalizador de Pd/ZrO₂-Monoclínico es el que presenta los mejores resultados, manteniendo constante el rendimiento total a los correspondientes éteres incluso en presencia de agua. Estos resultados son muy relevantes puesto que el catalizador de referencia 5%Pd/C no fue capaz de mantener esa misma actividad en presencia de agua, mostrando una pérdida del 50% en el rendimiento final a éteres.

Confirmamos que en nuestras condiciones de reacción y utilizando Pd/ZrO₂ como catalizador el proceso de eterificación-reductiva procede mediante un mecanismo distinto a los previamente descritos en literatura, entre ellos: 1) eterificación a partir de dos alcoholes, y 2) eterificación mediante hidrogenólisis de hemi-acetal, ya que ambos necesitan de la presencia de sitios ácidos de tipo Brønsted con la fortaleza necesaria para llevar a cabo las reacciones antes mencionada. En este sentido, se propone un mecanismo de reacción para el proceso de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol con catalizadores de Pd soportado, el cual implica la adsorción en sitios activos adyacentes y en la configuración adecuada, tanto de la molécula de furfural —coordinación mediante el oxígeno del grupo carbonilo— como de la molécula de alcohol —generación de especies tipo “alcóxido”—, respectivamente. Estas especies posteriormente mediante un mecanismo concertado —probablemente tipo S_N2— se coordinan generando un enlace C-O para formar el éter butil-furfurílico. Teniendo en cuenta que el óxido de zirconio es un sólido que posee mayoritariamente sitios ácidos tipo Lewis y relativamente menos proporción de sitios ácidos tipo Brønsted, los cuales además no poseen la fortaleza necesaria para llevar a cabo en nuestras condiciones de reacción ninguno de los mecanismos citados en el párrafo anterior, consideramos que la consistencia del mecanismo aquí propuesto puede explicarse en base a la nucleofilicidad de los iones alcóxido generados a partir del tipo de alcohol: 1º, 2º y/o 3º (i.e. *n*-butóxido > *iso*-butóxido > *sec*-

butóxido > *tert*-butóxido), ya que observamos que el rendimiento total a éteres incrementa en función de este factor; además de ser un mecanismo similar al que han propuesto otros autores para el procesos de acoplamiento de aldehídos con alcoholes^{13,63}.

El estudio realizado con el catalizador de Pd/TiO₂ en la eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol demuestra que este catalizador también presenta una buena actividad y que el rendimiento total a éteres aumenta en función de la cantidad de metal presente en el catalizador, además de resultar favorecida la reacción de hidrogenación del anillo furánico generando un incremento al éter butil-tetrahidro-furfurílico. Este catalizador también se mostró activo para la reacción en presencia de agua en el medio reactivo, resultando ventajoso en comparación al catalizador de referencia 5%Pd/C, el cual pierde en un 50% el rendimiento a éteres en estas condiciones.

Finalmente, evaluamos de manera comparativa la estabilidad de los catalizadores Pd/ZrO₂ y Pd/TiO₂ en la reacción de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol, observando que después de una serie de re-usos ambos catalizadores son capaces de mantener buena actividad hidrogenante del grupo carbonilo del furfural, incluso en presencia de agua en el medio, reportando ambos catalizadores rendimientos de entre 60-90% a la suma de los principales productos de reacción, a saber: alcoholes (FALOH y THFALOH) y éteres (FA-O-But y THFA-O-But). Sin embargo, ambos catalizadores mostraron un cambio en la selectividad después del primer re-uso, disminuyendo su rendimiento total a éteres (FA-O-But + THFA-O-But) e incrementando el rendimiento a alcoholes (FALOH + THFALOH), manteniendo estos resultados constantes al menos hasta el tercer re-uso. El proceso de regeneración térmica (en atmósfera de H₂) no consiguió recuperar el rendimiento a éteres inicialmente alcanzado con el catalizador fresco, indicando que para llevar a cabo el proceso de eterificación-reductiva, además de la función metálica, resultan necesarios otros sitios activos (i.e. sitios ácidos tipo Lewis y/o tipo Brönsted) presentes en el soporte, los cuáles se han mostrado más sensibles a la desactivación.

En definitiva, se han conseguido resultados muy relevantes con los catalizadores Pd/ZrO₂ y Pd/TiO₂, para la obtención de éteres a partir de

furfural en un proceso “one-pot” y a través de la eterificación-reductiva con alcoholes, abriendo nuevas posibilidades y perspectivas en la producción, en particular, de los éteres hidrogenados. Por supuesto, queda trabajo por realizar para elucidar el mecanismo de reacción en la superficie del catalizador e identificar de manera adecuada el tipo de sitios activos que participan en el proceso de eterificación-reductiva, así como también el tipo de especies que provocan la modificación en la actividad de los catalizadores, estudios que están en marcha en nuestro grupo de investigación.

5.6. REFERENCIAS

- (1) Mandal, S.; Mandal, S.; Ghosh, S. K.; Sar, P.; Ghosh, A.; Saha, R.; Saha, B. *RSC Adv.* **2016**, *6* (73), 69605–69614.
- (2) Acke, M.; Anteunis, M. *Bull. Soc. Chim. Belges* **1965**, *74*, 41–51.
- (3) Howard, W.; Brown, J. J. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1026–1028.
- (4) Verzele, M.; Acke, M.; Anteunis, M. *J. Chem. Soc.* **1963**, No. 5598, 5598–5600.
- (5) Nishimura, S.; Itaya, T. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 422–423.
- (6) Bethmont, V.; Fache, F.; Lemaire, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (24), 4235–4236.
- (7) Fache, F.; Bethmont, V.; Jacquot, L.; Lemaire, M. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **1996**, *115*, 231–238.
- (8) Bethmont, V.; Montassier, C.; Marecot, P. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *152* (1–2), 133–140.
- (9) Fujii, Y.; Furugaki, H.; Kita, K.; Morimoto, H.; Uno, M.; Kajihara, Y. Ether compound and process for producing the same. US Patent 6,011,071, 2000.
- (10) Fujii, Y.; Furugaki, H.; Yano, S.; Kita, K. *Chem. Lett.* **2000**, 926–927.
- (11) Fujii, Y.; Furugaki, H.; Tamura, E.; Yano, S.; Kita, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78* (3), 456–463.
- (12) Gooßen, L. J.; Linder, C. *Synlett* **2006**, No. 20, 3489–3491.
- (13) Pham, T. T.; Crossley, S. P.; Sooknoi, T.; Lobban, L. L.; Resasco, D. E.; Mallinson, R. G. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *379* (1–2), 135–140.
- (14) Tulchinsky, M. L.; Briggs, J. R.; Rand, C. L. Polyol ethers and process for making them. US Patent 8,829,229 B2, 2014.
- (15) Sitthisa, S.; Pham, T.; Prasomsri, T.; Sooknoi, T.; Mallinson, R. G.; Resasco, D. E. *J. Catal.* **2011**, *280* (1), 17–27.
- (16) Tulchinsky, M. L.; Briggs, J. R. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (8), 4089–4093.
- (17) Gu, Y.; Jérôme, F. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (24), 9550–9570.

- (18) Román-Leshkov, Y.; Barrett, C. J.; Liu, Z. Y.; Dumesic, J. *Nature* **2007**, *447* (7147), 982–985.
- (19) Wang, C.; Xu, H.; Daniel, R.; Ghafourian, A.; Herreros, J. M.; Shuai, S.; Ma, X. *Fuel* **2013**, *103*, 200–211.
- (20) Tarabanko, V. E.; Chernyak, M. Y.; Simakova, I. L.; Kaigorodov, K. L.; Bezborodov, Y. N.; Orlovskaya, N. F. *Russ. J. Appl. Chem.* **2015**, *88* (11), 1778–1782.
- (21) de Jong, E.; Vijlbrief, T.; Hijkoop, R.; Gruter, G. J. M.; van der Waal, J. C. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *36*, 151–159.
- (22) Lacôme, T.; Montagne, X.; Delfort, B.; Paille, F. Diesel fuel compositions containing oxygenated compounds derived from tetrahydrofurfuryl. US Patent 6,537,336 B2, 2003.
- (23) Gruter, G. J. M.; de Jong, E. Fuel composition. WO Patent 1,411,66 A1, 2009.
- (24) Gruter, G. J. M. Fuel additive concentrate derived from a biomass resource. EP 2,034,005 A1, 2009.
- (25) Lange, J. P.; van Der Heide, E.; van Buijtenen, J.; Price, R. *ChemSusChem* **2012**, *5* (1), 150–166.
- (26) Keegstra, M. A.; Peters, T. H. A.; Brandsma, L. *Tetrahedron* **1992**, *48* (17), 3633–3652.
- (27) Sanborn, A. Process for the preparation and purification of hydroxymethyl furaldehyde and derivatives. WO Patent 0,632,20 A2, 2006.
- (28) Gruter, G. J. M.; Dautzenberg, F. Method for the synthesis of 5-alkoxymethyl furfural ethers and their use. US Patent 0,131,690 A1, 2009.
- (29) Gruter, G. J. M.; Dautzenberg, F. Method for the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural ethers and their use. US Patent 8,877,950 B2, 2014.
- (30) Gruter, G. J. M. 5-(substituted methyl)-2-methylfuran. US Patent 2010/0,212,218 A1, 2010.
- (31) Balakrishnan, M.; Sacia, E. R.; Bell, A. T. *Green Chem.* **2012**, *14* (6), 1626–1634.
- (32) Sanborn, A.; Binder, T. P. Catalytic synthesis of reduced furan derivatives. WO Patent 1,759,89 A1, 2014.
- (33) Corma Canós, A.; Dómine, M. E.; Valencia Valencia, S. Catalizador y proceso catalítico para la eterificación/reducción de furfural derivados a tetrahidro-furfural éteres. ES 2,462,872 A1, 2011.
- (34) Corma, A.; Domine, M. E.; Valencia, S. Catalyst and catalytic process for the etherification/reduction of furfuryl derivatives to tetrahydrofurfuryl ethers. WO Patent 20144064318 A1, 2014.

- (35) de Graauw, C. F.; Peters, J. A.; van Bekkum, H.; J., H. *Synthesis (Stuttg)*. **1994**, *10*, 1007–1017.
- (36) Corma, A.; Domine, M. E.; Nemeth, L.; Valencia, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (13), 3194–3195.
- (37) Corma, A.; Domine, M. E.; Valencia, S. *J. Catal.* **2003**, *215* (2), 294–304.
- (38) Panagiotopoulou, P.; Martin, N.; Vlachos, D. G. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *480*, 17–24.
- (39) Panagiotopoulou, P.; Martin, N.; Vlachos, D. G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *392*, 223–228.
- (40) Pizzi, R.; van Putten, R.-J.; Brust, H.; Perathoner, S.; Centi, G.; van der Waal, J. *Catalysts* **2015**, *5* (4), 2244–2257.
- (41) Lanzafame, P.; Temi, D. M.; Perathoner, S.; Centi, G.; MacArio, A.; Aloise, A.; Giordano, G. *Catal. Today* **2011**, *175* (1), 435–441.
- (42) Che, P.; Lu, F.; Zhang, J.; Huang, Y.; Nie, X.; Gao, J.; Xu, J. *Bioresour. Technol.* **2012**, *119*, 433–436.
- (43) Gruter, G.; de Jong, E. *Biofuels Technol.* **2009**, No. 1, 11–17.
- (44) de Jong, E.; Gruter, G.-J. *SAE Powertrains Fuels Lubr. Meet. FFL* **2009**, *4970*, 1–7.
- (45) Eerhart, A. J. J. E.; Patel, M. K.; Faaij, A. P. C. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2015**, *9* (3), 307–325.
- (46) Lovón-Quintana, J. J.; Santos, J. B. O.; Lovón, A. S. P.; La-Salvia, N.; Valença, G. P. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *411*, 117–127.
- (47) Sitthisa, S.; Resasco, D. E. *Catal. Letters* **2011**, *141* (6), 784–791.
- (48) Vorotnikov, V.; Mpourmpakis, G.; Vlachos, D. G. *ACS Catal.* **2012**, *2* (12), 2496–2504.
- (49) Wang, S.; Vorotnikov, V.; Vlachos, D. G. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 736–747.
- (50) Hertl, W. *Langmuir* **1989**, *5* (1), 96–100.
- (51) Jacob, K.; Knozinger, E.; Benier, S. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3* (6), 651–657.
- (52) Ma, Z.-Y.; Yang, C.; Wei, W.; Li, W.-H.; Sun, Y.-H. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *227* (1–2), 119–124.
- (53) de Souza, P. M.; Rabelo-Neto, R. C.; Borges, L. E. P.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Graham, U. M.; Resasco, D. E.; Noronha, F. B. *ACS Catal.* **2015**, *5* (12), 7385–7398.
- (54) Bachiller-Baeza, B.; Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. *Langmuir* **1998**, *14* (13), 3556–3564.
- (55) Pokrovski, K.; Jung, K. T.; Bell, A. T. *Langmuir* **2001**, *17* (14), 4297–4303.
- (56) Su, C.; Li, J.; He, D.; Cheng, Z.; Zhu, Q. *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *202* (1), 81–89.
- (57) Khaodee, W.; Jongsomjit, B.; Praserttham, P.; Goto, S.; Assabumrungrat, S. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *280* (1–2), 35–42.

- (58) Jackson, S. D.; Canning, A. S.; Vass, E. M.; Watson, S. R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42* (22), 5489–5494.
- (59) Davis, J. L.; Barteau, M. A. *Surf. Sci.* **1992**, *268* (1–3), 11–24.
- (60) Stuve, E. M.; Jorgensen, S. W.; Madix, R. J. *Surf. Sci.* **1984**, *146*, 179–198.
- (61) Delbecq, F.; Philippe, S. *Surf. Sci.* **1993**, *295*, 353–373.
- (62) Shekhar, R.; Barteau, M. *J. Phys. ...* **1997**, *5647*(97), 7939–7951.
- (63) Pan, M.; Brush, A. J.; Dong, G.; Mullins, C. B. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (111), 2512–2516.
- (64) Mavrikakis, M.; Barteau, M. A. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1998**, *131* (1–3), 135–147.
- (65) Davis, J. L.; Barteau, M. A. *Surf. Sci.* **1990**, *235* (2–3), 235–248.



CAPÍTULO 06

Hidrólisis/Condensación de Derivados Furánicos



A ball-and-stick molecular model of a furan ring system, similar to the one above but rendered in a lighter green color. It shows a five-membered ring with two oxygen atoms and three carbon atoms, with various substituents.

6.1. INTRODUCCIÓN

La obtención de derivados furánicos a partir de azúcares es un tema de gran interés industrial ya que éstos se presentan actualmente como una de las materias primas alternativas para la producción de energía y productos químicos a partir de la biomasa de tipo ligno-celulósica. Por ejemplo, la hidrólisis ácida de los polisacáridos se puede combinar con la deshidratación de monosacáridos para formar compuestos plataforma, tales como furfural y 5-hidroximetil-furfural con buenos rendimientos¹, estas moléculas son consideradas como compuestos químicos plataforma o bloques de construcción —“building blocks”— ya que pueden servir como materias primas para la obtención de diversos productos con interesantes aplicaciones industriales^{2,3}.

La condensación de derivados furánicos (i.e. furfural o sus derivados) con compuestos carbonílicos ha sido reportado como uno de los procesos que permite obtener moléculas intermedias las cuales después de someterse a un proceso de hidrodesoxigenación generan hidrocarburos alifáticos con cadenas de entre 10 a 15 átomos de carbono (Figura 6.1). Esta mezcla de hidrocarburos puede incorporarse a la corriente que compone el diésel o bien utilizarse directamente como combustible de aviación (“jet-fuel”); por lo tanto, este es un proceso promisorio para la producción de combustibles a partir derivados de la biomasa de tipo celulósica^{4,5}.

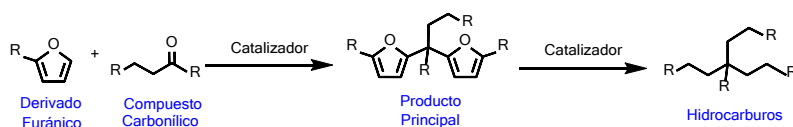


Figura 6.1 Esquema de reacción que muestra el proceso de condensación de derivados furánicos con compuestos carbonílicos y uno de los posibles tipos de productos químicos con aplicación industrial obtenidos.

En las reacciones de condensación se produce la formación de enlaces C-C generándose así moléculas más pesadas. En lo últimos años, tres diferentes reacciones entre el furfural y otras moléculas han sido investigadas con el objetivo de obtener hidrocarburos y en general, compuestos químicos de mayor valor añadido, a saber: condensación aldólica de furfural con aldehídos o cetonas, homo-condensación reductiva de furfural y

condensación de furfural con otros derivados furánicos (i.e. furano y 2-metilfurano).

6.1.1. Condensación aldólica (Reacción de Claisen-Schmidt)

A pesar de que el furfural no presenta átomos de hidrógeno α , es posible que experimente condensación aldólica cruzada al reaccionar con otros aldehídos o cetonas (i.e. acetona, propanal, etc.), aumentándose mediante este proceso el número de átomos de carbono en el producto final. El grupo de investigación del Prof. J. Dumesic⁶ ha sido pionero en el desarrollo de un proceso que combina la condensación aldólica del furfural con aldehídos o cetonas, con la posterior hidrogenación a bajas temperaturas (100-150°C) de los productos de condensación obtenidos en el rango de C8 y C15, para así disminuir su contenido en oxígeno y producir compuestos que pueden ser utilizados como aditivos de combustibles. Alternativamente, mediante el uso de catalizadores bi-funcionales, altas temperaturas y elevadas presiones de hidrógeno, los productos de condensación pueden ser sometidos a hidrogenación/hidrodesoxigenación para eliminar totalmente el contenido en oxígeno y producir hidrocarburos saturados que pueden mezclarse o ser utilizados directamente como diésel convencional o combustible de aviación⁷⁻⁹.

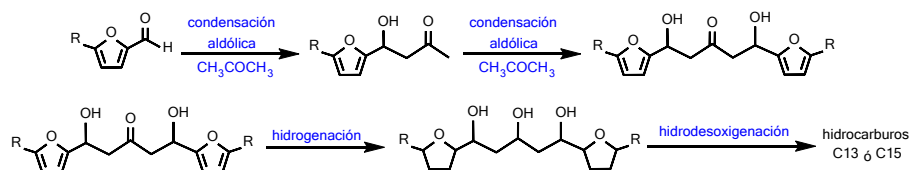


Figura 6.2 Esquema de reacción para el proceso de condensación aldólica de furfural (R=-H) o 5-hidroximetil-furfural (R=-CH₂OH) con acetona y posterior obtención de hidrocarburos mediante hidrogenación/hidrodesoxigenación.

Las reacciones de condensación aldólica se llevan a cabo en disolventes polares (i.e. agua, agua-metanol, etc.) y generalmente mediante el uso de catalizadores homogéneos. Por lo que, mediante el proceso de catálisis homogénea por cada diez partes de producto formado una parte de catalizador es consumida, lo cual incrementa $\approx 13\%$ el precio de venta del producto debido a la necesidad de posteriores y numerosas etapas de purificación del producto y tratamiento de residuos. Debido a lo anterior, el

desarrollo de catalizadores del tipo heterogéneo capaces de llevar a cabo esta reacción con buenos rendimientos ha suscitado un gran interés, ya que se facilitaría la recuperación del producto final por ejemplo mediante una sencilla filtración del catalizador, el cual además puede ser reutilizado posteriormente en numerosos ciclos catalíticos.

Sólidos básicos tales como los óxidos de metales alcalino-térreos son los más investigados como catalizadores para la reacción de condensación aldólica de furfural con aldehídos o cetonas, entre ellos, puede destacarse el MgO y sus respectivos óxidos mixtos (i.e. MgO-Al₂O₃ y MgO-ZrO₂). En particular, se ha investigado la actividad catalítica de óxidos como MgO-Al₂O₃ (derivados de precursores tipo hidrotalcita) vs MgO-ZrO₂. En general, se ha determinado que el óxido de Mg-Zr, a pesar de presentar un área superficial menor que la del óxido de Mg-Al, contiene más sitios básicos por unidad de área, estableciendo que el rendimiento de la reacción está más condicionado por la cantidad de sitios básicos y su fortaleza que por el valor del área superficial del óxido¹⁰⁻¹². Además, según ha sido investigado en las mismas condiciones de reacción el óxido Mg-Zr presenta mayor estabilidad—incluso en fase acuosa— que el óxido Mg-Al, además de una mejor capacidad para recuperar su actividad después de un proceso de regeneración mediante calcinación en aire para eliminar el material orgánico adsorbido dentro de la reacción¹⁰⁻¹².

Con el objetivo de mejorar la estabilidad del catalizador basado en Mg-Zr, se han desarrollado diversas estrategias, pero quizá la más interesante sea el dopaje del óxido con metales nobles (i.e. Pt o Pd), ya que de esta forma se convierte en un catalizador bi-funcional que puede utilizarse tanto para la primera etapa del proceso (condensación aldólica) como para la segunda etapa (hidrogenación/hidrodesoxigenación). El dopaje del catalizador con otras especies metálicas induce ligeras modificaciones en su morfología, incrementando su área superficial, mientras que la cantidad de sitios básicos muestra una disminución aproximadamente del 40%. Esta disminución en la actividad se ve compensada con la mayor estabilidad después de sucesivas reacciones de condensación, ya que el catalizador dopado solamente muestra una caída en selectividad a productos de condensación del 25%, mientras que

el catalizador sin dopaje muestra una caída en selectividad del 90% después de sucesivos re-usos^{8,12}.

6.1.2. Condensación reductiva de furfural

Otra ruta para la síntesis de biocombustibles en el rango de alcanos lineales tipo C10-C12 es la condensación de dos moléculas de furfural o 5-hidroximetil-furfural, el paso clave es la formación de un enlace C-C entre dos moléculas de furfural vía homo-acoplamiento reductivo, utilizando como agentes reductores distintos metales (i.e. Al, Zn o Mg) en cantidades estequiométricas. El proceso está basado en una reacción muy conocida en química orgánica llamada "reacción de acoplamiento de pinacol", que implica un proceso de homo-acoplamiento de un compuesto carbonílico para producir un 1,2-diol simétricamente sustituido¹³.

En este sentido, encontramos reportes de distintos catalizadores orgánicos (i.e. imidazoles, benzo-imidazoles sustituidos en distintas posiciones y triazoles) utilizados en la reacción de homo-acoplamiento de furfural, y además en reacciones de acoplamiento de otros derivados furánicos como el 5-hidroximetil-furfural para producir intermedios que sirven como precursores de hidrocarburos^{14,15}.



Figura 6.3 Esquema de reacción para el proceso de condensación reductiva de furfural y obtención de hidrocarburos mediante hidrogenación/hidrodesoxigenación del producto de condensación.

Huang Y.-B. *et al.*¹⁶, han partido de una disolución acuosa de furfural ($\approx 6\%$ en peso) en medio básico (Sol. de NaOH $\approx 10\%$ en agua), trabajando a temperatura ambiente y después de una hora de reacción, han obtenido un rendimiento al dímero o producto de acoplamiento (Figura 6.3) del 95% utilizando polvo de zinc (relación molar metal/furfural=1) como agente reductor. Las soluciones acuosas del dímero fueron sometidas a una etapa de hidrogenación/hidrodesoxigenación alcanzando rendimientos molares del 84% cuando se utilizó TaOPO₄ o una mezcla de Pd/Carbón y NdOPO₄ como catalizador trabajando a 40 bares de H₂ y 300 °C durante 3 horas de reacción¹⁶.

6.1.3. Condensación de furfural con derivados furánicos

Otra ruta que permite la obtención de moléculas precursoras de hidrocarburos en el rango C13-C15 consiste en la condensación de furfural con otros derivados furánicos (i.e. furano o 2-metilfurano). El proceso procede mediante catálisis ácida a través de un mecanismo de hidroxi-alquilación combinando la reactividad del grupo carbonilo del furfural y el carácter nucleofílico de los derivados furánicos, es un proceso que también puede llevarse a cabo sustituyendo el furfural por 5-hidroximetil-furfural. Como en el caso de los dos procesos anteriores las moléculas intermedias obtenidas mediante hidroxi-alquilación son sometidas a un procedimiento posterior para eliminar las funciones oxigenadas total o parcialmente.

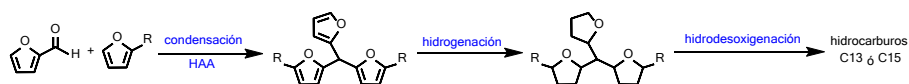


Figura 6.4 Esquema de reacción para el proceso de hidroxi-alquilación (HAA) de furfural con furano (R=-H) o 2-metilfurano (R=-CH₃) y obtención de hidrocarburos mediante hidrogenación/hidrodesoxigenación.

Estos procesos de condensación también han sido investigados con otros compuestos derivados de celulosa, tales como: 5-hidroximetil-furfural o 5-metil-furfural, resultando en una ruta potencial para la producción de bio-combustibles utilizando únicamente compuestos furánicos como materias primas.

Sin embargo, estas dos últimas rutas aún requieren esfuerzos de cara a superar limitaciones, entre ellas: sustituir el uso del metal en polvo como agente reductor, sustituir el uso de un ácido mineral por un catalizador sólido heterogéneo, realizar más estudios sobre la reutilización del catalizador de la segunda etapa e investigar la posible integración de ambas etapas para realizar el proceso en "one-pot"¹⁷⁻¹⁹.

6.1.4. Condensación de 2-metilfurano con compuestos carbonílicos

La condensación de 2-metilfurano (2-MF) con compuestos carbonílicos conocida como hidroxi-alquilación (HAA) es otro proceso que ha sido investigado para la síntesis de compuestos oxigenados útiles como materias

primas para la obtención de mezclas de hidrocarburos que pueden utilizarse como diésel o combustible de aviación.

La hidroxil-alquilación de este derivado furánico puede ser llevada a cabo utilizando distintos catalizadores, tales como: ácidos minerales (i.e. HCl y H₂SO₄), ácidos orgánicos (i.e. ácido p-toluensulfónico), catalizadores sólidos heterogéneos (i.e. ITQ-2, H-Beta, H-USY y MCM-41) y resinas poliméricas ácidas (i.e. Amberlyst® 15 y Dowex 50W). Entre los compuestos carbonílicos utilizados para esta condensación encontramos: aldehídos, cetonas e incluso otros derivados furánicos (i.e. furfural)²⁰⁻²⁴.

En esta misma línea el 2-metilfurano (2-MF) puede transformarse mediante una reacción de trimerización en 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona a través de un proceso que implica reacciones de hidrólisis y condensación realizadas de manera consecutiva o en cascada. Se ha descrito que el proceso puede ser catalizado por ácidos minerales (i.e. H₂SO₄, reflujo a 63°C durante 2 h) con rendimientos al producto de condensación de 70%²⁵.

Este compuesto presenta interesantes potencialidades como un intermedio de aplicación industrial ya que puede ser utilizado como precursor en la síntesis de fármacos de tipo benzofuránicos²⁶, así como también para la obtención de mezclas de hidrocarburos alifáticos que pueden emplearse como combustibles²⁷ (Figura 6.5).

Hasta el momento, no ha sido desarrollado a nivel industrial ningún proceso catalítico heterogéneo que permita obtener de manera eficiente y competitiva la 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona y otros derivados furánicos de interés vía la trimerización de 2-metilfurano en condiciones suaves de reacción. Como se ha mencionado, los mejores resultados hasta ahora obtenidos (con rendimientos de ≈70%) implican el uso de catalizadores homogéneos como ácidos minerales u orgánicos²² y todos los inconvenientes que su manejo implica; por lo que el desarrollo de catalizadores heterogéneos para este proceso tendría importantes implicaciones científicas, tecnológicas e industriales.

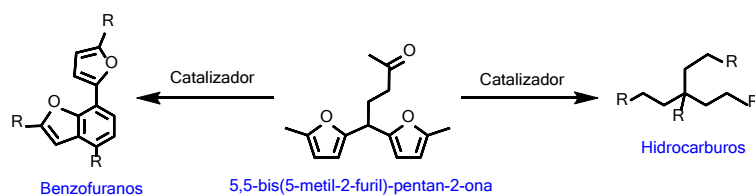


Figura 6.5 Esquema de reacción que muestra las potencialidades de la 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona como intermedio para la obtención de productos químicos.

En esta parte del trabajo nos centraremos en la obtención de una serie de productos de condensación a partir de derivados furánicos utilizando un proceso catalítico que tiene en cuenta principios de la química sostenible, presentando además ventajas competitivas frente a los procesos actualmente descritos en la literatura científica, a saber (Figura 6.6)^{28,29}: 1) utilización de un catalizador sólido heterogéneo en sustitución de ácidos minerales (i.e. H₂SO₄), 2) utilización de un sistema disolvente benigno (i.e. EtOH y H₂O) y 3) condensación de derivados furánicos sin necesidad de utilizar otros compuestos (i.e. aldehídos o cetonas) lo que contribuye a la economía del proceso.

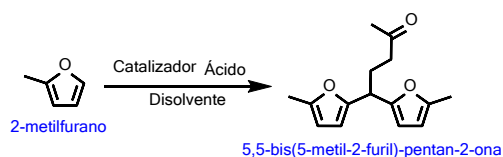


Figura 6.6 Esquema de reacción para el proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano (2-MF) mediante catalizadores de tipo ácido.

A lo largo de este estudio se utilizarán como catalizadores para la transformación de este derivado furánico distintos sólidos ácidos, tales como resinas poliméricas de intercambio iónico (i.e. Amberlyst[®] 15 y Dowex) y zeolitas (i.e. H-Beta, H-USY, H-MOR) en sus formas protónicas. La selección de estos materiales obedece a sus bien conocidas propiedades ácidas demostradas en distintos tipos de reacciones en fase líquida. Por un lado, las resinas de intercambio iónico, y en particular Amberlyst[®] 15, han sido ampliamente utilizadas como catalizadores ácidos en variedad de reacciones de química orgánica, como por ejemplo reacciones de esterificación^{30,31}, de formación de acetales³², de eterificaciones³³ y también de condensación de olefinas³⁴. Por otro lado, las zeolitas han sido extensivamente empleadas desde hace décadas como catalizadores ácidos en diferentes procesos, tales

como craqueo catalítico de hidrocarburos, alquilaciones, acilaciones, entre muchas otras³⁵. En las próximas secciones, se detallarán y discutirán los principales resultados obtenidos para estos materiales catalíticos en la transformación de derivados furánicos en productos de interés industrial.

6.2. ESTUDIO DE HIDRÓLISIS/CONDENSACIÓN DE 2-METILFURANO CATALIZADA POR RESINAS POLIMÉRICAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

El proceso de hidrólisis/condensación del 2-metilfurano (2-MF) involucra al menos dos etapas reactivas consecutivas o en cascada (Figura 6.7), a saber: 1) apertura del anillo furánico mediante un proceso de hidrólisis para generar un intermedio de tipo aldólico, y 2) condensación consecutiva del intermedio aldólico con dos moléculas de 2-metilfurano para dar el producto de trimerización o 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona.

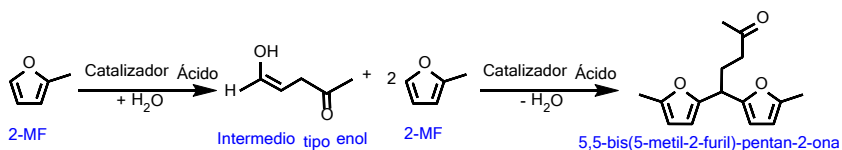


Figura 6.7 Esquema de reacción para la formación de la 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona a través de la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano (2-MF).

En una primera etapa de esta investigación decidimos seleccionar para nuestro estudio materiales sólidos ácidos de la familia de las resinas poliméricas de intercambio iónico, en particular, resinas de intercambio catiónico del tipo Amberlyst® 15. Para este catalizador sólido se estudiaron una serie de parámetros de operación con el objetivo de optimizar los rendimientos al producto de interés, entre ellos: el tipo de disolvente, la concentración de agua (o relación etanol/agua en la mezcla) en el medio, la cantidad de catalizador y la temperatura, manteniendo el resto de parámetros del proceso constantes (presión entre 10-12 bares de N_2 y tiempo de reacción de 3 horas).

6.2.1. Efecto del tipo de disolvente

Como primer etapa decidimos estudiar el efecto del tipo de disolvente utilizado en la reacción, entre ellos: acetonitrilo, tolueno, éter *t*-butil metílico, etanol y una mezcla etanol/agua (75/25 en peso), los resultados son mostrados en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Resultados de la hidrólisis/condensación de 2-MF catalizada por Amberlyst® 15, utilizando en el sistema distintos tipos de disolventes.^a

Disolvente	Conversión (%mol) ^b	Selectividad (%mol)		Rendimiento (%mol) ^c
		Conden. ^c	Otros ^d	
Acetonitrilo	84,3	37,5	62,5	31,7
Éter <i>t</i> -butil-metílico	93,4	36,6	63,4	34,2
Tolueno	94,4	48,1	51,9	45,4
Etanol	95,3	40,5	59,5	38,6
Etanol/Agua (75/25)	92,3	88,2	11,8	81,9

a. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, disolvente: 0,65 g, catalizador: 0,06 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

b. Porcentaje molar de conversión referido a 2-metilfurano (2-MF).

c. Porcentaje molar de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona.

d. Oligómeros de masa molar mayor a 246 gmol⁻¹.

A pesar que tolueno y etanol alcanzaron elevadas conversiones de 2-MF la selectividad al producto de condensación resultó moderada por lo que los rendimientos obtenidos cuando se utilizan estos disolventes no son comparables al elevado rendimiento ($\approx 82\%$) obtenido cuando utilizamos una mezcla de etanol/agua (75/25), lo cual confirma la necesidad de una cantidad de agua adecuada para poder llevar a cabo la primera etapa del mecanismo de reacción, dado que si en el medio no existe una cantidad suficiente de agua —como es el caso del resto de disolventes— se favorece la catálisis de reacciones colaterales como la polimerización del derivado furánico lo cual se ve reflejado en la elevada selectividad a sub-productos. Los resultados aquí obtenidos (rendimiento $\approx 80\%$) utilizando la mezcla de etanol/agua (75/15) y Amberlyst® 15 como catalizador resultan promisorios ya que son comparables e incluso superiores a los rendimientos obtenidos en sistemas homogéneos utilizando ácidos minerales ($\approx 70\%$), y utilizando un catalizador fácilmente recuperable, por lo que decidimos estudiar una serie de parámetros para buscar condiciones óptimas para el proceso.

6.2.2. Estudio del efecto de la concentración de agua en el sistema

Como se ha mencionado previamente y según se observa en la Figura 6.7, el proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano (2-MF) consiste en una primera etapa de hidrólisis del 2-MF vía apertura del anillo furánico, la cual puede ser promovida por la presencia de agua en el medio. Teniendo esto en cuenta, estudiamos la influencia del contenido de agua en el medio de reacción, modificando la relación etanol/agua utilizada como disolvente, al mismo tiempo que se evaluó su efecto sobre parámetros del proceso como: la conversión de 2-metilfurano, la selectividad al producto de condensación, el rendimiento a productos de la reacción, así como también la estabilidad de la resina en el medio de reacción.

Como puede observarse en la Figura 6.8, los experimentos que mostraron mejores resultados fueron aquellos con concentraciones de agua de 15, 20 y 25% en peso, es decir relaciones en peso etanol/agua 85/15, 80/20 y 75/25, respectivamente. Cuando se trabaja a concentraciones de agua iguales o menores a 10% en peso, se observa un drástico descenso en el rendimiento al producto de interés, a pesar de que se continúan alcanzando conversiones elevadas de 2-metilfurano.

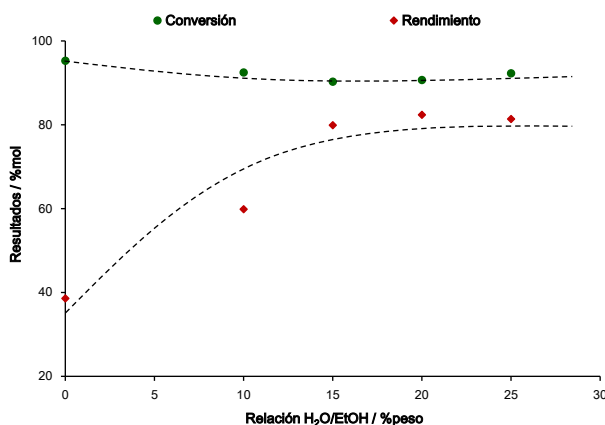


Figura 6.8 Resultados de conversión de 2-MF y rendimiento de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en la reacción catalizada por Amberlyst® 15 en función de la concentración de agua. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, disolvente: 0,65 g, catalizador: 0,06 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

Este cambio en la selectividad a productos se debe a que al no existir la cantidad suficiente de agua en el medio resultan catalizadas mayoritariamente reacciones de oligomerización del 2-MF en detrimento de la reacción de hidrólisis del 2-MF, la cual genera el intermedio necesario para las posteriores reacciones de condensación.

Dado que no existe una diferencia significativa entre los tres resultados antes mencionados (entre el 15 y el 25% en peso de agua en la mezcla H₂O/EtOH) y teniendo en cuenta que en nuestras condiciones de reacción la resina puede presentar problemas de estabilidad a concentraciones de agua superiores al 15% en peso, se decidió establecer la relación etanol/agua 85/15 como la relación óptima de trabajo.

6.2.3. Estudio del efecto de la temperatura de reacción

Basándonos en los resultados de la sección anterior, donde se obtuvieron rendimientos de la 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona de $\approx 80\%$ trabajando con la óptima relación etanol/agua (85/15) en la mezcla utilizada como disolvente de la reacción, decidimos estudiar la influencia de la temperatura en el sistema (Figura 6.9).

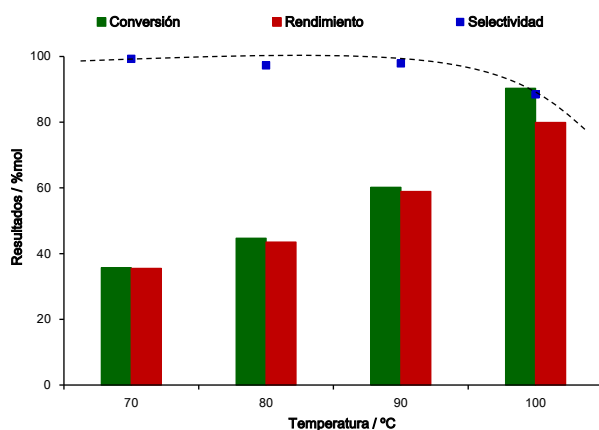


Figura 6.9 Resultados de conversión de 2-MF, selectividad y rendimiento a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función de la temperatura de reacción en la hidrólisis/condensación de 2-MF. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, etanol/agua (85/15): 0,65 g, catalizador: 0,06 g, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

Se realizaron experimentos de hidrólisis/condensación de 2-MF a cuatro temperaturas diferentes (70, 80, 90 y 100°C).

Tal y como puede observarse en la figura anterior, resulta evidente que la conversión de 2-MF y el rendimiento al producto de interés aumentan con el incremento de la temperatura, indicando que la reacción necesita de temperaturas cercanas a los 100°C para obtener los mejores rendimientos al producto de condensación (conversiones de 2-MF y selectividad al producto \approx 90%mol).

A la luz de estos resultados, continuamos el estudio de la hidrólisis/condensación de 2-MF seleccionando como condiciones de óptimas de reacción, una temperatura de 100°C y una relación etanol/agua de 85/15 en la mezcla de disolvente.

6.2.4. Estudio del efecto de la cantidad de catalizador en el sistema

Otro parámetro que puede influir en el rendimiento al producto de condensación es la cantidad de catalizador, por lo que su efecto fue evaluado realizando experimentos variando el porcentaje de catalizador entre el 5 y 25% en peso con respecto a la masa inicial de 2-metilfurano en el sistema de reacción, manteniendo constantes los demás parámetros del proceso, es decir, masa de reactivo (2-MF, 0,60 g), disolvente (EtOH/H₂O – 85/15 en peso, 0,65 g), temperatura (100°C), tiempo de reacción (3 h), velocidad de agitación (800 rpm) y presión de N₂ en el sistema de 10-12 bares. Los resultados obtenidos para estos ensayos se resumen en la Figura 6.10.

De estos datos se deduce que la conversión de 2-MF aumenta continuamente a medida que aumenta la cantidad de catalizador en el medio, lo cual está directamente relacionado con un incremento en el número de sitios activos en la resina. Al mismo tiempo, cantidades de catalizador superiores al 10% en peso producen una caída en la selectividad al producto de condensación, principalmente debido a que al haber mayor cantidad de sitios ácidos disponibles tienen lugar reacciones colaterales no deseadas responsables de la generación de numerosos sub-productos (i.e. oligómeros), lo cual disminuye notablemente el rendimiento a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona.

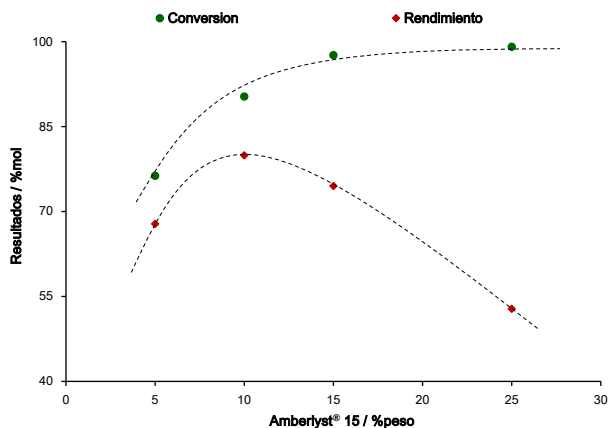


Figura 6.10 Resultados de conversión de 2-MF y rendimiento a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función de la cantidad de catalizador en la hidrólisis/condensación del 2-MF. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, etanol/agua (85/15): 0,65 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

Los resultados de la Figura 6.10 también indican claramente que una cantidad de catalizador del 10% en peso resulta ser la óptima para obtener mejores resultados (90% y 80% molar para conversión y rendimiento, respectivamente), ya que una cantidad de catalizador menor al 5% en peso resulta insuficiente para conseguir conversiones elevadas, mientras que cantidades de catalizador superiores al 15% en peso tienden a favorecer las reacciones de oligomerización, disminuyendo así el rendimiento al producto de nuestro interés.

De esta manera, se han establecido las condiciones óptimas de reacción mediante el estudio de algunos de los parámetros fundamentales de operación para el proceso catalítico de hidrólisis/condensación del 2-metilfurano catalizada por Amberlyst® 15, tales como: la relación porcentual en peso etanol/agua (85/15), la temperatura óptima de trabajo (100°C) y la cantidad de catalizador con respecto a la masa inicial de 2-metilfurano (10% en peso), manteniendo una presión de N₂ entre 10-12 bares y una velocidad de agitación de 800 rpm durante 3 horas de reacción. Aplicando estas condiciones de reacción, se logran conversiones de 2-MF superiores al 90% y rendimientos al producto de condensación cercanos al 80%²⁸, valores superiores a los alcanzados incluso cuando se utilizan ácidos minerales u orgánicos en un sistema homogéneo²².

6.2.5. Estudio de distintas resinas poliméricas de intercambio iónico como catalizadores heterogéneos

Teniendo en cuenta los resultados hasta ahora obtenidos y dado que en el mercado son asequibles distintos tipos de resinas poliméricas de intercambio iónico (tipo protónicas) que se basan o incluyen grupos sulfónicos, como es el caso de Amberlyst® 15, se decidió estudiar el efecto del tipo de resina en el proceso de hidrólisis/condensación de 2-MF, utilizando las condiciones óptimas de operación valoradas en la sección anterior.

El estudio se llevó a cabo seleccionando dos tipos comerciales de resinas poliméricas ácidas: Amberlyst® 15 y Dowex®. Mientras que el primer tipo de resina polimérica presenta una matriz (tipo macroporosa) basada en co-polímeros tipo estireno—divinilbenceno (DVB: 20% en peso) con estructura macro-reticular y grupos sulfónicos insertados en la matriz polimérica siendo los responsables de sus propiedades ácidas; el segundo tipo de resinas (Dowex®) presentan una matriz (tipo gel) basada en co-polímeros tipo estireno—divinilbenceno (DVB: 2% en peso) con estructura micro-reticular y grupos sulfónicos insertados en la matriz polimérica que también le confieren su carácter ácido.

Para este último tipo de resina Dowex, se seleccionaron diferentes resinas comerciales, a saber: Dowex50WX2-100, Dowex50WX2-200, Dowex50WX4-100 y Dowex50WX8-200, con capacidades de intercambio protónico (H^+ en meq/mL) teóricas suministradas por los proveedores que oscilan entre 0,6 y 1,7. Por otro lado, la capacidad de intercambio protónico teórica de la Amberlyst® 15 es de 1,7 (H^+ en meq/mL). Así mismo, las capacidades de intercambio de todas las resinas ensayadas fueron medidas experimentalmente en este estudio. Los datos de capacidad de intercambio y los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos realizados con los distintos tipos de resinas poliméricas se resumen en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2 Efecto del tipo de resina polimérica utilizada como catalizador en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona.^a

Resina	(H ⁺) meq/mL ^b	Conversión (%mol) ^c	Selectividad (%mol)		Rendimiento (%mol) ^d
			Conden. ^d	Otros ^e	
Amberlyst 15	1,7 (1,8)	96,4	83,4	16,6	80,4
Dowex 50WX8-200	1,7 (1,4)	89,5	60,3	39,7	54,0
Dowex 50WX4-100	1,1 (0,9)	68,4	68,3	31,7	46,8
Dowex 50WX2-200	0,6 (0,5)	47,9	90,2	9,8	43,2
Dowex 50WX2-100	0,6 (0,6)	55,0	77,2	22,8	42,5

a. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, EtOH/H₂O (85/15%): 0,65 g, catalizador: 0,06 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

b. Capacidad de intercambio iónico proporcionado por el fabricante y (medida experimentalmente)

c. Porcentaje molar de conversión referido a 2-metilfurano (2-MF).

d. Porcentaje molar de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona.

e. Oligómeros de masa molar mayor a 246 g mol⁻¹.

Como puede observarse, la conversión de 2-metilfurano es función de la capacidad de intercambio iónico de la resina, así como también de la estructura reticular de la matriz polimérica. Mientras que las resinas con menor capacidad de intercambio, Dowex 50WX2-100 y Dowex 50WX2-200, presentaron bajos niveles de conversión de 2-metilfurano con elevadas selectividades al producto de condensación (77,2 y 90,2%, respectivamente), con las resinas Dowex que poseen mayor capacidad de intercambio (Dowex 50WX4-100 y Dowex 50WX8-200) se aumentaron notablemente las conversiones (68,4 y 89,5%, respectivamente), aunque las selectividades encontradas fueron menores al 70% en ambos casos. De las cinco resinas ensayadas, la resina polimérica Amberlyst[®] 15 mostró los mejores resultados, con conversiones de 2-metilfurano superiores al 90% y una selectividad al producto de condensación cercana al 85%, es decir, con excelentes rendimientos al producto de condensación deseado.

Según ha sido reportado ácidos minerales como H₂SO₄ son capaces de llevar a cabo la reacción de hidrólisis/condensación con buenos rendimientos (≈70%), por lo que sería razonable pensar que la adición de este ácido a nuestro sistema de reacción podría promover en combinación con la resina polimérica un aumento en el rendimiento de la reacción, en esta línea hemos querido estudiar el efecto de la combinación de H₂SO₄ con las distintas resinas poliméricas estudiadas en la etapa anterior.

En las Figura 6.11a-b mostramos los resultados correspondientes a la conversión de 2-MF y la selectividad al producto de condensación.

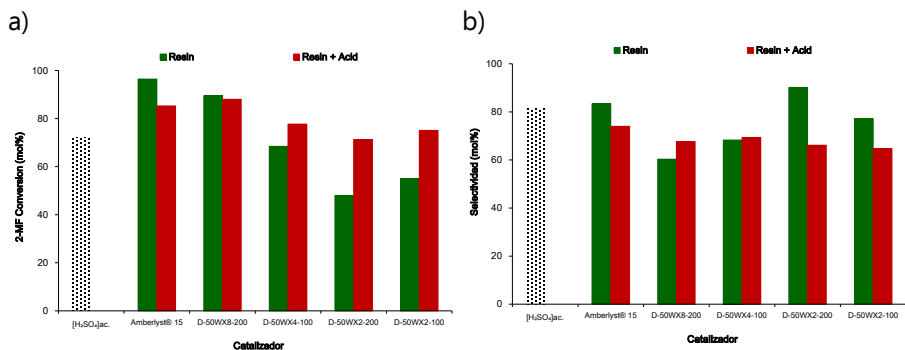


Figura 6.11 Comparación de los resultados obtenidos en la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por distintas resinas poliméricas y catalizada por la combinación de resina + H₂SO₄. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, resina: 0,06 g, [H₂SO₄]_{conc.}: 0,02 g, etanol/agua (85/15): 0,65 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

Como puede observarse en la Figura 6.11a la combinación del ácido mineral con las resinas tiene un efecto positivo incrementando la conversión para las resinas con menor capacidad de intercambio iónico (i.e. Dowex-50WX4 y Dowex-50WX2) mientras que las resinas con mayor capacidad de intercambio iónico mantienen prácticamente el mismo nivel de conversión (≈90%). Cuando observamos los resultados correspondientes a la selectividad al producto de interés observamos que la adición del ácido (Figura 6.11b) tiene un efecto negativo dado que para la mayoría de las resinas encontramos descensos en el nivel de selectividad (entre 10-30%). En términos generales, podemos decir que la adición del ácido afecta de manera distintas los resultados dependiendo de la capacidad de intercambio iónico de la resina, resultando favorecidas las resinas con más baja capacidad de intercambio, sin embargo la caída en la selectividad deja claro que el ácido mineral también es capaz de catalizar reacciones competitivas como la polimerización del 2-metilfurano.

En general podemos decir que las resinas por si solas presentan una buena capacidad de intercambio protónico para llevar a cabo la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano, particularmente la resina Amberlyst® 15 la cual posiblemente por su estructura macro-porosa permite

la correcta difusión tanto de reactivos y productos, la adición de un ácido mineral contribuye a la generación de sub-productos de tipo oligómeros influyendo en una caída del rendimiento al producto deseado.

6.2.6. Estudio de la capacidad de regeneración de la resina Amberlyst® 15 como catalizador en la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano

Una cuestión fundamental en el uso de la resina polimérica de intercambio iónico Amberlyst® 15 como catalizador en la hidrólisis/condensación de 2-MF en fase líquida consiste en la posibilidad de realizar varios reusos consecutivos de la resina, lo cual le daría una ventaja competitiva frente a otros catalizadores de cara a una futura aplicación industrial.

Con el objetivo de evaluar la capacidad de la resina polimérica para catalizar el proceso durante una serie de reusos y su estabilidad en esas condiciones de reacción, se llevaron a cabo una serie de experimentos en los que Amberlyst® 15 fue utilizado como catalizador en una primera reacción en fase líquida y luego se realizaron al menos 4 re-usos consecutivos (según el procedimiento detallado en la parte experimental), previo a cada re-uso el catalizador fue separado del crudo de reacción mediante filtración y sometido a un proceso de limpieza/regeneración según se detalla a continuación: 1) lavado dos veces con etanol a temperatura ambiente, 2) agitación durante 2 horas en etanol a 70°C, posterior lavado dos veces con agua destilada, 3) suspensión y agitación de la resina en una disolución de $[H_2SO_4] \approx 4$ M durante 12 horas, y finalmente 4) lavado con agua destilada hasta no detectar iones SO_4^{2-} , filtrado y secado a 60°C durante 2 horas.

Como puede observarse en la Figura 6.12, y para un sistema operando a una conversión inicial de 2-MF del 80%, la actividad catalítica se mantuvo prácticamente inalterada tras el primer reuso del catalizador, mientras que una pérdida en la conversión de 2-MF de un 20% fue observada con el segundo re-uso. Es de destacar que a partir de este segundo re-uso, el catalizador resultó capaz de mantener el nivel de conversión prácticamente constante durante el resto de los re-usos realizados ($\approx 60\%$).

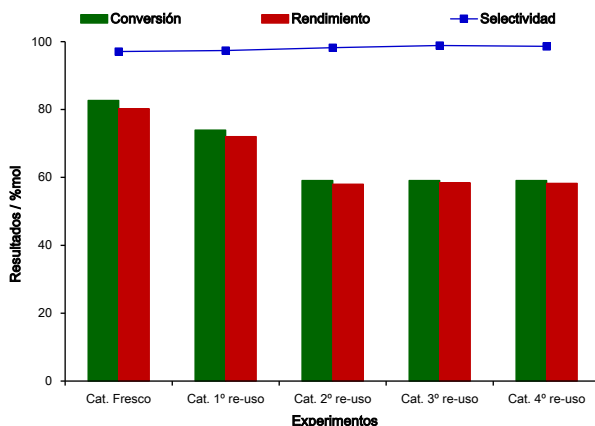


Figura 6.12 Resultados (conversión, selectividad y rendimiento al producto de condensación) obtenidos durante re-usos consecutivos del catalizador Amberlyst® 15 en la hidrólisis/condensación de 2-MF. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, resina: 0,06 g, etanol/agua (85/15): 0,65 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

De hecho, sólo una pequeña disminución de la conversión de 60 a 56% fue encontrada tras el cuarto re-uso. Similar comportamiento observamos en cuanto al rendimiento al producto deseado: 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona, estabilizándose a partir del segundo reuso en un valor aproximado de 55%. Sin lugar a dudas, lo más interesante de estos resultados es la capacidad del catalizador para mantener un elevado nivel de selectividad al producto deseado ($\geq 97\%$ mol) durante todo el ciclo de reusos, lo cual significa que prácticamente todo el producto formado corresponde a la deseada 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona. Esto también nos indica que la estructura macroporosa de la resina resulta estable y se conserva durante todo el ciclo de re-usos.

Finalmente, después de probar la estabilidad de la resina en un sistema discontinuo, hemos obtenido buenos resultados en pruebas preliminares realizadas disponiendo la resina Amberlyst® 15 en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo, alimentando una mezcla líquida de 2-metilfurano junto con el disolvente (etanol/agua, 85/15) y con flujo de nitrógeno hasta alcanzar presiones en el sistema similares a las utilizadas en el reactor discontinuo.

En estas condiciones de operación se obtuvieron los rendimientos esperados, estimando una productividad al producto deseado cercana a 5 g prod.g catal⁻¹h⁻¹.

Adicionalmente evaluamos la actividad de una serie de catalizadores sólidos ácidos disponibles comercialmente, tales como: resinas poliméricas tipo Nafion SAC 13 y Nafion NR 50, zirconia sulfatada (SO₄²⁻/ZrO₂) y alúmina sulfatada (SO₄²⁻/Al₂O₃). A pesar que las resinas tipo Nafion mostraron elevadas selectividades y buenos rendimientos al producto deseado (13 y 35%), estos no son comparables a los resultados alcanzados por Amberlyst® 15, para el caso de los catalizadores tipo óxido sulfatado a pesar de poseer un cierto nivel de acidez no fue encontrado rendimiento al producto deseado: 5,5-bis(5-metil-2-furil)-pentan-2-ona.

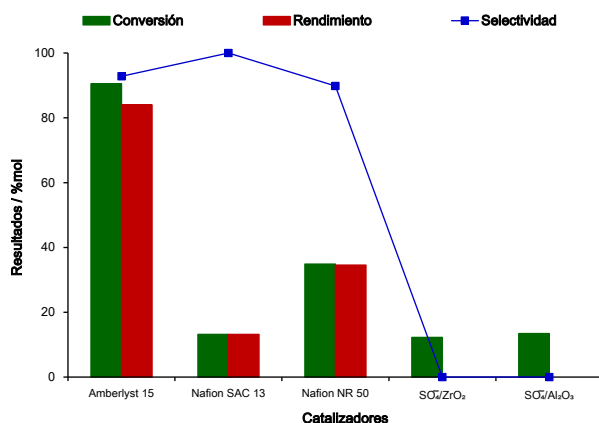


Figura 6.13 Comparación de los resultados obtenidos en la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por Amberlyst® 15 y otros catalizadores sólidos ácidos. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, catalizador: 0,06 g, etanol/agua (85/15): 0,65 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

En definitiva, se han estudiado diferentes parámetros de operación del proceso catalítico de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano, determinándose que la reacción puede llevarse a cabo con excelentes resultados en condiciones suaves de presión y temperatura, a tiempos cortos de reacción utilizando Amberlyst® 15 (10% en peso) como catalizador, con una mezcla de etanol/agua (85/15) como disolvente/reactivo. Con el desarrollo del proceso anterior hemos implementado dos de los lineamientos de la Química Sostenible al utilizar un catalizador sólido y un sistema de

disolvente benigno y que además puede ser obtenido de una fuente renovable como la biomasa de tipo ligno-celulósico.

6.3. ESTUDIO DE LA HIDRÓLISIS/CONDENSACIÓN DE 2- METILFURANO CATALIZADA POR SÓLIDOS ÁCIDOS TIPO ALUMINO-SILICATO (ZEOLITAS)

6.3.1. Efecto de la estructura de la zeolita

También ha sido investigado el uso de catalizadores heterogéneos tales como sólidos micro-porosos (i.e. zeolitas) en lugar de resinas poliméricas de intercambio iónico, este tipo de sólidos pueden ser sintetizados con una variedad de estructuras así como también con diferente forma de los canales y distintos tamaño de poro, la incorporación de aluminio durante la preparación proporciona un carácter ácido a los materiales; así, controlando la cantidad y posición de los átomos de aluminio en la estructura de la zeolita pueden crearse distintos tipos de sitios ácidos (i.e. Brønsted y Lewis) con distinta fortaleza. Además, las zeolitas presentan elevada área superficial, una adecuada accesibilidad a los sitios activos y muy buena estabilidad química y térmica.

Teniendo en cuenta que tanto la etapa de hidrólisis como la etapa de hidroxil-alquilación (condensación) son catalizadas por sitios ácidos tipo Brønsted, decidimos aprovechar las capacidades ácidas que presentan estos materiales y utilizarlos en la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano.

En primer lugar estudiamos cuatro diferentes zeolitas: H-USY, H-MOR, H-Beta y H-ZSM-5, estas zeolitas presentan diferentes estructuras y morfología en sus canales y distinta distribución de tamaños de poro, pero con una similar relación molar Si/Al (en el rango 10-20, ver Tabla 6.3) con lo cual podemos decir que presentan una acidez comparable. Las zeolitas fueron utilizadas en su forma protónica para favorecer la presencia de sitios ácidos tipo Brønsted los cuales son necesarios para llevar a cabo la hidrólisis/condensación del 2-metilfurano.

Tabla 6.3 Principales propiedades físico-químicas y texturales de las zeolitas utilizadas

Zeolita	Tipo de estructura (sistema de poros) ^a y dimensiones de canales (nm) ^b	Relac. Molar Si/Al ^c	Área superficial (m ² g ⁻¹) ^d	Vol. de microporo (cm ³ g ⁻¹) ^d	Tamaño de cristal (μm) ^e
H-USY	FAU (3D) 0,74 x 0,74	15	621	0,27	-----
H-MOR	MOR (1D) 0,65 x 0,70 [001] 0,26 x 0,71 [001]	10	445	0,19	-----
H-ZSM-5	MFI (3D) 0,53 x 0,56 [010] 0,51 x 0,55 [100]	15	362	0,16	-----
H-Beta (OH-)	BEA (3D) 0,76 x 0,63 [010] 0,55 x 0,55 [100]	20	496	0,23	0,20

a. Valores obtenidos de la base de datos de la asociación Internacional de Zeolitas (IZA), sistema de poros: 3D=tri-direccional y 1D=mono-direccional.

b. Dimensiones de los canales obtenidos de las referencias: ^{36,37}.

c. Valores calculados mediante análisis ICP.

d. Valores obtenidos mediante isotermas de adsorción de N₂, calculados por métodos BET y *t*-plot, respectivamente.

e. Valores determinados a partir de medidas SEM.

Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo en las condiciones óptimas de reacción ya desarrolladas para el uso de la resina Amberlyst® 15, a saber: 0,60 g de 2-MF, 0,65 g de la mezcla etanol/agua (85/15), 0,06 g de catalizador, temperatura de 100°C y presión de 10-12 bares de N₂, con agitación continua (800 rpm) durante 3 horas de reacción. Los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de estas zeolitas se detallan en la Tabla 6.4.

De los resultados obtenidos y teniendo en cuenta que el grupo de zeolitas ensayadas presentan prácticamente similar relación Si/Al, podemos comparar las zeolitas de canales tridimensionales encontrando que la conversión de 2-metilfurano parece ser función del tamaño de poro de la zeolita. Así, la zeolita de poro pequeño (H-ZSM-5) es la que muestra menores niveles de conversión (16,1%) y rendimiento a producto, mientras que la zeolita de poro grande (H-USY) presenta mayores valores de conversión (≈38%) y rendimiento a producto (≈30%).

Tabla 6.4 Resultados de la hidrólisis/condensación de 2-MF catalizada por distintos tipos de zeolitas.^a

Zeolita (Si/Al)	Conversión (%mol) ^b	Selectividad (%mol)		Rendimiento (%mol) ^c
		Conden. ^c	Otros ^d	
H-USY (15)	37,5	78,3	21,7	29,3
H-MOR (10)	22,2	81,3	18,7	18,1
H-BETA (20)	22,7	71,3	28,7	16,2
H-ZSM-5 (15)	16,1	85,9	14,1	13,8

a. Condiciones de reacción: 2-metilfurano (0,60 g), disolvente etanol/agua (85/15): 0,65 g, catalizador: 0,06 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

b. Porcentaje molar de conversión de 2-metilfurano.

c. Porcentaje molar de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona.

d. Oligómeros de masa molar mayor a 246 g mol⁻¹.

La zeolita H-Beta que presenta un tamaño de poro intermedio muestra una actividad catalítica moderada (22,7%), intermedia entre los niveles de actividad observado con las zeolitas H-USY y H-ZSM-5. Por otro lado, las zeolitas H-Beta y H-MOR presentan conversiones de 2-MF muy similares (22,7 y 22,2%, respectivamente). Sin embargo, a pesar de la semejanza entre los tamaños de poro de las zeolitas H-Beta y H-MOR, esta última presenta elevados valores de selectividad al producto de condensación, principalmente debido a la presencia de un sistema mono-dimensional de canales que sería responsable de una cierta selectividad de forma hacia la formación del producto deseado, aunque al mismo tiempo podría favorecer otras reacciones consecutivas lo cual finalmente produciría un mayor y rápido bloqueo de los poros durante el transcurso de la reacción.

De todas maneras, y a pesar de las diferencias en el tamaño de poro de las zeolitas aquí estudiadas, este factor parece no afectar significativamente la selectividad de la reacción al producto deseado. Con el objetivo de investigar más a fondo la actividad catalítica de estos materiales y de evaluar el rol de la morfología de sus canales y poros hemos estudiado la segunda etapa del proceso (hidroxi-alkilación) partiendo de un aldehído (i.e. pentanal) como sustituto del intermedio clave en nuestro proceso "4-oxo-pentanal" formado a partir de la hidrólisis de una molécula de 2-metilfurano (2-MF). Para este caso el producto final obtenido estará formado por la condensación de una molécula del aldehído con dos moléculas de 2-metilfurano: 1,1-bis(5-metil-2-

fulil)-pentano. En la Figura 6.14a y b se muestran los resultados obtenidos para distintas zeolitas (en su forma protónica) estudiadas en la condensación de 2-MF con pentanal (relación molar 2/1) bajo iguales condiciones de reacción a las establecidas para el proceso de hidrólisis/condensación de 2-MF. Producto 1: 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona y Producto 2: 1,1-bis(5-metil-2-furil)-pentano.

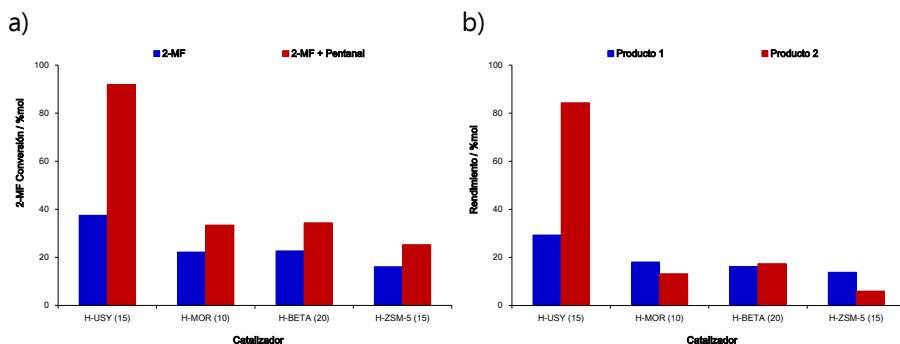


Figura 6.14 Resultados obtenidos en la hidrólisis/condensación de 2-MF y en la hidroxi-alquilación de 2-MF con pentanal en función del tipo de zeolita. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, etanol/agua (85/15): 0,65 g, catalizador: 0,06 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

Como puede observarse en la Figura 6.14a, a parte de la zeolita H-USY (15) que muestra un aumento significativo con respecto a la conversión de 2-MF, el resto de zeolitas alcanzan conversiones muy similares para ambas reacciones (hidrólisis/condensación vs hidroxi-alquilación), una tendencia muy similar observamos en la Figura 6.14b con respecto a los rendimientos a productos de interés, la zeolita con tamaños de poro más grande es la que alcanza un buen rendimiento en la reacción de hidroxi-alquilación, el resto de zeolitas sin importar el tamaño y morfología de los canales y poros alcanzan rendimiento similares a los de la reacción de hidrólisis/condensación, incluso la zeolita con poro pequeño (H-ZSM-5) muestra un rendimiento menor en el caso de la reacción de hidroxi-alquilación.

Todo lo anterior nos hace confirmar que como anteriormente hemos mencionado el tamaño de poro y forma de los canales no es un factor que afecte significativamente la selectividad a productos en este tipo de reacciones; pero, estos factores afectan significativamente el nivel de conversión —para el derivado furánico 2-MF— alcanzado y por ende el

rendimiento final a productos. La zeolita con poros más grandes presentó menos restricciones difusionales para el bloqueo de sus poros debido a la adsorción de intermedios y/o productos de reacción alcanzando un buen rendimiento en la reacción de hidroxilación, esto además nos indica que la acidez de las zeolitas viene bien para catalizar la segunda etapa del mecanismo, pero resulta limitada para llevar a cabo la etapa de hidrólisis —primera etapa del proceso hidrólisis/condensación— con la suficiente velocidad por lo que cinéticamente se ve superada por reacciones de polimerización que al final inciden en el bloqueo de sitios activos desactivando el catalizador.

6.3.2. Efecto de la relación molar Si/Al y el carácter hidrófobo de la zeolita H-Beta

Una de las evidencias más destacables de los ensayos realizados con materiales zeolíticos como catalizadores es que todas las zeolitas se desactivan, en mayor o menor medida, debido a la retención de intermedios y productos de la reacción, lo cual se ve reflejado en los datos de conversión y rendimiento a producto finalmente obtenidos. Más aún, podemos aseverar que la acidez de este grupo de zeolitas no es la adecuada, ya que además de catalizar las reacciones deseadas son capaces de llevar a cabo reacciones secundarias de polimerización del compuesto furánico. Además, hay que considerar que no sólo el número de sitios ácidos, sino también su fortaleza y fundamentalmente su naturaleza (Brønsted/Lewis) juegan un rol fundamental en el proceso reactivo, incluyendo también los pasos de adsorción preferencial de los reactivos y la desorción de los correspondientes intermedios y productos de reacción.

En este contexto, y teniendo en cuenta que la cantidad y fortaleza de los centros ácidos presentes en las zeolitas es función de la relación Si/Al, decidimos estudiar el efecto de la relación molar Si/Al en la zeolita H-Beta en la producción de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona a partir de 2-MF. Para ello se prepararon zeolitas H-Beta (sintetizadas mediante el procedimiento convencional o en medio OH⁻) a partir de geles de síntesis con relaciones Si/Al de 100, 200 y 400, que finalmente dieron como resultado materiales sólidos

del tipo H-Beta con relaciones Si/Al de 20, 49 y 76, respectivamente (ver Tabla 6.5, con datos de caracterización de las H-Beta).

Tabla 6.5 Principales propiedades físico-químicas y texturales de las zeolitas H-Beta sintetizadas en medio (OH) y medio (F).

Zeolita	Tipo de estructura (sistema de poros) ^a y dimensiones de canales (nm) ^b	Relac. Molar Si/Al ^c	Área superficial (m ² g ⁻¹) ^d	Vol. de microporo (cm ³ g ⁻¹) ^d	Tamaño de cristal (μm) ^e
H-Beta (OH-)	BEA (3D) 0,76 x 0,63 [010]	20	496	0,23	0,20
		49	480	0,22	0,15
		76	450	0,21	0,20
H-Beta (F-)	0,55 x 0,55 [100]	20	490	0,23	1,00
		100	470	0,22	1,00

- a. Valores obtenidos de la base de datos de la asociación Internacional de Zeolitas (IZA), sistema de poros: 3D=tri-direccional y 1D=mono-direccional.
 b. Dimensiones de los canales obtenidos de las referencias: ^{36,37}.
 c. Valores calculados mediante análisis ICP.
 d. Valores obtenidos mediante isotermas de adsorción de N₂, calculados por métodos BET y *t*-plot, respectivamente.
 e. Valores determinados a partir de medidas SEM.

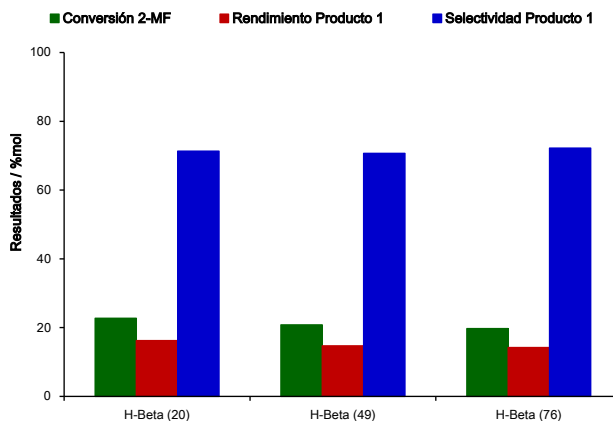


Figura 6.15 Resultados (conversión, selectividad y rendimiento al producto de condensación) obtenidos en la hidrólisis/condensación de 2-MF en función de la relación Si/Al de la zeolita Beta. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, etanol/agua (85/15): 0,65 g, catalizador: 0,06 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

Los resultados obtenidos en la evaluación catalítica de zeolitas H-Beta con contenidos distintos de Al (relaciones molares Si/Al=20, 49 y 76, respectivamente) se resumen en la Figura 6.15, en la cual representamos las

conversiones de 2-MF así como las selectividades y rendimientos al producto de condensación.

En términos generales con base en los resultados mostrados en la Figura 6.15 podemos concluir que la relación molar Si/Al de las distintas zeolitas no influye en gran medida en los resultados obtenidos para la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano, en el rango de relaciones Si/Al estudiadas los resultados muestran bajas conversiones y bajos rendimientos lo que nos vuelve a indicar que el principal problema que presentan este tipo de sólidos es la retención de materia orgánica durante la reacción, lo cual puede deberse a la naturaleza hidrofílica de la superficie de las zeolitas que provoca una fuerte adsorción de especies orgánicas.

En este sentido, una posibilidad de mejorar las conversiones y rendimientos de esta reacción sería controlando las propiedades superficiales hidrofílicas de la zeolita para intentar en la medida de lo posible minimizar la adsorción de materia que bloquea los sitios activos.

Es necesario puntualizar que la síntesis de zeolita Beta puede llevarse a cabo en diferentes medios (i.e. medio OH^- y medio F^-) y que de esta manera se obtienen dos materiales que difieren en sus propiedades superficiales de adsorción (hidrofobia/hidrofilia) y también en su estabilidad térmica. Así, mientras el material H-Beta preparado en medio OH^- , H-Beta(OH^-) posee una superficie con elevado carácter hidrófilo, la muestra preparada en medio fluoruro, H-Beta(F^-) presenta características marcadamente hidrófobas. Siguiendo esta idea, se estudió la actividad catalítica de zeolitas H-Beta, con dos contenidos distintos de Al (relaciones molares Si/Al \approx 20 y 100) sintetizadas en medio F^- , en la hidrólisis/condensación de 2-MF en fase líquida, comparando con los resultados obtenidos con sus análogas preparadas en medio OH^- . El objetivo principal del estudio es evaluar si la modificación de las propiedades de adsorción en la superficie de las zeolitas hacia un mayor carácter hidrófobo influye positivamente en el proceso reactivo, disminuyendo la retención de especies orgánicas en el interior de los poros y/o en la superficie del catalizador, para de esta manera aumentar la conversión del derivado furánico y a la vez incrementar el rendimiento al producto de condensación de nuestro interés.

Tabla 6.6 Resultados obtenidos en la hidrólisis/condensación de 2-MF catalizada por zeolitas H-Beta sintetizadas en medio OH⁻ y F⁻.^a

Relación Si/Al	Medio de síntesis	Conversión (%mol) ^b	Selectividad (%mol)		Rendimiento (%mol) ^c
			Conden. ^c	Otros ^d	
20	OH ⁻	22,7	71,3	28,7	16,2
20	F ⁻	43,3	72,5	27,5	31,4
≈80	OH ⁻	19,7	72,2	27,8	14,2
100	F ⁻	27,7	74,1	25,9	20,5

a. Condiciones de reacción: 2-metilfurano (0,60 g), disolvente etanol/agua (85/15): 0,65 g, catalizador: 0,06 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

b. Porcentaje molar de conversión de 2-metilfurano.

c. Porcentaje molar de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona.

d. Oligómeros de masa molar mayor a 246 g mol⁻¹.

De los resultados expuestos en la Tabla 6.6 puede deducirse que el medio de síntesis de la zeolita Beta ejerce una influencia en la actividad catalítica observada. Así, las zeolitas H-Beta(F⁻) presentan mayores conversiones y mayores rendimientos al producto de condensación que las muestras análogas H-Beta(OH⁻), siendo esta diferencia especialmente significativa para la zeolita H-Beta (relación Si/Al≈20) donde la conversión de 2-MF alcanzada con H-Beta(F⁻) es prácticamente el doble que la obtenida con la muestra preparada en medio OH⁻. También es importante señalar que el cambio en las propiedades de adsorción de la zeolita no influye de manera significativa en la selectividad al producto de condensación.

En definitiva, el aumento del carácter hidrófobo de la superficie del sólido de la zeolita H-Beta sintetizada en medio F⁻ resulta en mejores conversiones de 2-MF y rendimientos al producto de condensación, evitando hasta cierto punto la retención/adsorción de compuestos orgánicos en el catalizador.

Hasta este punto, hemos comprobado que las zeolitas son capaces de llevar a cabo la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano, pero debido principalmente a la naturaleza de sus centros ácidos son capaces además de catalizar otro tipo de reacciones colaterales como por ejemplo la polimerización del derivado furánico. Por otro lado, y debido a sus propiedades superficiales y estructurales, los materiales zeolíticos tienden a retener reactivos, intermedios y productos de reacción en el interior de sus

poros y cavidades, inhibiendo así la conversión de 2-metilfurano por bloqueo de los centros activos, lo que finalmente conduce a la desactivación del catalizador. La modificación de las propiedades de adsorción de la zeolita mediante el aumento del carácter hidrófobo parece favorecer esta reacción, especialmente en el caso de la zeolita H-Beta (Si/Al \approx 20), pero queda aún mucho por investigar para desarrollar un catalizador del tipo zeolita con las propiedades necesarias para llevar a cabo la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano.

6.4. ESTUDIO CINÉTICO PARA EL PROCESO DE HIDRÓLISIS/CONDENSACIÓN DE 2-METILFURANO CATALIZADA POR AMBERLYST® 15

En la primera parte de este capítulo hemos demostrado como el 2-metilfurano (2-MF) obtenido a partir de furfural (el cual puede obtenerse a su vez mediante la deshidratación de xilosa), puede transformarse en 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona mediante una reacción de hidrólisis/condensación en presencia de catalizadores sólidos ácidos como las resinas poliméricas de intercambio iónico (i.e. Amberlyst® 15). Este proceso heterogéneo en “*one pot*” presenta una gran ventaja frente a los procesos anteriormente descritos en literatura en los cuales se utilizan ácidos minerales (i.e. H₂SO₄) como catalizadores. También hemos mencionado que el producto de condensación resulta interesante debido a sus posibles aplicaciones industriales, ya que es un intermedio en procesos para la síntesis de fármacos, así como para la producción de mezclas o fracciones de hidrocarburos que pueden utilizarse como combustibles líquidos de automoción. Además, es necesario remarcar que en la bibliografía científica no se ha encontrado ningún estudio cinético para este tipo de procesos catalizados por resinas poliméricas de intercambio iónico.

Con todo ello, centramos la siguiente etapa de nuestro trabajo en el estudio cinético del proceso de hidrólisis/condensación del 2-metilfurano para proponer un mecanismo y un modelo a partir del cual se puedan determinar parámetros cinéticos y termodinámicos que gobiernan el proceso

de obtención de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona a partir de 2-metilfurano.

6.4.1. Propuesta de un mecanismo para la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por Amberlyst® 15

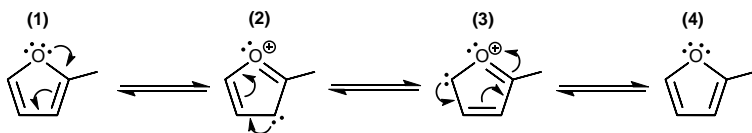
En reportes previos referidos al proceso de hidrólisis de derivados furánicos mediante catálisis ácida en sistema homogéneo se ha determinado que el proceso de apertura del anillo furánico debe proceder con una primera etapa *vía* la protonación del carbono C3 del anillo en lugar de la protonación del carbono C5, ya que según cálculos la protonación del carbono C3 requiere 19 kcal mol^{-1} de energía libre vs los 27 kcal mol^{-1} requeridos para la protonación del carbono C5 (medidas realizadas a 50°C)^{38,39}.

En este sentido y de una manera simplificada, nosotros proponemos un mecanismo considerando que en una primera etapa (Paso 1: adsorción del reactivo) se produce la adsorción de una molécula de 2-metilfurano —a través del carbono C3— sobre un sitio activo del catalizador (sitio ácido tipo Brønsted) desestabilizando la aromaticidad del anillo furánico. Seguidamente, esta molécula adsorbida reacciona con una molécula de agua que proviene de la fase líquida formando mediante una reacción de apertura del anillo el intermedio de reacción (Paso 2). Después, este intermedio adsorbido sobre el catalizador reacciona de manera consecutiva con dos moléculas de 2-metilfurano provenientes de la fase líquida —mediante reacciones de hidroxialquilación— formando así el producto de la reacción (Paso 3). En una última etapa, dicho producto de reacción se desorbe del catalizador dejando libre el sitio activo para volver a iniciar el ciclo catalítico (Paso 4: desorción del producto). Además de los cuatro pasos principales del proceso simplificado antes mencionados, existen distintas etapas reactivas que acompañan (preceden o suceden) a los pasos fundamentales de reacción.

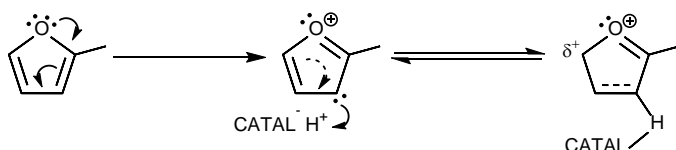
El detalle de cada una de las etapas involucradas en el mecanismo de reacción propuesto se presenta a continuación:

Mecanismo propuesto

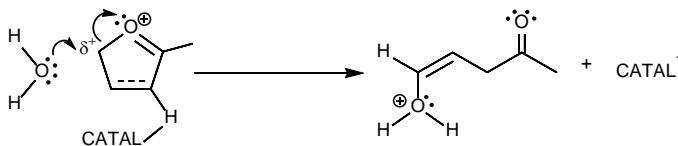
Estructuras resonantes del 2-metilfurano:



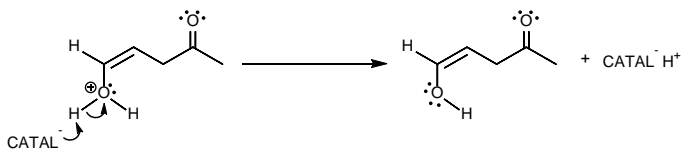
Adsorción del 2-metilfurano mediante el ataque de un par de electrones de la posición 3 del 2-metilfurano a un sitio ácido tipo Brønsted en el catalizador (protón de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$).



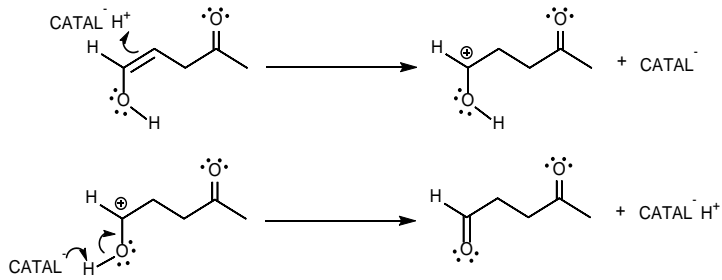
Ataque de una molécula de agua a la posición 5 del 2-metilfurano adsorbido sobre el catalizador, seguido de una posterior estabilización de la carga del átomo de oxígeno acompañada de la apertura del anillo furánico.



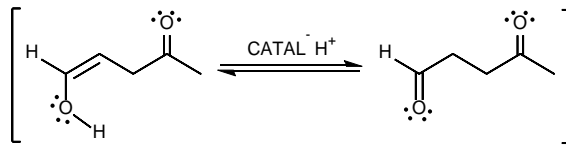
Sustracción de un protón por parte de un sitio nucleofílico del catalizador, con la posterior estabilización de la forma enólica del intermedio generado por apertura del anillo furánico.



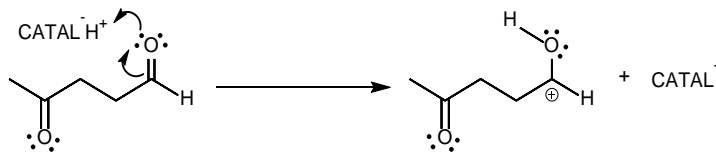
Establecimiento del equilibrio de estructuras enólicas del intermedio de reacción, mediante intercambio protónico con el catalizador.



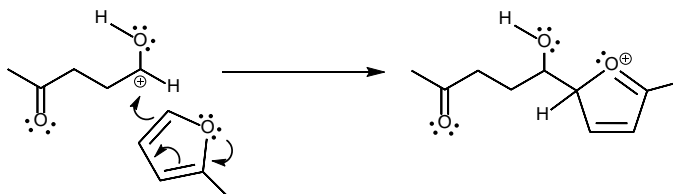
Estructuras en equilibrio:



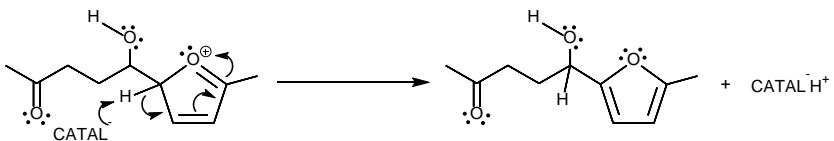
Ataque de un par de electrones del átomo de oxígeno del grupo carbonilo del aldehído a un sitio ácido tipo Brönsted en el catalizador, generando una deficiencia de carga en el átomo de carbono de dicho grupo carbonilo.



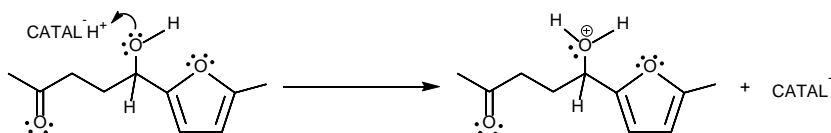
Adición de la primera molécula de 2-metilfurano mediante la posición 5 (sitio nucleófilo) al carbono del grupo carbonilo deficiente de carga (sitio electrófilo)



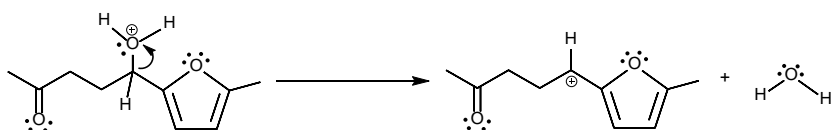
Sustracción de un protón por parte del catalizador (sitio nucleófilo) para estabilizar el anillo furánico mediante la recuperación de la resonancia.



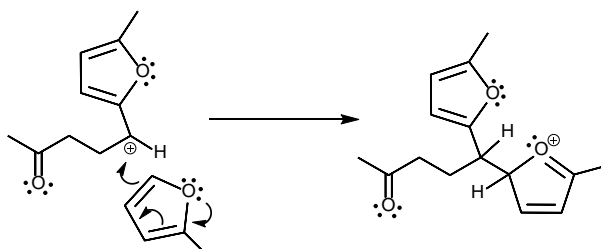
Protonación del grupo oxhidrilo mediante el ataque de un par de electrones del oxígeno a un sitio ácido tipo Brönsted en el catalizador (protonación del grupo oxhidrilo)



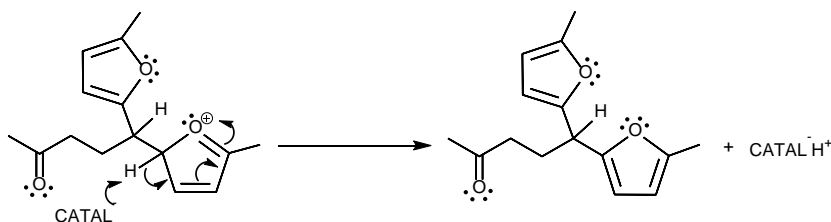
Estabilización de la carga del átomo de oxígeno mediante recuperación de un par de electrones de enlace con la consecuente liberación de una molécula de agua, y generación de un carbono deficiente de carga.



Adición de una segunda molécula de 2-metilfurano mediante el ataque de la posición 5 (sitio nucleófilo) al átomo de carbono deficiente de carga que actúa como un sitio electrófilo.



Sustracción de un protón por parte del catalizador (sitio nucleófilo) para estabilizar el anillo furánico mediante la recuperación de su resonancia, posterior desorción del producto final.



El mecanismo de reacción completo que aquí proponemos para la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano con Amberlyst® 15 como catalizador, se encuentra resumido y esquematizado en la Figura 6.16.

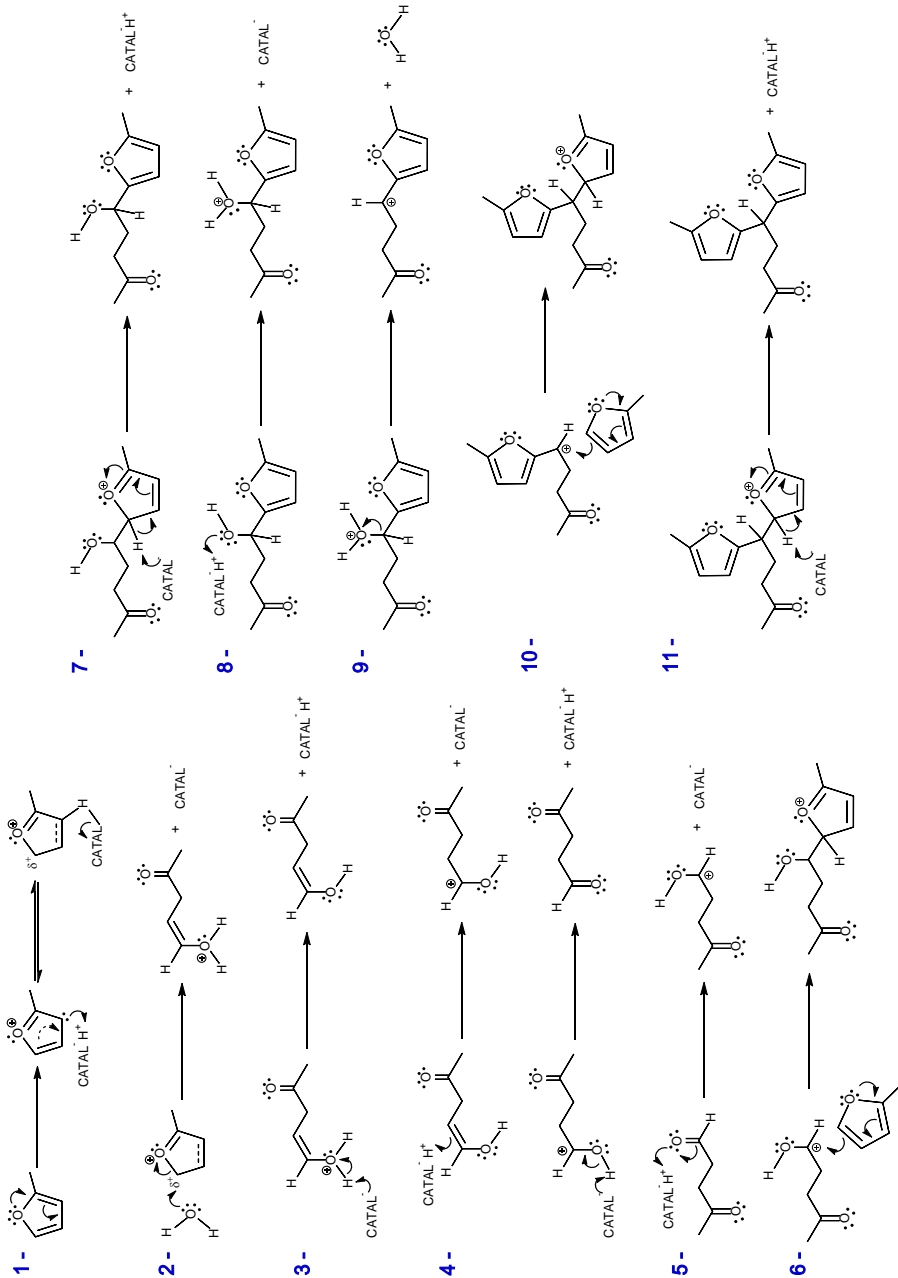


Figura 6.16 Esquema completo con el mecanismo de reacción propuesto para la hidrólisis/condensación de 2-MF catalizada por Amberlyst® 15.

6.4.2. Propuesta de un modelo cinético para hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por Amberlyst® 15

Se han propuesto algunos modelos cinéticos para diversas reacciones catalizadas por resinas poliméricas de intercambio iónico del tipo protónicas (i.e. Amberlyst® 15), entre ellas: reacciones de esterificación^{30,31,40}, reacciones de acetalización³², reacciones de eterificación³³ y reacciones de condensación de olefinas^{34,41}. En todos los casos, se han aplicado principalmente modelos cinéticos del tipo Langmuir-Hinshelwood o del tipo Eley-Rideal. Sin embargo, no encontramos referencias bibliográficas previas con propuestas de modelos cinéticos para procesos catalizados por resinas poliméricas de intercambio que involucren reacciones consecutivas del tipo de las que se estudian en el presente trabajo (i.e. hidrólisis y condensación). Por ello, nos planteamos el desarrollo de un modelo cinético para el proceso hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por Amberlyst® 15.

Antes de comenzar con la propuesta del modelo cinético para el proceso, se llevó a cabo un estudio preliminar evaluando la influencia de distintos parámetros en la cinética de la reacción, así como también en los resultados de conversión de 2-MF, selectividad y rendimiento al producto de condensación. De esta manera, se estudiaron los efectos de la transferencia de masa (para analizar si factores como la difusión externa o la difusión interna afectan el control cinético de la reacción), la cantidad de catalizador, la concentración inicial de reactivo y la cantidad de agua.

Estudio del efecto de la transferencia de masa (difusión externa)

Para estudiar este efecto realizamos una serie de experimentos a diferentes velocidades de agitación, manteniendo constantes el resto de parámetros de reacción, tales como: cantidad de 2-metilfurano: 0,60 g, cantidad de disolvente (EtOH/H₂O: 85/15 en peso): 0,65 g, cantidad de catalizador (Amberlyst® 15): 0,06 g), temperatura: 100°C, presión: 12 bares de N₂ y tiempo de reacción: 3 horas. Los resultados de dichos experimentos se presentan en la Figura 6.17a y b.

Como puede observarse en la Figura 6.17a, los resultados de conversión de 2-MF y selectividad y rendimiento al producto de condensación obtenido a distintas velocidades de agitación muestran muy poca diferencia entre ellos (5,0-8,0%), indicando que el factor de transferencia externa de masa no afecta de manera significativa los resultados de la reacción. Sin embargo, al observar la Figura 6.17b encontramos que las velocidades de agitación de 400 y 600 rpm muestran valores para las velocidades iniciales de reacción ($-r_{0,2\text{-MF}}$) similares, mientras que al aumentar la velocidad de agitación a 800 rpm observamos un ligero aumento en este parámetro de la reacción y finalmente, al aumentar aún más la velocidad de agitación hasta 1000 rpm, nos encontramos con un descenso del 20% aproximadamente en el valor de $-r_{0,2\text{-MF}}$. Este último descenso puede deberse al hecho que una velocidad de agitación demasiado elevada (i.e. >800 rpm) entorpece los fenómenos de difusión externa. En definitiva, basándonos en los resultados anteriores, seleccionamos la velocidad de agitación de 800 rpm como el valor estándar de agitación a la cual los fenómenos de difusión externa no afectan los resultados cinéticos de la reacción.

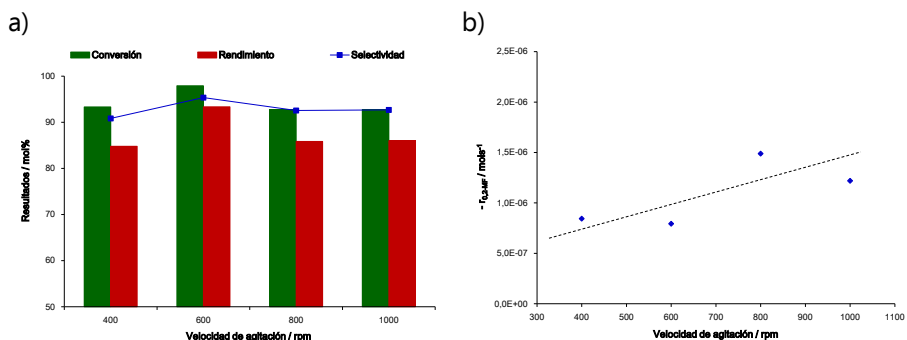


Figura 6.17 Resultados de conversión de 2-MF, selectividad y rendimiento al producto de condensación, además de las velocidades iniciales de reacción en función de la velocidad de agitación. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, etanol/agua (85/15): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

Estudio del efecto de la transferencia de masa (difusión interna)

Para nuestro catalizador (Amberlyst® 15), la influencia de este factor fue evaluada mediante la aplicación del criterio de Weisz-Prater ($\eta\phi^2 \ll 1$)^{42,43} definido en la Ecuación 6.1 para cada uno de los experimentos realizados en

donde se varió el tamaño de partícula del catalizador entre 0,4 y >0,8 mm (Tabla 6.7).

$$\varphi = r_0^2 * K_{kin} / 9 * D_e \quad (\text{Ec. 6.1})$$

Dónde: r_0 y D_e se refieren al radio de la partícula de catalizador y al coeficiente de difusión efectiva, respectivamente, K_{kin} es la constante de velocidad de la reacción y φ es el módulo de Thiele. El coeficiente de difusión efectiva es definido según la siguiente ecuación:

$$D_e = \varepsilon * D_{A,B} / \tau \quad (\text{Ec. 6.2})$$

Dónde: $D_{A,B}$ es el coeficiente de difusión en la fase líquida, τ es la tortuosidad y ε es la porosidad de la partícula de catalizador. Para la mayoría de catalizadores tipo resinas poliméricas los valores del cociente ε/τ varían entre 0,12 y 0,50. En este estudio se utilizó un valor de 0,36 para la porosidad y un valor de 1,30 para la tortuosidad de la partícula, según reportan Yu W., *et al.*⁴⁴. El coeficiente de difusión en la fase líquida (2-metilfurano en etanol) fue calculado por medio de la ecuación de Wilke-Chang, según se define en la Ecuación 3:

$$\frac{D_{A,B} * \mu}{T} = \frac{7,4 * 10^{-8} * (\varnothing_B M_B)^{1/2}}{V_A^{0,6}} \quad (\text{Ec. 6.3})$$

Dónde: $D_{A,B}$ es el coeficiente de difusión del soluto en el disolvente, μ es la viscosidad del disolvente, T es la temperatura del sistema, \varnothing_B es el factor de asociación del disolvente, M_B es la masa molar del disolvente y V_A es el volumen molar del soluto.

Tabla 6.7 Resultados de la evaluación del factor de transferencia interna de masa utilizando el criterio de Weisz-Prater para la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano.

Nº Exp.	r_0/cm	D_A	$D_e/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	K_{kin}/s^{-1}	φ	η	$\eta\varphi^2$
1	0,025	$4,76 * 10^{-05}$	$1,32 * 10^{-05}$	$2,41 * 10^{-04}$	$1,27 * 10^{-03}$	1,0	$1,61 * 10^{-06}$
2	0,035	$4,76 * 10^{-05}$	$1,32 * 10^{-05}$	$2,47 * 10^{-04}$	$2,55 * 10^{-03}$	1,0	$6,49 * 10^{-06}$
3	0,045	$4,76 * 10^{-05}$	$1,32 * 10^{-05}$	$2,46 * 10^{-04}$	$4,19 * 10^{-03}$	1,0	$1,76 * 10^{-05}$

Dónde: r_0 : radio de la partícula de catalizador, D_A : coeficiente de difusión de 2-MF en etanol, D_e : coeficiente de difusión efectiva, K_{kin} : constante de velocidad de la reacción, φ : módulo de Thiele, η : factor de efectividad.

Al observar los resultados obtenidos para los diferentes experimentos en los que se modificó el tamaño de partícula del catalizador, encontramos que los valores de $\eta\phi^2$ son mucho menores que la unidad, cumpliendo así con el criterio de Wiesz-Prater^{42,43}. Por lo tanto podemos concluir que no existen limitaciones de difusión interna en el rango de tamaño de partícula estudiado.

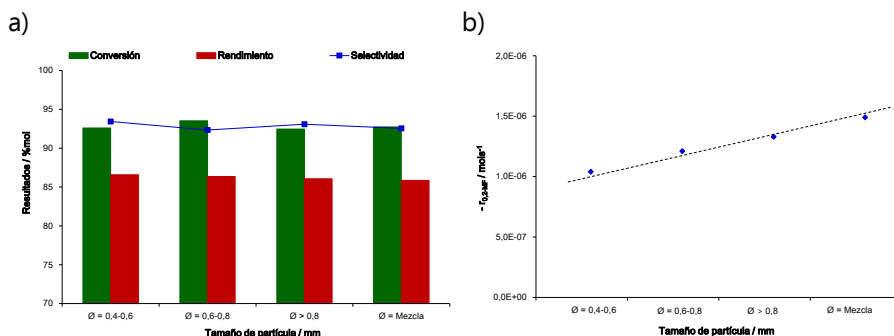


Figura 6.18 Resultados de conversión de 2-MF, selectividad y rendimiento al producto de condensación, además de las velocidades iniciales de reacción en función del tamaño de partícula. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, etanol/agua (85/15): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N_2 , tiempo de reacción: 3 horas.

Además de la evaluación de los resultados mediante el criterio de Weisz-Prater ($\eta\phi^2 \ll 1$), podemos observar en la Figura 6.18a que la variación en el tamaño de partícula no afecta significativamente los resultados obtenidos para la reacción en lo que se refiere a conversión de 2-MF y selectividad y rendimiento al producto de condensación; mientras que en la Figura 6.18b observamos un ligero aumento en la velocidad inicial al aumentar el tamaño de partícula, lo cual puede deberse a la existencia de una mayor cantidad de poros en la partícula facilitando así la difusión interna de reactivos y productos. En este sentido, el ensayo llevado a cabo con el catalizador directamente del frasco del proveedor ($\phi =$ mezcla de diferentes tamaños de partículas) muestra el valor más alto para la velocidad inicial de la reacción, posiblemente debido a que la distribución del tamaño de partícula del catalizador comercial está centrada en tamaños de partícula mayores a 0,8 mm.

Con base en estos resultados decidimos trabajar con el catalizador directamente como se obtiene del frasco del proveedor sin seleccionar un tamaño de partícula específico, pues hemos concluido que en nuestras condiciones de trabajo los parámetros cinéticos de la reacción no están siendo afectados significativamente por fenómenos de difusión interna.

Después de haber descartado que en nuestras condiciones de trabajo tanto los fenómenos de transferencia de masa (i.e. difusión externa como los fenómenos de difusión interna) no controlan la cinética del proceso, procedimos a evaluar el efecto de la variación de la cantidad de reactivos (2-metilfurano y agua) y la cantidad de catalizador sobre la velocidad del proceso de hidrólisis/condensación del 2-metilfurano catalizada por Amberlyst® 15. En este sentido, consideramos una ecuación cinética experimental simplificada, como sigue:

$$-r_{rxn} = k' * [\text{catalizador}]^{\alpha} [\text{agua}]^{\beta} [2 - \text{metilfurano}]^{\gamma} \quad (\text{Ec. 6.4})$$

Dónde: r_{rxn} : velocidad global de la reacción, k' : constante cinética del proceso, [catalizador]: concentración de catalizador, [agua]: concentración de agua, [2-metilfurano]: moles de 2-metilfurano y (α, β, γ) : ordenes de velocidad específicos para cada componente. Además, para nuestras condiciones de reacción el etanol se encuentra en gran cantidad comparado con el resto de reactivos por lo que podemos asumir que no interviene en la cinética de la reacción y su concentración no varía a lo largo del proceso, dado que no participa en reacciones colaterales.

Estudio del efecto de la cantidad de catalizador

En esta etapa se estudiaron cinco diferentes cantidades de catalizador, disponiendo la resina al 5, 10, 15, 20 y 25% en peso con respecto a la masa de 2-metilfurano en el medio y manteniendo constantes el resto de parámetros de la reacción previamente optimizados, tales como: cantidad de 2-MF: 0,60 g, cantidad de disolvente (EtOH/H₂O: 85/15): 0,65 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares de N₂, tiempo de reacción: 3 horas y velocidad de agitación: 800 rpm.

Como puede observarse en la Figura 6.19a, la conversión de 2-metilfurano está relacionada de manera directamente proporcional con el aumento de la cantidad de catalizador (mayor cantidad de sitios activos), pero a su vez este aumento de la cantidad de catalizador produce una caída en la selectividad al producto de condensación debido a que se favorecen reacciones colaterales que generan productos secundarios, disminuyendo así el rendimiento al producto deseado. La cantidad de catalizador que muestra un mejor balance entre conversión y selectividad es la que corresponde a un 10% en peso, tal y como se había ya establecido previamente en la Sección 6.2.4 de este mismo capítulo (Figura 6.10).

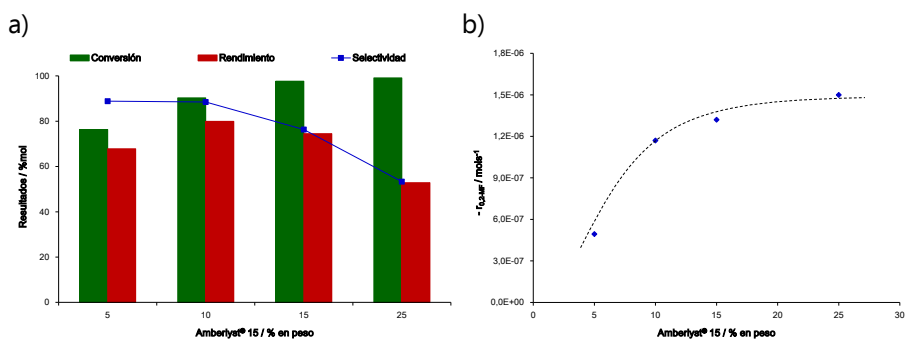


Figura 6.19 Resultados de conversión de 2-MF, selectividad y rendimiento al producto de condensación, además de las velocidades iniciales de reacción en función de la cantidad de catalizador. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, etanol/agua (85/15): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N_2 , tiempo de reacción: 3 horas.

En la Figura 6.19b podemos observar como la velocidad inicial de la reacción depende de la cantidad de catalizador —de manera similar a la conversión de 2-metilfurano—, pero en este caso podemos observar que la velocidad inicial de la reacción alcanza un valor que a partir del 10% en peso (en realidad entre el 10 y el 15%) de catalizador se mantiene aproximadamente constante, por lo que podemos concluir que a partir de este valor el efecto de la cantidad de catalizador sobre los parámetros cinéticos es poco significativo, lo cual nos permitirá más adelante establecer una consideración para reducir la expresión de la velocidad de reacción.

Estudio del efecto de la cantidad agua en el sistema (relación agua/etanol)

Teniendo en cuenta que este proceso involucra reacciones consecutivas entre las cuales encontramos una primera reacción de hidrólisis vía apertura del anillo furánico (Ver Figura 6.16), resulta necesario estudiar el efecto de la cantidad de agua presente en el sistema reactivo, en este caso expresada como el porcentaje en peso de agua respecto a etanol en la mezcla utilizada como disolvente. De los experimentos realizados encontramos que mientras los niveles de conversión de 2-metilfurano son muy similares en todo el rango de concentraciones de agua estudiado, los mejores rendimientos al producto de condensación se obtienen partir de un porcentaje de agua en etanol del 15% en peso (Figura 6.20a), datos coincidentes con los antes mencionados en la Sección 6.2.2 de este capítulo (Figura 6.8).

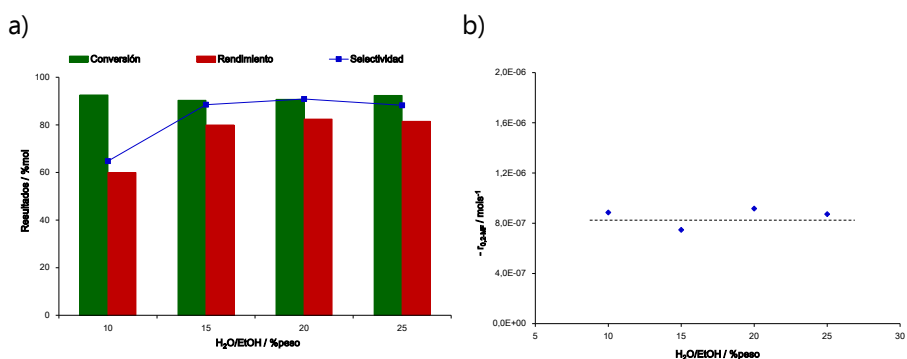


Figura 6.20 Resultados de conversión de 2-MF, selectividad y rendimiento al producto de condensación, además de las velocidades iniciales de reacción en función de la cantidad de agua en el sistema de reacción. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, etanol/agua: 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

Al comparar los datos cinéticos ($-r_{0,2-MF}$) observamos que en el rango de porcentajes de agua estudiado los valores para la velocidad inicial de la reacción se mantienen prácticamente constantes (Figura 6.20b). Dicho comportamiento puede deberse al hecho que según el mecanismo propuesto existe el consumo de un mol de agua en la etapa de hidrólisis, mientras que en la etapa posterior de condensación se elimina un mol de agua, con lo que el balance total de agua para la reacción resulta ser cero. Teniendo en cuenta los rendimientos obtenidos al producto de condensación, los datos cinéticos

y considerando que en nuestras condiciones de reacción las esferas de resina resultan poco estables a concentraciones de agua superiores al 20% en peso, elegimos como cantidad óptima de agua un 15% en peso respecto al etanol, cuya concentración en el medio puede considerarse como constante durante todo el proceso, otra consideración a tener en cuenta para la propuesta del modelo cinético.

Estudio del efecto de la concentración inicial de 2-metilfurano

Se realizaron experimentos catalíticos con distintas cantidades iniciales de 2-MF en el medio de reacción. Como puede observarse en la Figura 6.21a, los resultados de conversión obtenidos no dependen de la concentración inicial de 2-metilfurano para el rango de concentraciones estudiadas, ya que los cuatro ensayos mostraron similares valores de conversión, mientras que los valores de selectividad y rendimiento al producto deseado muestran sólo un ligero aumento con el incremento en la concentración inicial de 2-MF. En cuanto a las velocidades iniciales, éstas si resultaron dependientes de la concentración inicial de 2-metilfurano (Figura 6.21b), mostrando un aumento significativo con el aumento de este parámetro. Esto puede deberse a que una mayor cantidad de moléculas de 2-metilfurano desde el inicio de la reacción favorecen la primera etapa del mecanismo de reacción (reacción de hidrólisis), por lo que la relación directamente proporcional observada entre la cantidad de 2-metilfurano y la velocidad inicial de la reacción nos hace inferir una posible cinética de primer orden de velocidad para este proceso.

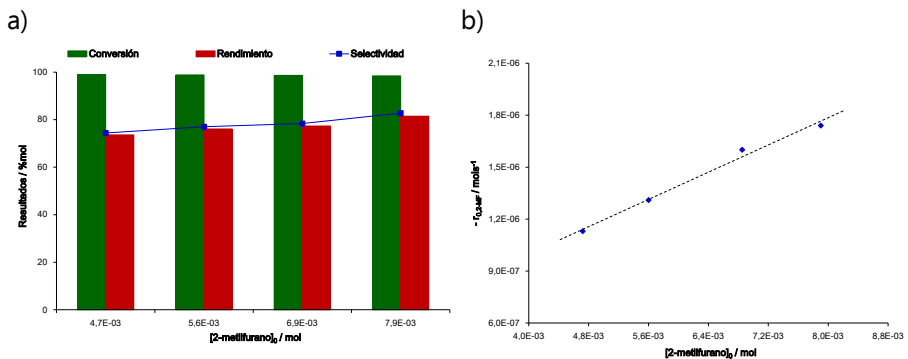
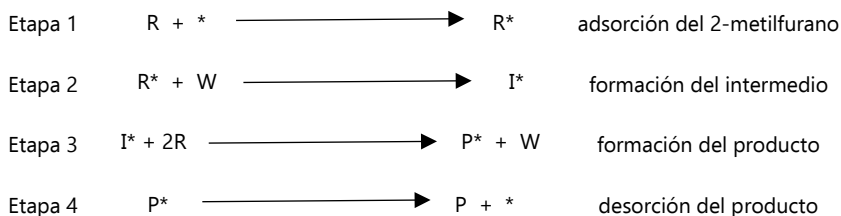


Figura 6.21 Resultados de conversión de 2-MF, selectividad y rendimiento al producto de condensación, además de las velocidades iniciales de reacción en función de la cantidad inicial de 2-metilfurano. Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,40-0,70 g, etanol/agua (85/15): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo de reacción: 3 horas.

Modelos cinéticos propuestos

Después de haber estudiado el efecto de distintos parámetros en la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano, entre ellos: tamaño de partícula, velocidad de agitación, cantidad de reactivos (i.e. 2-MF y agua) y cantidad de catalizador, procedimos a desarrollar una propuesta de modelos cinéticos para el proceso. Por lo tanto, basándonos en el mecanismo antes mencionado —mecanismo de tipo Eley-Rideal— consideramos cuatro pasos o etapas como las principales o fundamentales en este proceso: 1) adsorción de una molécula de 2-metilfurano, 2) formación del intermedio de reacción, 3) formación del producto de reacción y 4) desorción del producto de reacción.



Dónde: R=2-metilfurano en la fase líquida, *=sitio activo del catalizador, R*=2-metilfurano adsorbido sobre el catalizador, W=agua en la fase líquida, I*=intermedio adsorbido sobre el catalizador, P*=producto adsorbido sobre el catalizador y P=producto en la fase líquida.

Con estas premisas, y teniendo en cuenta los cuatro principales pasos o etapas de reacción, se plantean las siguientes ecuaciones cinéticas para el proceso:

Ecuaciones de velocidad

$$r_1 = k_1[R][*] - k_{-1}[R^*]$$

$$r_2 = k_2[R^*][W] - k_{-2}[I^*]$$

$$r_3 = k_3[I^*][R]^2 - k_{-3}[P^*][W]$$

$$r_4 = k_4[P^*] - k_{-4}[P][*]$$

En el equilibrio

$$K_1 = k_1/k_{-1} = [R^*]/[R][*]$$

$$K_2 = k_2/k_{-2} = [I^*]/[R^*][W]$$

$$K_3 = k_3/k_{-3} = [P^*][W]/[I^*][R]^2$$

$$K_4 = k_4/k_{-4} = [P][*]/[P^*]$$

Dónde: [R]=moles de 2-metilfurano en la fase líquida, [R*]=moles de 2-metilfurano adsorbido sobre el catalizador, [W]=moles de agua en la fase líquida, [I*]=moles de intermedio adsorbido sobre el catalizador, [P*]=moles de producto adsorbido sobre el catalizador y [P]=moles de producto en la fase líquida.

Considerando que en nuestras condiciones de reacción, tanto las etapas de adsorción de reactivos como de desorción del producto no controlan la cinética del proceso, desarrollamos dos modelos cinéticos tomando a consideración dos diferentes etapas como las posibles limitantes de la velocidad de reacción (i.e. Etapa 2 o Etapa 3). A continuación presentamos el desarrollo detallado de cada uno de los modelos cinéticos.

Propuesta de Modelo Cinético 1:

Considerando la Etapa 2: formación del intermedio, como la etapa determinante de la velocidad de reacción

$$r_2 = k_2[R^*][W] - k_{-2}[I^*] \quad (A)$$

$$[R^*] = K_1[R][^*]$$

$$[I^*] = [P^*][W]/K_3[R]^2$$

$$[P^*] = [P][^*]/K_4$$

Reordenando la ecuación (A)

$$r_2 = k_2([R^*][W] - [I^*]/K_2) \quad (B)$$

Balance total de sitios activos:

$$[^*]_0 = [^*] + [R^*] + [I^*] + [P^*]$$

$$[^*] = [^*]_0 / (1 + K_1[R] + [P][W]/K_3K_4[R]^2 + [P]/K_4) \quad (C)$$

Sustituyendo $[R^*]$, $[I^*]$ y $[P^*]$ en la ecuación (B)

$$r_2 = k_2 K_1 [^*]_0 ([R][W] - [P][W]/K_{eq}[R]^2) / (1 + K_1[R] + [P][W]/K_3K_4[R]^2 + [P]/K_4),$$

reordenando:

$$r_{rxn} = K_{kin} * \frac{[R][W] - \frac{[P][W]}{K_{eq}[R]^2}}{1 + K_1[R] + \frac{[P][W]}{K_3K_4[R]^2} + \frac{[P]}{K_4}} \quad (Ec. 6.5)$$

Dónde: $K_{kin} = k_2 K_1 [^*]_0$, $K_{eq} = K_1 K_2 K_3 K_4$, $K_1 = k_1/k_{-1}$, $K_3 = k_3/k_{-3}$ and $K_4 = k_4/k_{-4}$

Propuesta de Modelo Cinético 2:

Considerando la reacción 3: formación del producto, como la etapa determinante de la velocidad de reacción.

$$r_3 = k_3[I^*][R]^2 - k_{-3}[P^*][W] \quad (A)$$

$$[I^*] = K_2[R^*][W]$$

$$[R^*] = K_1[R][^*]$$

$$[P^*] = [P][^*]/K_4$$

Reordenando la ecuación (A)

$$r_3 = k_3([I^*][R]^2 - [P^*][W]/K_3) \quad (B)$$

Balance total de sitios activos:

$$[*]_0 = [*] + [R^*] + [I^*] + [P^*]$$

$$[*] = [*]_0 / (1 + K_1[R] + K_1K_2[R][W] + [P]/K_4) \quad (C)$$

Sustituyendo [I*], [P*] y [*] en la ecuación (B)

$$r_3 = k_3K_1K_2[*]_0([R]^3[W] - [P][W]/K_{eq}) / (1 + K_1[R] + K_1K_2[R][W] + [P]/K_4),$$

reordenando:

$$r_{rxn} = K_{kin} * \frac{[R]^3[W] - \frac{[P][W]}{K_{eq}}}{1 + K_1[R] + K_1K_2[R][W] + \frac{[P]}{K_4}} \quad (Ec. 6.6)$$

Dónde: $K_{kin} = k_3K_1K_2[*]_0$, $K_{eq} = K_1K_2K_3K_4$, $K_1 = k_1/k_{-1}$, $K_2 = k_2/k_{-2}$ y $K_4 = k_4/k_{-4}$

Hasta este punto hemos deducido y propuesto dos modelos cinéticos, a partir de los cuales hemos obtenido dos expresiones para la velocidad de reacción: Ecuación 6.5 y Ecuación 6.6, respectivamente. Observando ambas ecuaciones, resulta evidente que la diferencia más significativa entre ambos modelos cinéticos resulta ser el orden cinético para el 2-metilfurano, que es de orden uno en el primer modelo (Ecuación 6.5) y orden tres en el segundo modelo (Ecuación 6.6).

Apoyándonos en los resultados presentados en apartados anteriores, referidos principalmente al efecto de la variación en la cantidad de catalizador y en las concentraciones de reactivos (i.e. 2-MF y agua) sobre los parámetros cinéticos del proceso, podemos deducir una relación directamente proporcional entre la velocidad inicial de la reacción y la concentración inicial del 2-metilfurano para una cantidad de catalizador y de agua constantes. Este comportamiento suele ser típico de procesos cinéticos de primer orden o de "pseudo-primer orden" en nuestro caso, indicándonos que el modelo cinético propuesto de tercer orden (Ecuación 6.6) resulta poco probable que se ajuste a nuestro proceso de hidrólisis/condensación, por lo que a continuación aplicaremos los resultados experimentales a la ecuación cinética deducida en el primer modelo propuesto (Ecuación 6.5), para así valorar el grado de ajuste que éstos presentan con este modelo cinético.

$$r_{rxn} = K_{kin} * \frac{[R][W] - \frac{[P][W]}{K_{eq} \cdot [R]^2}}{1 + K_1[R] + \frac{[P][W]}{K_3 K_4 [R]^2} + \frac{[P]}{K_4}}$$

Antes de proceder a aplicar los resultados experimentales a la ecuación cinética (Ecuación 6.5), que es relativamente compleja, realizaremos algunas asunciones lógicas con el objeto de simplificar la ecuación y así poder comprender y evaluar de manera adecuada los resultados obtenidos. En este sentido, para tiempos iniciales de reacción la concentración de reactivos es mucho mayor que la concentración de los productos —[R] >> [P]— y considerando que la concentración de agua se mantiene constante durante el proceso (Ver mecanismo propuesto Figura 6.16), la ecuación anterior puede modificarse de la siguiente manera:

$$-r_{0,2MF} = K_{kin} * \frac{[R]_0}{1 + K_1[R]_0} \tag{Ec. 6.7}$$

Dónde: $K_{kin}=k_2 K_7 [^*]_0 [H_2O]_0$ =constante cinética del proceso, $K_7=k_1/k_{-1}$ =constante de adsorción del 2-metilfurano, $[^*]_0$ =cantidad de catalizador y $[R]_0$ =moles iniciales de 2-metilfurano.

Reordenando la ecuación anterior, obtenemos:

$$-\frac{1}{r_{0,2MF}} = \frac{1}{K_{kin}[R]_0} + \frac{K_1}{K_{kin}} \tag{Ec. 6.8}$$

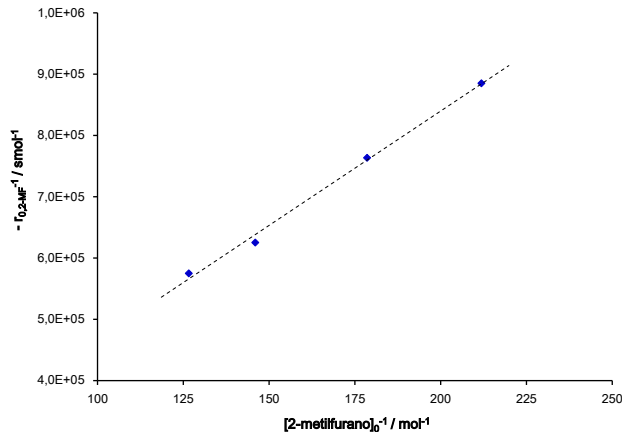


Figura 6.22 Representación de la inversa de las velocidades iniciales vs la inversa de las concentraciones iniciales de 2-metilfurano (-1/r_{0,2-MF} vs 1/[2-MF]₀). Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,4-0,7 g, EtOH/H₂O (85/15): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, temperatura: 100°C y tiempo: 3 horas.

De este modo, a partir de una gráfica de la inversa de la velocidad inicial vs la inversa de los moles iniciales de 2-metilfurano, podemos obtener la constante cinética del proceso (K_{kin}), la constante de adsorción del 2-metilfurano (K_1) y la constante cinética para la reacción de hidrólisis (k_2).

Como podemos observar en la gráfica anterior (Figura 6.22), los datos experimentales muestran un buen nivel de correlación entre las velocidades iniciales de la reacción y las concentraciones iniciales de 2-metilfurano, cuando el proceso se lleva a cabo a 100°C. En la Tabla 6.8 presentamos los valores obtenidos para cada una de las constantes a partir de los datos correlacionados en la gráfica anterior.

Tabla 6.8 Valores de las diferentes constantes del proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizador por Amberlyst® 15.

T/K	K_{kin}/s^{-1}	K_1/mol^{-1}	k_2/mol^{-2}
373,15	$2,68 \times 10^{-04}$	25,06	6,51

Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, EtOH/H₂O (85/15): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, temperatura: 100 °C y tiempo: 3 horas.

Teniendo en cuenta el valor determinado para K_1 y para bajas concentraciones iniciales de 2-metilfurano, podemos considerar que el valor del producto $K_1[R]_0$ será pequeño; por lo tanto, el valor en el denominador de la Ecuación 6.8 será próximo a la unidad. Entonces, podemos de manera aproximada, obtener la Ecuación 6.9, así:

$$-r_{0,2MF} = K_{app} * [R]_0 \quad \text{(Ec. 6.9)}$$

Aplicando el método de ecuaciones diferenciales a la Ecuación 6.9, tenemos:

$$\begin{aligned} -r_{0,2MF} &= \frac{d[R]_0}{dt} = K_{app} * [R]_0 \\ \frac{d[R]_0}{[R]_0} &= K_{app} * dt \\ \int_0^t \frac{d[R]_0}{[R]_0} &= \int_0^t K_{app} dt \\ -(\ln[R]_t - \ln[R]_0) &= K_{app} * (t - 0) \\ -\ln[R]_t + \ln[R]_0 &= K_{app} * t \end{aligned}$$

$$-\ln[R]_t = K_{kin} * t + \ln[R]_0$$

$$\ln \frac{1}{[R]_t} = K_{app} * t + \ln[R]_0 \quad \text{ó} \quad \ln \frac{[R]_0}{[R]_t} = K_{app} * t \quad (\text{Ec. 6.10})$$

Dónde: $[R]_t$ =moles de 2-metilfurano, $K_{app} \cong K_{kin}=k_2K_1[*]_0[H_2O]_0$ =constante cinética aparente del proceso, t =tiempo de reacción, $[*]_0$ =cantidad de catalizador y $[R]_0$ =moles iniciales de 2-metilfurano.

La Ecuación 6.10 es la representación más simple del modelo cinético para el proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizado por Amberlyst® 15, por lo que tomando como base esta ecuación podemos de una manera sencilla y rápida comprobar el grado de ajuste que presentan los datos experimentales con un modelo cinético de "pseudo-primer orden". Para ello, evaluamos la correlación de los datos experimentales mediante una gráfica del $\ln 1/[R]_t$ vs el tiempo de reacción (t).

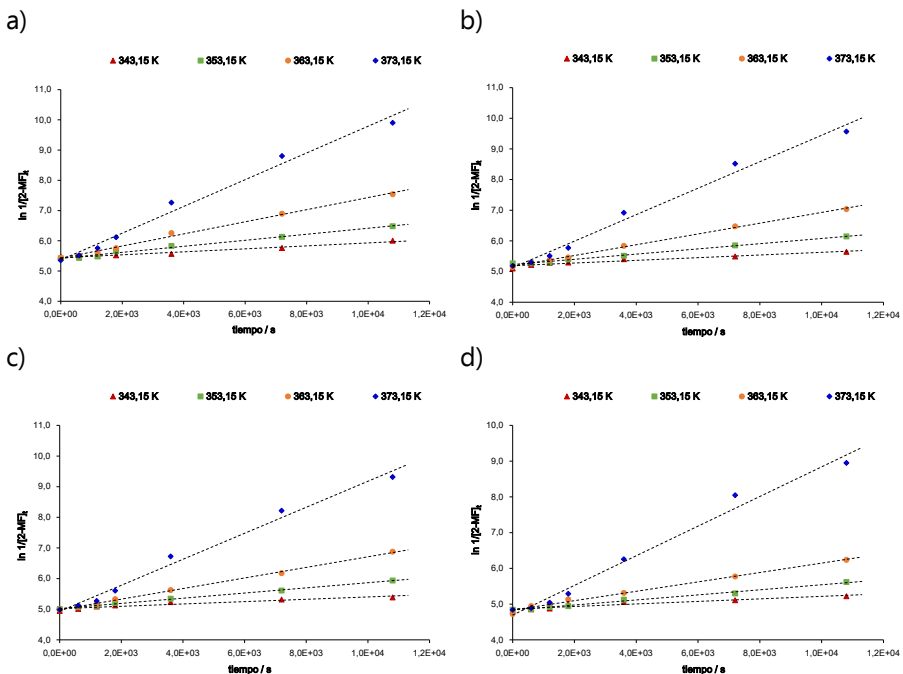


Figura 6.23 Correlación de los datos experimentales para el proceso de hidrólisis-condensación de 2-metilfurano con un modelo cinético de pseudo-primer orden ($\ln 1/[R]_t$ vs t). Condiciones de reacción: 2-metilfurano: 0,60 g, $H_2O/EtOH$ (15/85): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, temperatura: 70,80, 90 y 100 °C y tiempo: 3 horas.

En las Figura 6.23a-d se representan los datos correspondientes para una serie de experimentos realizados para cuatro diferentes concentraciones iniciales de 2-metilfurano (valores teóricos): $4,87 \times 10^{-03}$, $6,09 \times 10^{-03}$, $7,31 \times 10^{-03}$ y $8,53 \times 10^{-03}$ (en moles) y para cuatro diferentes temperaturas de reacción, entre: 343,15 y 373,15 K, respectivamente.

En la siguiente tabla se presenta un resumen de las constantes cinéticas aparentes para cada una de las combinaciones de la serie de experimentos donde modificamos la concentración inicial de 2-metilfurano y la temperatura de reacción.

Tabla 6.9 Valores de las constantes cinéticas aparentes para el proceso de hidrólisis-condensación de 2-metilfurano a diferentes concentraciones iniciales de 2-metilfurano y diferentes temperaturas de reacción.

Temperatura (K)	^a $K_{app} \times 10^{05}$ (s ⁻¹)	^b $K_{app} \times 10^{05}$ (s ⁻¹)	^c $K_{app} \times 10^{05}$ (s ⁻¹)	^d $K_{app} \times 10^{05}$ (s ⁻¹)
343,15	4,90	4,37	3,81	3,54
353,15	9,97	8,48	8,44	7,09
363,15	20,0	17,6	17,3	13,1
373,15	44,2	43,2	42,4	41,4

[2-MF]₀ = a) $4,87 \times 10^{-03}$, b) $6,09 \times 10^{-03}$, c) $7,31 \times 10^{-03}$ y d) $8,53 \times 10^{-03}$

Los valores aquí obtenidos serán de utilidad en un apartado posterior, en el cual se estudia el efecto de la temperatura sobre los resultados y parámetros cinéticos de la reacción, específicamente para la determinación de la energía de activación del proceso.

Finalmente, tomando la Ecuación 6.7 como base del modelo cinético hemos calculado los valores de las velocidades iniciales de reacción para la serie de experimentos que comprenden cuatro concentraciones iniciales de 2-metilfurano (valores teóricos): $4,87 \times 10^{-03}$, $6,09 \times 10^{-03}$, $7,31 \times 10^{-03}$ y $8,53 \times 10^{-03}$ (en moles) y cuatro temperaturas de reacción 343,15; 353,15; 363,15 y 373,15 K, respectivamente. En la Figura 6.24 se muestra la correlación entre las velocidades iniciales obtenidas experimentalmente ($-r_{0,2-MF/experimental}$) y los valores calculados ($-r_{0,2-MF/calculado}$) a través del modelo cinético propuesto basado en la Ecuación 6.7 (Propuesta 1).

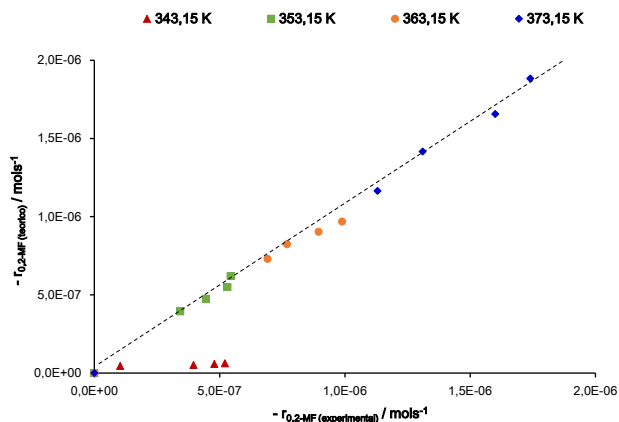


Figura 6.24 Correlación entre las velocidades iniciales experimentales y las velocidades iniciales calculadas a diferentes temperaturas ($T=353,15 - 373,15$ K) y diferentes concentraciones iniciales de 2-metilfurano ($4,87 \times 10^{-03}$ mol, $6,09 \times 10^{-03}$ mol, $7,31 \times 10^{-03}$ mol y $8,53 \times 10^{-03}$ mol).

En dicha figura podemos observar como el modelo cinético propuesto genera valores para las velocidades iniciales de la reacción que correlacionan muy bien con los correspondientes valores experimentales sobre todo para las temperaturas comprendidas entre 353,15–373,15 K, mientras que a una temperatura inferior (345,15 K) el modelo genera valores menores a los obtenidos experimentalmente. Esta falta de correlación entre los valores teóricos y experimentales se debe al hecho que a temperaturas inferiores a 353,15 K el proceso se encuentra fuera de su rango termodinámico óptimo, es decir, por debajo de estas temperaturas resulta difícil llevar a cabo la primera etapa del mecanismo —hidrólisis del anillo furánico—, la cual requiere de temperaturas más elevadas que la segunda etapa del mecanismo (hidroxi-alquilación o condensación de las moléculas de 2-metilfurano con el intermedio generado en la etapa inicial).

Después de haber estudiado y correlacionado los datos experimentales con el modelo cinético propuesto (Propuesta 1), el cual considera como etapa limitante de la velocidad de reacción la hidrólisis del 2-MF, podemos concluir que la etapa limitante de la velocidad del proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano es la etapa de apertura del anillo furánico mediante una reacción de hidrólisis. Dichos resultados se encuentran en consonancia con los resultados obtenidos en estudios por modelización cinética, los cuales además indican que las etapas de condensación —hidroxi-alquilaciones— son rápidas

con lo que no se acumulan intermedios de reacción durante el proceso³⁹. Cabe aclarar que la correlación de los datos experimentales con el segundo modelo cinético propuesto (Propuesta 2), no fue satisfactoria, por lo que desistimos en continuar con su estudio.

En definitiva, después de haber realizado la evaluación de los datos experimentales mediante una correlación de éstos con uno de los modelos cinéticos propuestos, concluimos que el proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano se ajusta de mejor manera a un modelo cinético de primer orden según se muestra en la Ecuación 6.5, y no así a un modelo cinético de tercer orden según se muestra en la Ecuación 6.6. Además hemos demostrado que bajo una serie de supuestos este proceso reactivo que tiene lugar mediante reacciones consecutivas o “en cascada” puede incluso modelarse de manera sencilla mediante una ecuación cinética de “*pseudo primer orden*” según se presenta en la Ecuación 6.9.

Finalmente, aprovechando los datos experimentales obtenidos a partir del estudio del efecto de la temperatura a cuatro diferentes concentraciones iniciales de 2-metilfurano, realizamos la determinación de la energía de activación (E_a) del proceso.

Para determinar las energías de activación, nos apoyamos en la ecuación de Arrhenius que predice la relación entre la constante de velocidad de una reacción y la temperatura a la que ésta se realiza. En nuestro caso nos hemos apoyado en los valores obtenidos para las constantes aparentes de velocidad obtenidas para la serie de experimentos que se detallan en la Tabla 6.9.

$$K_{kin} = A * e^{(-E_a/RT)} \quad \text{(Ec. 6.11)}$$

La mejor manera para aplicar esta ecuación es en su forma linealizada, tal y como sigue:

$$\ln K_{kin} = \ln A - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} \quad \text{(Ec. 6.12)}$$

Por lo que, a partir de una representación de $\ln K_{kin}$ vs $1/T$, podemos obtener una recta y mediante el cálculo de la pendiente obtener el valor de la energía de activación. En la Figura 6.25a-d se presentan las gráficas ($\ln K_{kin}$ vs $1/T$) para cuatro diferentes moles iniciales de 2-metilfurano a cuatro diferentes

temperaturas de reacción, en todas las gráficas observamos buenos niveles de correlación entre las variable representadas, por lo que procedemos a determinar los valores de energías de activación mostrados en la Tabla 6.10.

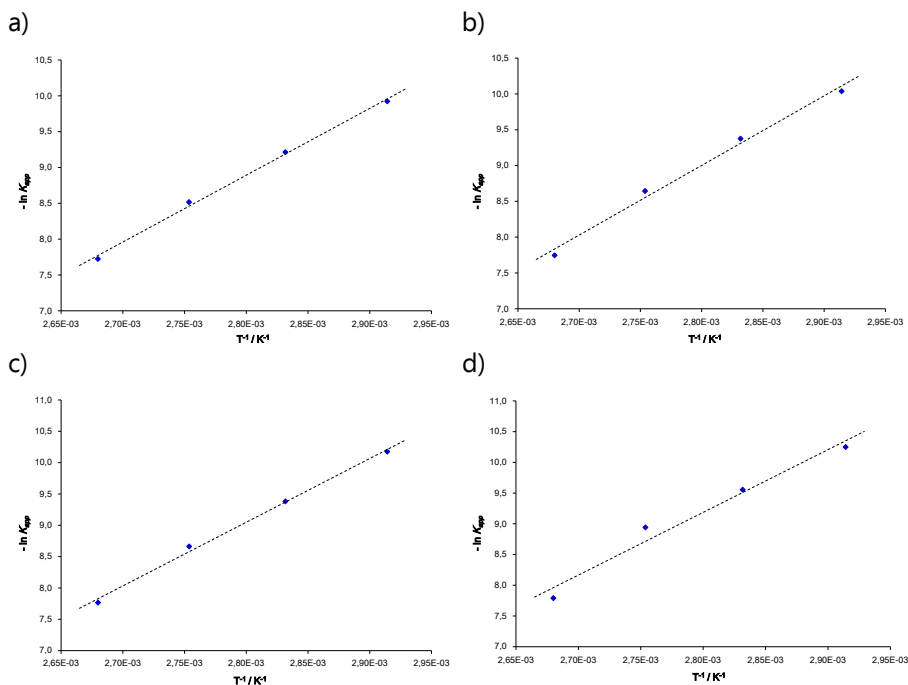


Figura 6.25 Determinación de la energía de activación (E_a) para la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano a diferentes concentraciones iniciales de 2-metilfurano. $[2\text{-MF}]_0 =$ a) $4,87 \times 10^{-03}$ mol, b) $6,09 \times 10^{-03}$ mol, c) $7,31 \times 10^{-03}$ mol y d) $8,53 \times 10^{-03}$ mol).

Tabla 6.10 Valores de las diferentes energías de activación del proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano a diferentes concentraciones iniciales de 2-metilfurano.

$[2\text{-MF}]_0/\text{mol}$	E_a/kJmol^{-1}
$4,87 \times 10^{-03}$	77,58
$6,09 \times 10^{-03}$	80,77
$7,31 \times 10^{-03}$	84,50
$8,53 \times 10^{-03}$	84,77

Podemos observar que la energía de activación aumenta en función del aumento de la concentración inicial de 2-metilfurano, lo que demuestra que en nuestras condiciones experimentales la termodinámica y la cinética del proceso dependen fundamentalmente de las concentraciones iniciales de 2-metilfurano. Los valores determinados para las energías de activación resultan

ser intermedios con respecto a los valores determinados para reacciones de acetalización de butanol con acetaldehído³², reacciones de esterificación de ácidos superiores con 1-propanol³¹ ambos tipos catalizadas por Amberlyst® 15 ($\approx 50 \text{ kJmol}^{-1}$), y los valores determinados para reacciones de eterificación de *iso*-amileno con metanol catalizada por Amberlyst® 16 ($\approx 100 \text{ kJmol}^{-1}$)³³.

6.4.3. Estudio de la condensación (hidroxi-alquilación) de 2-metilfurano con pentanal catalizada por Amberlyst® 15

Como ya ha sido mencionado el proceso de condensación de derivados furánicos (i.e. 5-hidroximetil-furfural, furfural, 2-metilfurano, etc.) con aldehídos o cetonas ha sido descrito como uno de los métodos que permite obtener compuestos o moléculas intermedias las cuales después de someterse a un proceso de hidredesoxigenación generan hidrocarburos alifáticos con cadenas de entre 10 a 15 átomos de carbono (C10-C15) en el rango del diésel, que pueden mezclarse o utilizarse directamente como combustible.

En este sentido, se realizó el estudio de la hidroxi-alquilación o condensación de 2-metilfurano con una molécula del tipo aldehído con el objetivo de evaluar y determinar la validez del mecanismo de reacción propuesto, en particular comparar la velocidad de la 1^{ra} etapa: hidrólisis de 2-MF y formación del correspondiente intermedio (4-oxo-pentanal) con la velocidad de la 2^{da} etapa: hidroxi-alquilación de dos moléculas de 2-MF con una molécula de 4-oxo-pentanal. Dado que el 4-oxo pentanal no es asequible comercialmente, se decidió utilizar el pentanal como sustituto.

El estudio se centró principalmente en la identificación y cuantificación de los productos de reacción obtenidos con la adición de pentanal al medio, comparando estos resultados con los alcanzados mediante el uso de 2-MF como único reactivo del proceso. También se evaluó cómo afecta la modificación de la temperatura del proceso a los distintos parámetros de la reacción (i.e. conversión de 2-MF y selectividad y rendimiento a los productos de condensación). Estos resultados permitirán sustentar y reforzar la propuesta de nuestro modelo cinético para la hidrólisis/condensación del 2-metilfurano, el cual se basa en el hecho que la etapa limitante de la reacción

es la hidrólisis del anillo furánico y no así las posteriores etapas de hidroxilación o condensaciones consecutivas.

Para el desarrollo de estos experimentos se han empleado y mantenido constantes las siguientes condiciones de reacción: la relación molar de reactivos (2-metilfurano/pentanal = 2/1), la cantidad de catalizador (10% en peso respecto a la masa de ambos reactivos), la presión de N₂ (10-12 bares), la velocidad de agitación (800 rpm) y el tiempo de reacción (3 horas). Cabe resaltar que para estos experimentos se utilizó etanol como disolvente con el objetivo de minimizar la selectividad al producto de hidrólisis/condensación del 2-metilfurano, y en una segunda etapa utilizamos como disolvente una mezcla etanol/agua (85/15 en peso) para evaluar la competencia entre la velocidad de ambas reacciones: hidroxilación versus hidrólisis/condensación.

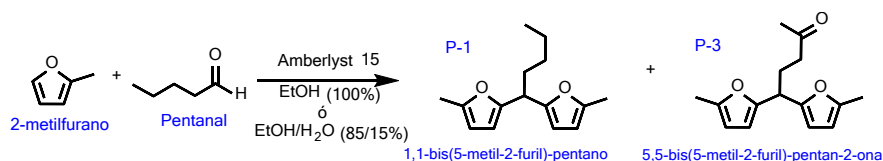


Figura 6.26 Esquema de reacción y productos principales para la reacción de 2-metilfurano con pentanal catalizado por Amberlyst® 15 en distintos disolventes. Condiciones de reacción: 2-metilfurano (0,40 g), pentanal (0,20 g), disolvente (0,65 g), Amberlyst® 15: 0,06 g, temperatura: 60-100°C, presión: 10-12 bares N₂, tiempo: 3 horas.

Como ya ha sido mencionado, el pentanal fue elegido como el reactivo de condensación (hidroxilación), dado que presenta una elevada similitud con el intermedio de reacción (4-oxo-pentanal) que sugerimos puede formarse y que da lugar a la segunda etapa del proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano (ver apartado sobre mecanismo propuesto, pág. xxx). Esto nos permitiría sustentar el hecho de que la reacción de condensación o hidroxilación está más favorecida termodinámicamente en comparación con la hidrólisis/condensación del 2-metilfurano. Por lo tanto, esta etapa de condensación no estaría jugando el papel de etapa limitante del proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano.

En el esquema de reacción mostrado en la Figura 6.27 se presentan los reactivos y los principales productos de reacción [P1: 1,1-bis(5-metil-2-furil)-

pentano y P3: 5,5-bis(5-metil-2-furil)-pentan-2-ona]. Además de los dos productos principales se obtuvo en pequeñas cantidades y como sub-producto de la reacción: 1,1-dietoxi-pentano (P-2); las estructuras de estos compuestos se presentan en la Figura 6.27.

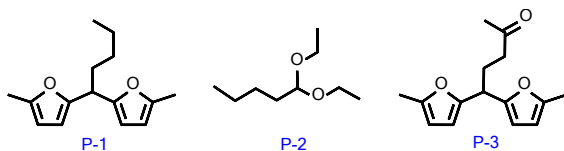


Figura 6.27 Estructura química de los productos principales (P-1 y P-3) y el sub-producto (P-2) obtenidos en la condensación (hidroxi-alquilación) de 2-metilfurano con pentanal catalizada por Amberlyst® 15.

El 1,1-dietoxi-pentano (P-2) se forma debido a la reacción de acetalización del aldehído (pentanal) con el disolvente (etanol). Este sub-producto presenta la característica de desaparecer en función del grado de avance de la reacción debido a un proceso de hidrólisis catalizado por los mismos sitios ácidos tipo Brønsted de la resina polimérica de intercambio utilizada como catalizador, obteniéndose rendimientos finales $\leq 10\%$.

La 5,5-bis(5-metil-2-furil)-pentan-2-ona (P-3) se forma mediante un proceso de hidrólisis/condensación del 2-metilfurano, en este caso el agua necesaria para la primera etapa del proceso proviene del disolvente y pequeñas cantidades contenidas en la resina, siendo el rendimiento final de este producto tan sólo de $\approx 5\%$.

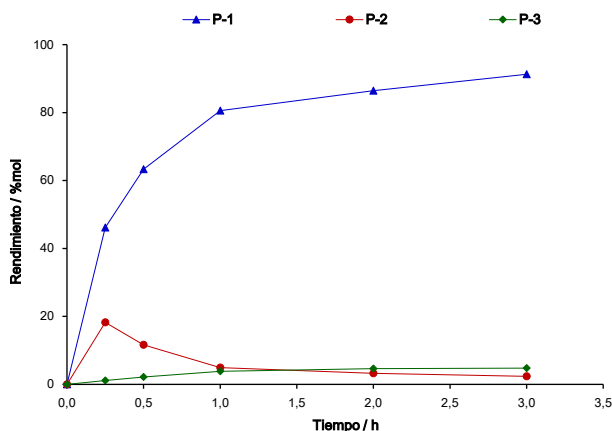


Figura 6.28 Rendimientos a los productos de reacción P-1, P-2 y P-3 en función del grado de avance de la reacción. Condiciones de reacción: 2-metilfurano (0,40 g), pentanal (0,20 g), etanol

(0,65 g), Amberlyst® 15 (0,06 g), temperatura (100°C), presión de N₂ (10-12 bares), tiempo de reacción (3 horas).

En la Figura 6.28 se presenta la evolución del rendimiento de los distintos productos formados en función del tiempo de reacción para la condensación de 2-MF y pentanal catalizada por Amberlyst® 15.

Como puede observarse, el producto P-1 (producto de la condensación de 2 moléculas de 2-MF con pentanal) se obtiene de forma mayoritaria desde el comienzo de la reacción, con una leve formación inicial del producto P-2 (reacción de acetalización entre pentanal y 2 moléculas de etanol), el cual disminuye paulatinamente en el tiempo, mientras que la formación del producto P-3 (producto de hidrólisis/condensación del 2-MF) es muy minoritaria en todo el proceso.

También se estudió el efecto de la temperatura en la condensación de 2-MF y pentanal catalizada por Amberlyst® 15 y los resultados se muestran en la Figura 6.29. Como puede observarse, la conversión de ambos reactivos resultó ser función de la temperatura de una manera directamente proporcional, incluso a temperaturas bajas (60°C) se obtuvieron conversiones elevadas para el 2-metilfurano (75%) y el pentanal (90%), respectivamente. Así, la conversión del 2-metilfurano se ve más influenciada por el aumento de la temperatura, experimentando un aumento de ≈24% en el rango de temperaturas estudiadas (70–100°C), mientras que la conversión del pentanal se ve menos afectada por este factor con un aumento cuatro veces menor que el reportado por el 2-metilfurano (≈6%). Esto puede explicarse en razón de la elevada reactividad del grupo carbonilo del aldehído, el cual incluso a moderadas temperaturas (60°C) es capaz de reaccionar en presencia de un catalizador ácido como Amberlyst® 15.

Así mismo, en la Figura 6.29 se presentan los rendimientos a los productos de la reacción en función de las distintas temperaturas, observándose que a partir de los 80°C se alcanza un rendimiento máximo al producto principal (P-1≈90%), que corresponde a un incremento aproximado del 25% en el rango de temperaturas estudiadas. Este hecho está directamente relacionado con el efecto que tiene la temperatura sobre la conversión del 2-metilfurano, como se ha comentado el párrafo anterior. En definitiva, podemos confirmar que el rendimiento al producto principal P-1 está limitado

por la conversión del 2-metilfurano de manera similar a lo que sucede en el proceso de hidrólisis/condensación del 2-MF.

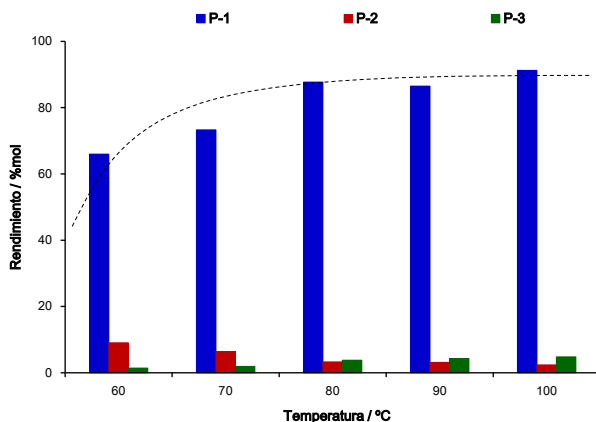


Figura 6.29 Rendimientos a los productos P-1, P-2 y P-3 en función de la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: 2-metilfurano (0,40 g), pentanal (0,20 g), etanol (0,65 g), Amberlyst® 15 (0,06 g), presión de N₂ (10-12 bares), tiempo de reacción (3 horas).

Para finalizar comparamos el rendimiento a los dos productos principales (P-1 vs P-3) utilizando como disolvente etanol/agua 85/15% con lo cual garantizamos que existe la cantidad de agua suficiente para que se lleve a cabo la reacción de hidrólisis/condensación como competitiva de la hidroxilación. Evaluamos los resultados a distintas temperaturas, a saber: 60, 70, 80, 90 y 100°C. Con respecto a las conversiones para ambos reactivos observamos una relación directamente proporcional en función del incremento de la temperatura, siendo nuevamente el aldehído el compuesto que presenta mayor reactividad y por ende elevadas conversiones ($\geq 75\%$) incluso a bajas temperaturas (60-80°C), igualándose la conversión de ambos reactivos solamente en la temperatura de 100°C ($\approx 95\%$), lo cual deja en evidencia que el 2-MF necesita condiciones termodinámicas más elevadas para poder reaccionar.

En la Figura 6.30 presentamos los rendimientos obtenidos para los dos productos de interés (P1: 1,1-bis(5-metil-2-furil)-pentano y P3: 5,5-bis(5-metil-2-furil)-pentan-2-ona) en función de la temperatura de reacción; como puede observarse en todo el rango de temperaturas estudiadas fue alcanzado un rendimiento superior al producto de hidroxilación de 2-metilfurano

con pentanal (P-1) que al producto de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano (P-3).

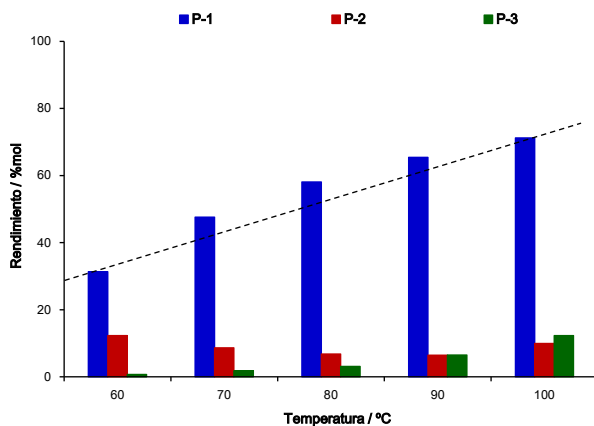


Figura 6.30 Rendimientos a los productos P-1, P-2 y P-3 en función de la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: 2-metilfurano (0,40 g), pentanal (0,20 g), etanol/agua (85/15%) (0,65 g), Amberlyst® 15 (0,06 g), presión de N₂ (10-12 bares), tiempo de reacción (3 horas).

En este caso, el rendimiento al producto de la reacción de hidroxialquilación (P-1) se incrementa paulatinamente en función de la temperatura desde un valor de 31% (60°C) hasta un 71% (100°C), de igual manera el rendimiento al producto de la reacción de hidrólisis/condensación (P-3) se incrementa en función de la temperatura, pero de manera menos significativa que el producto anterior; de tal manera que para la temperatura de 100°C el rendimiento al producto de hidroxialquilación supera en seis veces el rendimiento al producto de hidrólisis/condensación.

Los resultados obtenidos indican que la presencia de una especie con un grupo carbonilo tipo aldehído (i.e. pentanal o 4-oxo-pentanal) y su alta reactividad permiten acelerar la conversión del 2-metilfurano, puesto que incluso a bajas temperaturas (i.e. 60 y 70°C) las conversiones en la reacción de hidroxialquilación duplican a las conversiones alcanzadas durante la reacción de hidrólisis/condensación. Además, los rendimientos al producto principal en ambas reacciones siguen una tendencia similar a la mostrada por la conversión de 2-metilfurano, ya que el rendimiento de la reacción de hidroxialquilación es significativamente superior a los rendimientos alcanzados en la reacción de hidrólisis/condensación en todo el rango de temperaturas estudiadas. Dichos

resultados son una clara consecuencia de la reactividad del grupo carbonilo el cual se activa más fácilmente (favorecido termodinámicamente incluso a bajas temperaturas) para así iniciar el proceso de condensación.

Los resultados anteriores confirman el hecho que incluso existiendo agua en el medio y las condiciones termodinámicas necesarias para llevar a cabo la etapa de hidrólisis, la reacción de hidroxi-alquilación (2^{da} etapa del mecanismo propuesto) se encuentra cinéticamente favorecida, sustentando el hecho que esta etapa no actúa como la etapa limitante de la velocidad global de reacción en el proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizado por Amberlyst® 15.

6.5. ESTUDIO DEL PROCESO DE HIDRÓLISIS/CONDENSACIÓN DE 2-METILFURANO CON FURANO CATALIZADA POR AMBERLYST® 15

Con el objetivo de seguir investigando el potencial que presentan los derivados furánicos como materias primas para la obtención de compuestos con posibles aplicaciones industriales mediante el proceso de hidrólisis/condensación, se ha estudiado también la reacción de condensación entre el 2-metilfurano (2-MF) y el furano (FUR). La idea de este estudio radica no sólo en diversificar los sustratos del tipo furánico utilizados, sino también en el hecho que la obtención industrial de 2-metilfurano conlleva la formación de furano (en menor proporción) como subproducto de reacción, por lo que la valorización de una mezcla de 2-MF con FUR tendría importantes connotaciones prácticas en futuras aplicaciones.

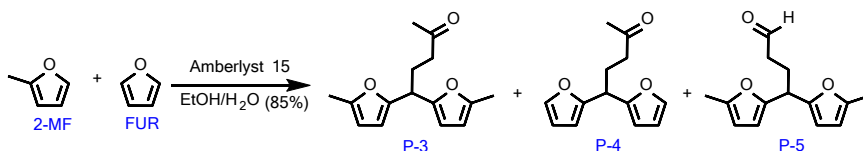


Figura 6.31 Esquema de reacción para el proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano (2-MF) con furano (FUR) catalizada por Amberlyst® 15.

Desde el punto de vista del mecanismo de reacción, este es un proceso consecutivo o “en cascada” que involucra dos etapas, de manera similar al proceso de hidrólisis/condensación del 2-metilfurano; la primera es una

hidrólisis con apertura del anillo furánico para generar "in situ" un intermedio de tipo enólico y la segunda una reacción de condensación, generando tres productos principales, a saber: P-3: 5,5-bis(5-metil-2-furil)-pentan-2-ona, P-4: 5,5-bis(2-furil)-pentan-2-ona y P-5: 4,4-bis(5-metil-2-furil)-pentanal.

Los productos anteriores presentan las siguientes fórmulas moleculares: P-3: $C_{15}H_{18}O_3$, P-4: $C_{13}H_{14}O_3$ y P-5: $C_{14}H_{16}O_3$. Por un lado, este tipo de compuestos al ser sometidos a un proceso de hidrogenación pueden generar éteres cíclicos alifáticos, los cuales podrían ser utilizados como aditivos para combustibles. Por otro lado, si estos compuestos son sometidos a un proceso de hidrodesoxigenación generan hidrocarburos alifáticos con cadenas de entre C10-C15, que se encuentran dentro del rango del diésel y, por lo tanto, pueden ser utilizados como combustibles líquidos de automoción⁴⁵.

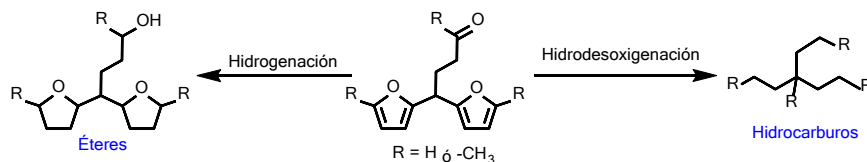


Figura 6.32 Procesos para la transformación de los productos de hidrólisis/condensación de derivados furánicos en compuestos químicos de aplicación industrial (i.e. aditivos de combustibles).

Realizamos el estudio de la reacción de hidrólisis/condensación del 2-MF con FUR en las condiciones previamente establecidas como óptimas para la hidrólisis/condensación del 2-metilfurano, es decir: 0,60 g de la mezcla de 2-metilfurano + furano, 0,65 g de disolvente (EtOH/H₂O, 85/15 en peso), 0,06 g de Amberlyst® 15, a 10-12 bares de N₂ y 100°C durante 3 horas, centrándonos en el efecto de la relación molar entre reactivos (2-MF/FUR) sobre la conversión y el rendimiento a productos alcanzados.

En la Figura 6.33 se representan las conversiones de 2-MF y FUR obtenidas trabajando con distintas relaciones molares 2-MF/FUR en el medio de reacción.

Al analizar la conversión para cada uno de los reactivos podemos observar que la conversión de 2-metilfurano (65–87%mol) fue mayor que la del furano (22–34%mol) en todo el rango de relaciones molares 2-MF/FUR estudiadas, lo cual se explica debido a la reactividad que adquiere el anillo furánico del 2-MF al estar sustituido con un grupo metilo, favoreciendo tanto

la reacción de apertura del anillo furánico vía hidrólisis como las posteriores reacciones de condensación (Figura 6.33).

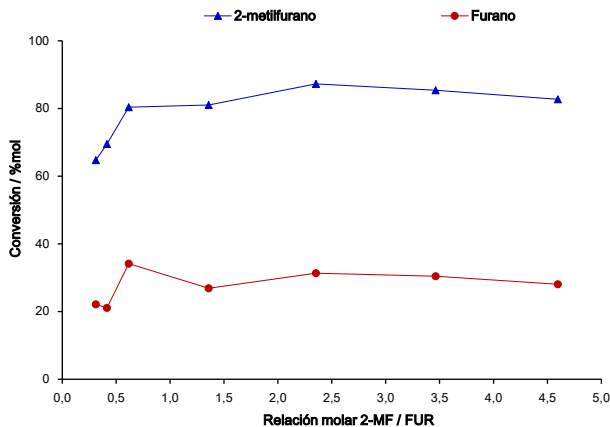


Figura 6.33 Comparación de la conversión de 2-MF y FUR en función de la relación molar $[2\text{-MF}]_0/[FUR]_0$ en la reacción de hidrólisis/condensación catalizada por Amberlyst® 15. Condiciones de reacción: 2-metilfurano + furano: 0,6 g, disolvente (EtOH/H₂O, 85/15 en peso): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, presión: 10-12 bares de N₂, temperatura: 100°C, tiempo: 3 horas.

Además, se observa claramente que la conversión de 2-MF es tres veces superior a la conversión de FUR en todo el rango de concentraciones estudiadas, indicando que existe una estequiometría entre los reactivos 2-metilfurano/furano de aproximadamente 3,0 para este proceso.

Después de estudiar un amplio rango de concentraciones iniciales para cada uno de los reactivos (2-MF y FUR) podemos concluir que este es un factor que permite controlar el rendimiento hacia uno u otro producto de los tres productos principales de condensación posibles (ver estructuras en Figura 6.31). Lo antes mencionado puede observarse de mejor manera en la Figura 6.34, donde presentamos la evolución del rendimiento a los productos de condensación obtenidos en función de la relación molar de 2-metilfurano/furano.

Como se esperaba, el aumento en los moles iniciales de 2-metilfurano favorece el rendimiento al producto P-3, ya que éste es formado a partir de la hidrólisis y posterior condensación de 2-metilfurano. Por el contrario, el aumento en los moles iniciales de furano nos permite aumentar el rendimiento al producto P-4, el cual es formado por la condensación de dos moléculas de furano con el intermedio generado por la hidrólisis del 2-metilfurano; a la vez

que también aumenta el rendimiento del producto P-5, el cual es formado por la condensación de 2 moléculas de 2-metilfurano con el intermedio generado por la hidrólisis del furano.

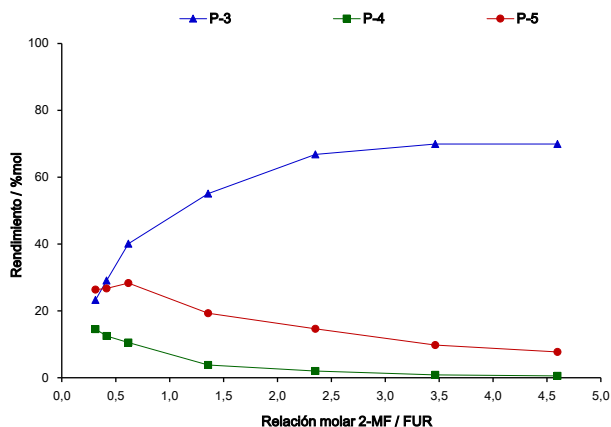


Figura 6.34 Efecto de la relación molar de reactivos $[2\text{-MF}]_0/[FUR]_0$ sobre el rendimiento a productos principales de condensación (P-3, P-4 y P-5) en la reacción de hidrólisis/condensación catalizada por Amberlyst® 15. Condiciones de reacción: 2-metilfurano + furano: 0,60 g, disolvente (EtOH/H₂O, 85/15 en peso): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, presión: 10-12 bares de N₂, temperatura: 100°C, tiempo: 3 horas.

En definitiva, podemos observar que variando la relación molar entre los reactivos podemos controlar el rendimiento a productos; así, si necesitamos obtener mayor rendimiento a productos tipo C13 y C14 aumentamos la concentración inicial de furano, mientras que si necesitamos mayor rendimiento a productos tipo C14 y C15 aumentamos la concentración inicial de 2-metilfurano. En las mejores condiciones de reacción, el rendimiento global a los tres productos de condensación se acerca al 95%, siendo el producto P-3 el más favorecido.

Basándonos en el estudio cinético realizado para la hidrólisis/condensación del 2-metilfurano podemos modelar la cinética de este proceso para la mezcla 2-MF y FUR. En este caso tenemos en cuenta una serie de supuestos basados en los resultados previamente obtenidos: 1) la conversión de 2-metilfurano es el triple que la conversión de furano, por lo que de una forma muy aproximada podemos establecer que en todo el rango de concentraciones estudiadas la cinética global del proceso está gobernada principalmente por la conversión del 2-metilfurano, por lo que la

concentración del furano puede considerarse como constante y ser incorporada dentro de la constante aparente de velocidad (K_{app}); y 2) las velocidades de adsorción y desorción tanto de reactivos como de productos están próximas al equilibrio por lo que no controlan la cinética del proceso.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, de manera aproximada podemos decir que:

$$-r_{rxn} = K * [2 - \text{metilfurano}]^\alpha [\text{furano}]^\beta \quad (\text{Ec. 6.13})$$

$$\text{Dónde: } K = k' * [\text{catalizador}]^x [\text{H}_2\text{O}]^y$$

$$-r_{rxn} = K_{app} * [2 - \text{metilfurano}]^\alpha \quad (\text{Ec. 6.14})$$

$$\text{Dónde: } K_{app} = K * [\text{furano}]^\beta$$

$$-r_{rxn} = -1/a * d[2 - MF]/dt = K_{app} * [2 - \text{metilfurano}]^\alpha \quad (\text{Ec. 6.15})$$

Si resolvemos la Ecuación 15 mediante el método de ecuaciones diferenciales, obtenemos:

$$\ln [2 - \text{metilfurano}] = -K_{app} * t + \ln [2 - \text{metilfurano}]_0 \quad (\text{Ec. 6.16})$$

Dónde: $K_{app} = K * [\text{FUR}]^\beta$, [2-MF]: moles de 2-MF, [2-MF]₀: moles iniciales de 2-MF y t : tiempo de reacción.

En la Figura 6.35a-c se muestra como la cinética del proceso puede ser modelada de manera sencilla mediante un estudio del grado ajuste que presenta la conversión de 2-metilfurano a una cinética de *pseudo*-primer orden (Ecuación 6.14). En este sentido, los datos de conversión de 2-metilfurano muestran un buen índice de correlación en todo el rango de relaciones molares 2-metilfurano/furano estudiadas (0,30 – 3,5). Así, las Figura 6.35a-c muestran como ejemplo tres relaciones molares de reactivos, la primera con un exceso molar de furano (2-MF/FUR=0,31), la segunda con una relación de moles para ambos reactivos más cercana a la unidad (2-MF/FUR=1,36) y la tercera con un exceso de moles de 2-metilfurano (2-MF/FUR=3,46).

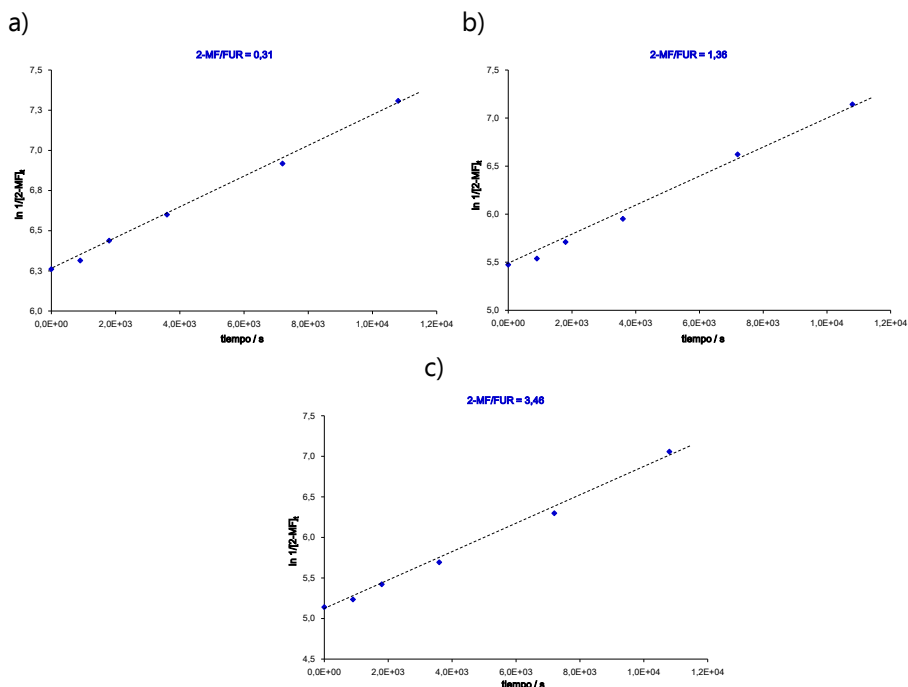


Figura 6.35 Representación del ajuste de la conversión de 2-metilfurano a un modelo cinético de *pseudo*-primer orden, para tres diferentes relaciones molares 2-MF/FUR dentro del rango estudiado en la reacción de hidrólisis/condensación catalizada por Amberlyst® 15. Condiciones de reacción: 2-metilfurano + furano: 0,60 g, disolvente (EtOH/H₂O, 85/15 en peso): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, presión: 10-12 bares de N₂, temperatura: 100°C, tiempo: 3 horas.

Dado que obteníamos un buen ajuste con un modelo cinético de primer orden en todo el rango de concentraciones estudiadas, decidimos aprovechar estos datos para calcular las constantes aparentes de velocidad (K_{app}), y así comparar su grado de correlación con respecto a las velocidades iniciales del proceso ($r_{0,2\text{-MF}}$).

Finalmente, tal y como puede observarse en las figuras siguientes tanto las constantes aparentes de velocidad como las velocidades iniciales muestran una buena correlación con el cociente de moles iniciales de cada reactivo, alcanzándose valores máximos a una relación molar 2-MF/FUR entre 2,5-3,5; siendo valor muy próximo al valor teórico que relaciona los coeficientes estequiométricos del proceso (2-MF/FUR=3/1, ver Figuras 6.36a-b).

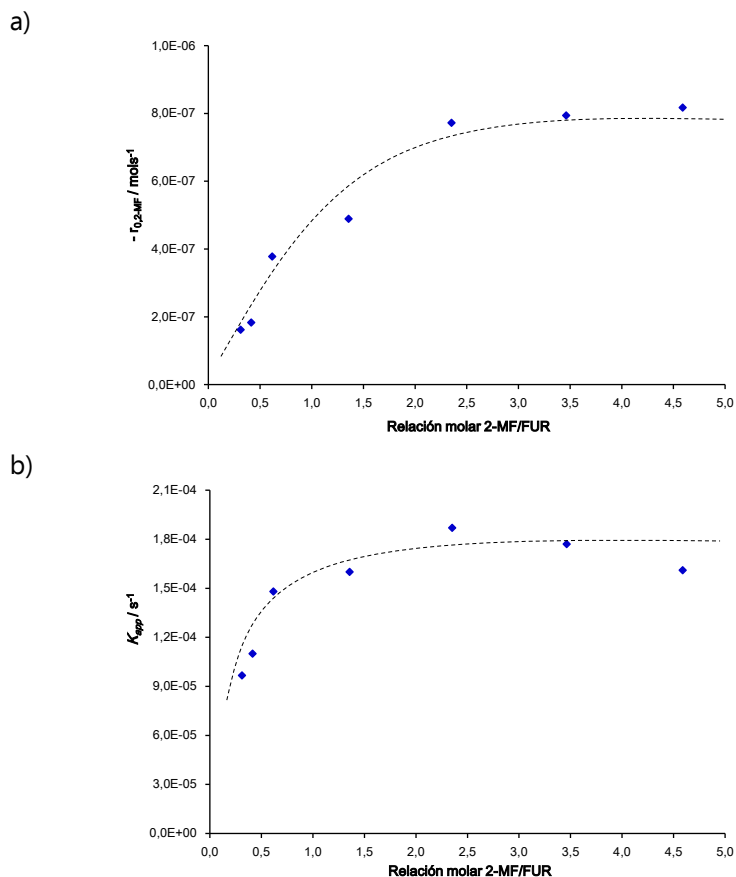


Figura 6.36 Correlación entre a) las velocidades iniciales de la reacción y b) las constantes de velocidad aparentes, en función de la relación de moles iniciales de los reactivos $[2\text{-MF}]_0/[FUR]_0$, en la reacción de hidrólisis/condensación catalizada por Amberlyst® 15. Condiciones de reacción: 2-metilfurano + furano: 0,60 g, disolvente (EtOH/H₂O, 85/15 en peso): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, presión: 10-12 bares de N₂, temperatura: 100°C, tiempo: 3 horas.

Después de comprobar que la cinética de la reacción puede modelarse a partir de la conversión de 2-metilfurano, y que tanto las velocidades iniciales como las constantes cinéticas aparentes presentan buena correlación con respecto a la relación molar de los reactivos, decidimos estudiar el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de la reacción a los tres productos principales (manteniendo constante la relación molar 2-MF/FUR). Además, también se calcularon las constantes cinéticas de la reacción en función de la temperatura y a partir de estas se determinó la energía de activación para el proceso.

Basándonos en los resultados mostrados en la Figura 6.34, decidimos trabajar con una relación molar de reactivos $[2\text{-MF}]_0/[FUR]_0 \approx 1/3$ puesto que es la que permite obtener rendimientos similares a los tres productos; además, en esta situación la relación entre la conversión del 2-MF y el FUR es aproximadamente el triple, con lo que mantenemos uno de nuestros supuestos para la validez del modelo cinético.

En la Figura 6.37 se presenta la variación de la conversión de ambos reactivos en función de la temperatura de reacción. Tal y como se esperaba estos parámetros presentan una relación directamente proporcional, ya que la conversión de ambos reactivos aumenta con el incremento de la temperatura. Además, hemos calculado cómo evoluciona la conversión de cada reactivo en función del tiempo de reacción hasta alcanzar una relación aproximada de: conversión de 2-MF $\approx 3 \times$ conversión de FUR en el rango de temperaturas estudiadas.

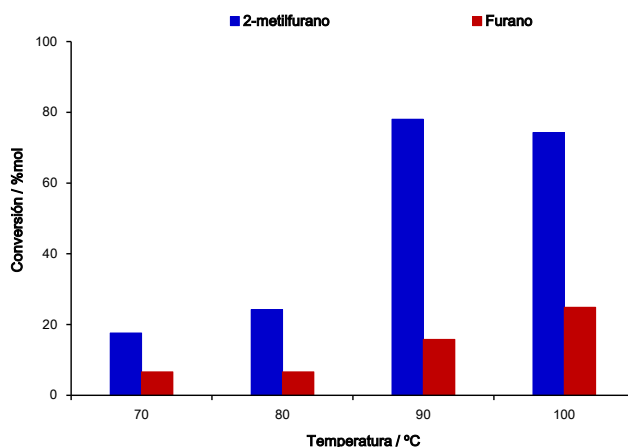


Figura 6.37 Correlación entre la conversión de 2-MF y FUR en función de la temperatura de reacción, manteniendo la relación $[2\text{-MF}]_0/[FUR]_0 \approx 0,30$ en la reacción de hidrólisis/condensación catalizada por Amberlyst® 15. Condiciones de reacción: 2-metilfurano + furano: 0,60 g, disolvente (EtOH/H₂O, 85/15 en peso): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, presión: 10-12 bares de N₂, temperatura: 70-100°C, tiempo: 3 horas.

En cuanto al efecto de la temperatura de reacción sobre el rendimiento a productos observamos un aumento progresivo para los tres productos, siendo este aumento más significativo al aumentar la temperatura entre 80 y 90°C (Figura 6.38). El incremento de temperatura favorece la activación de ambos anillos furánicos facilitando la hidrólisis de ambos compuestos,

generando así dos intermedios de reacción que permiten la obtención final de los productos de condensación. Además, también se observa que el incremento en el rendimiento a los productos P-4 y P-5 (producidos por la hidrólisis/condensación combinada de furano y 2-metilfurano) se ve más favorecido ($\approx 20\%$ mol) en comparación al rendimiento hacia el producto P-3, el cual proviene de la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano ($\approx 10\%$). Este último hecho es el resultado de la presencia de furano como reactivo en exceso en el medio de reacción.

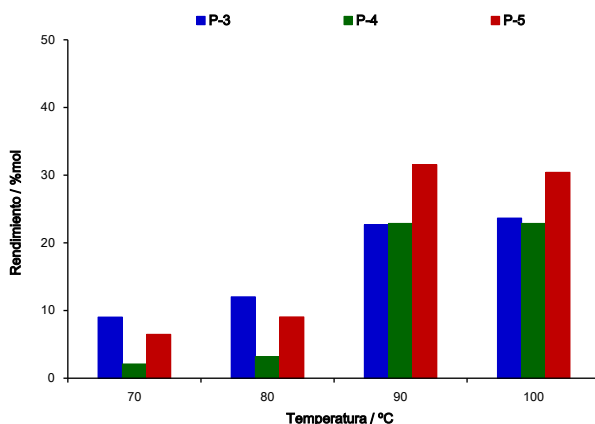


Figura 6.38 Correlación entre el rendimiento a los tres productos principales de condensación (P-3, P-4 y P-5) en función de la temperatura de reacción, manteniendo la relación $[2\text{-MF}]_0/[\text{FUR}]_0 \approx 0,30$ en la reacción de hidrólisis/condensación catalizada por Amberlyst® 15. Condiciones de reacción: 2-metilfurano + furano: 0,60 g, disolvente (EtOH/H₂O, 85/15 en peso): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, presión: 10-12 bares de N₂, temperatura: 70-100°C, tiempo: 3 horas.

Aprovechando la disposición de los datos anteriores procedimos a realizar la determinación de la energía de activación para este proceso, apoyándonos nuevamente en la ecuación de Arrhenius que relaciona la constante de velocidad de una reacción –en este caso la constante aparente– con la temperatura a la que ésta se realiza. Al aplicar la ecuación de Arrhenius en su forma linealizada (Ecuación 6.12) a los resultados experimentales antes discutidos, obtuvimos la representación gráfica que se muestra en la Figura 6.39, a partir de la cual hemos calculado una energía de activación equivalente para este proceso de $85,17 \text{ kJmol}^{-1}$. Este valor resulta ser muy similar al calculado para el proceso de hidrólisis/condensación del 2-metilfurano ($E_a=75\text{-}85 \text{ kJmol}^{-1}$)²⁸. Este hecho puede deberse a que estequiométricamente

el rendimiento a los productos principales depende directamente del nivel de conversión del 2-metilfurano, y como hemos visto en la Figura 6.37 la conversión del 2-metilfurano ha sido más del triple en comparación con la del furano. En definitiva, todos estos resultados soportan y confirman los supuestos sobre los cuales hemos basado el modelo cinético aquí propuesto.

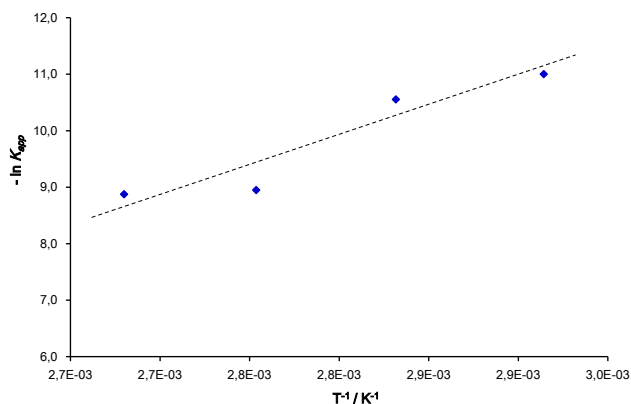


Figura 6.39 Representación del ajuste de las constantes cinéticas aparentes con respecto a la temperatura de reacción, según la Ecuación de Arrhenius, en la hidrólisis/condensación de 2-MF y FUR catalizada por Amberlyst® 15. Condiciones de reacción: 2-metilfurano + furano: 0,60 g, disolvente (EtOH/H₂O, 85/15 en peso): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, presión: 10-12 bares de N₂, temperatura: 70-100°C, tiempo: 3 horas.

6.6. ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN DE HIDRÓLISIS/CONDENSACIÓN DE 2-METILFURANO

Como ya se ha mencionado a lo largo de este capítulo, el proceso de hidrólisis/condensación de 2-MF catalizada con Amberlyst® 15 permite obtener en condiciones moderadas de reacción y con altos rendimientos ($\approx 80\%$) el producto de condensación 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona. Esta molécula de 15 átomos de C (C₁₅H₁₆O₃) es considerada un intermedio de interés para la producción de hidrocarburos de cadenas entre C₁₀-C₁₅ con puntos de ebullición y propiedades en el rango del diésel, los cuales pueden utilizarse para mezclas con fracciones de petróleo o directamente como combustibles líquidos de automoción "drop-in fuels". De hecho, se ha reivindicado el uso de mezclas de compuestos furánicos, tales como derivados

tipo ésteres y éteres⁴⁶ y también de productos de condensación²⁷ como aditivos y componentes de fracciones de queroseno y/o combustible de aviación. También se han reivindicado compuestos tipo éteres reducidos derivados del furfural para su uso como aditivos y componentes de combustibles líquidos⁴⁷.

Sin embargo, y volviendo al producto de condensación obtenido, esta molécula intermedia posee dos anillos furánicos (insaturados) y un contenido en oxígeno (relación O/C = 0,20) relativamente elevado en comparación con las moléculas de hidrocarburos lineales o ramificados normalmente presentes en las fracciones de petróleo. En este sentido, y con vistas a su futura aplicación en combustibles, es necesario llevar a cabo un proceso de hidrogenación —o hidrodeshoxigenación— del producto de condensación, con la finalidad de eliminar las insaturaciones del anillo furánico y disminuir en cierta manera el contenido de oxígeno (relación O/C < 0,2).

Con esta idea, se llevó a cabo un estudio para evaluar la posibilidad de hidrogenar de manera catalítica y selectiva el producto de condensación derivado del 2-MF, pero utilizando como alimentación directamente la mezcla de reacción obtenida durante la hidrólisis/condensación del 2-MF, para de esta manera ahorrar pasos intermedios de separación del producto durante el proceso. En este apartado se comentarán y discutirán los estudios realizados y los resultados obtenidos en la hidrogenación selectiva del producto de condensación utilizando como catalizadores heterogéneos algunos de los materiales que mostraron las mejores prestaciones en las reacciones de hidrogenación de furfural (ver Capítulo 04).

En primer lugar, se llevaron a cabo experimentos de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano según las condiciones óptimas para el proceso, 2-metilfurano: 0,60 g, EtOH/H₂O (85/15%): 0,65 g, Amberlyst® 15: 0,06 g, temperatura: 100°C, presión: 10-12 bares de N₂ y tiempo: 3 horas, con el objetivo de obtener una cantidad considerable del crudo final de esta reacción para ser posteriormente sometida a un proceso de hidrogenación catalítica. Entre los posibles catalizadores de hidrogenación, se seleccionaron materiales basados en Pd y Ru soportado sobre óxidos metálicos, tales como: 2%Pd/ZrO₂, 2%Pd/TiO₂, 2%Ru/ZrO₂, 2%Ru/Al₂O₃. La actividad catalítica de

estos catalizadores en la hidrogenación selectiva de la mezcla o crudo final de reacción de la hidrólisis/condensación de 2-MF se comparó con la obtenida mediante dos catalizadores comerciales de referencia: 5%Pd/C y 5%Ru/C, respectivamente.

El procedimiento desarrollado para la preparación de la alimentación y su posterior hidrogenación catalítica se detalla a continuación. A partir del crudo obtenido de la reacción de hidrólisis/condensación del 2-MF (conteniendo $\approx 41\%$ en peso de 5,5-bis(5-metil-2-furil)-pentan-2-ona en una mezcla de etanol/agua), se preparó una disolución de crudo de reacción en etanol como disolvente, con una relación en peso crudo de reacción/etanol de 1/1. A continuación, 1,50 g de esta disolución se dispusieron en un reactor autoclave, se mezclaron con 0,06 g de catalizador y se sometieron a un proceso de hidrogenación trabajando a 20 bares de presión de H_2 , a una temperatura de 130°C durante 6 horas.

El proceso de hidrogenación antes detallado se realizó en condiciones moderadas de presión y temperatura con el objetivo de obtener compuestos del tipo ciclo-alquil oxigenados, los cuales ya han demostrado que son capaces de mejorar las propiedades de combustión en mezclas de combustibles cuando se incorporan a las mismas como aditivos^{46,48}. Además, el proceso llevado a cabo en estas condiciones moderadas de reacción implica un menor consumo de hidrógeno si se compara con la hidrodeshidrogenación completa del producto de condensación, que requiere condiciones mucho más drásticas.

Los principales resultados obtenidos en el estudio de la hidrogenación catalítica del crudo de reacción proveniente de la hidrólisis/condensación de 2-MF se muestran en las Figura 6.44a-b. Como puede observarse, todos los catalizadores estudiados resultaron activos en la hidrogenación del producto de condensación, alcanzando conversiones completas del compuesto de partida a las 6 horas de reacción. Se obtuvieron distintos productos de reacción y para poder identificar adecuadamente los productos principales obtenidos, tras la reacción de hidrogenación, los crudos finales de reacción se analizaron por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), para así poder compararlos con el patrón de fragmentación

obtenido a partir del análisis de la mezcla inicial conteniendo el compuesto: 5,5-bis(5-metil-2-furil)-pentan-2-ona como alimentación.

Además, tanto el crudo de partida (proveniente de la hidrólisis/condensación de 2-MF) como los crudos finales de reacción tras la hidrogenación también se analizaron mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) realizando experimentos mono-dimensionales de protón y de carbono (RMN- ^1H y ^{13}C)⁴⁹. En la Figura 6.40a-b se muestran los espectros RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) y RMN- ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) para la mezcla inicial de hidrogenación obtenida a partir de la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano, el espectro de protón nos permitió identificar señales características del compuesto mayoritario: 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona, correspondientes a los protones de las insaturaciones del anillo furánico ($\delta_{\text{H}}=5,86$ y $5,94$ ppm) y el espectro de RMN- ^{13}C nos permitió identificar la señales correspondientes a los carbonos insaturados del anillo furánico ($\delta_{\text{C}}=105,9$; $106,6$; $150,9$ y $153,1$ ppm), además como característica la señal del carbono cetónico con un desplazamiento químico entorno a $\delta_{\text{C}}=208,1$ ppm.

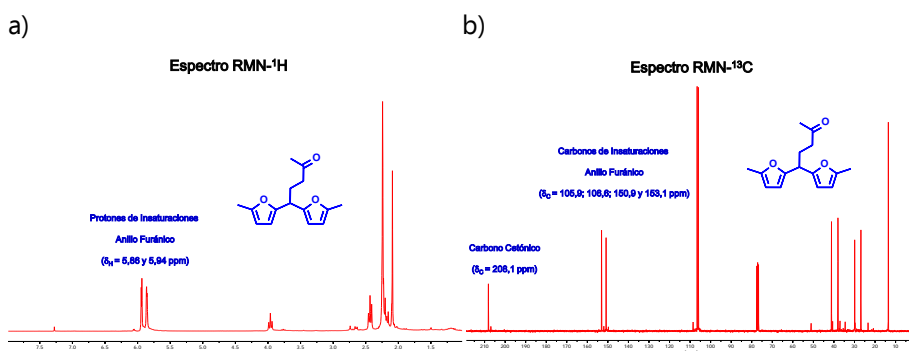


Figura 6.40 Espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H , 300 MHz CDCl_3) y de carbono (RMN- ^{13}C , 75 MHz CDCl_3) para la mezcla inicial de hidrogenación, obtenida por hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por Amberlyst[®] 15.

Teniendo en cuenta estas principales señales como referencia hemos comparado los espectros de resonancia obtenidos para la mezcla final de productos de hidrogenación a partir de catalizadores de paladio y rutenio, observando en el espectro de RMN- ^1H la desaparición de las señales indicativas de las insaturaciones del anillo furánico tanto para los catalizadores de paladio y de rutenio (Figura 6.41 y Figura 6.42). Así mismo, a partir de los espectros de RMN- ^{13}C de los crudos finales de reacción observamos la

desaparición de la señal correspondiente a los carbonos insaturados del anillo furánico ($\delta_c = 105,9; 106,6; 150,9$ y $153,1$ ppm) y además la desaparición de la señal del grupo carbonilo cetónico ($\delta_c=208,1$ ppm), en este caso se observó principalmente para los catalizadores de rutenio soportado.

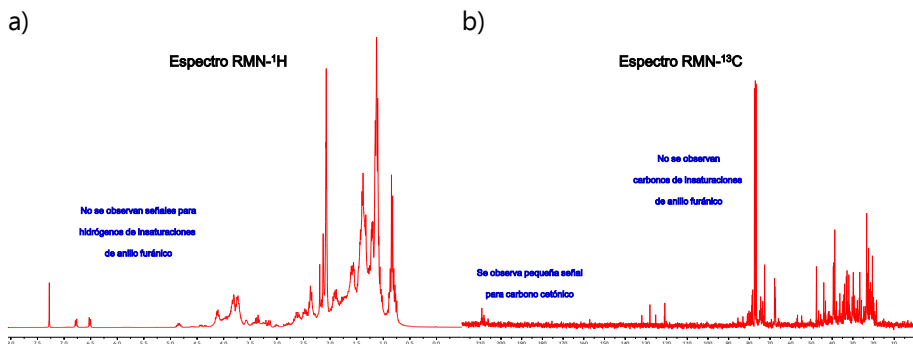


Figura 6.41 Espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H , 300 MHz CDCl_3) y de carbono (RMN- ^{13}C , 75 MHz CDCl_3) para la mezcla de productos hidrogenados mediante catalizadores de paladio.

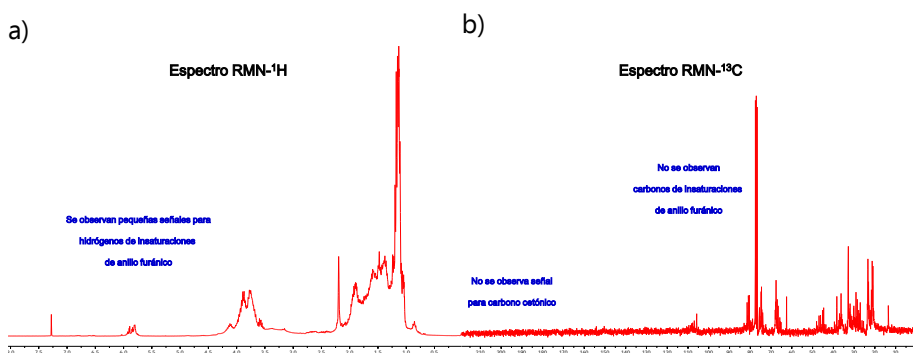


Figura 6.42 Espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H , 300 MHz CDCl_3) y de carbono (RMN- ^{13}C , 75 MHz CDCl_3) para la mezcla de productos hidrogenados mediante catalizadores de rutenio.

Teniendo en cuenta todos los datos y observaciones antes expuestas, se lograron identificar tres productos mayoritarios en las mezclas finales de reacción tras el proceso de hidrogenación, las posibles estructuras químicas se muestran en la siguiente figura.

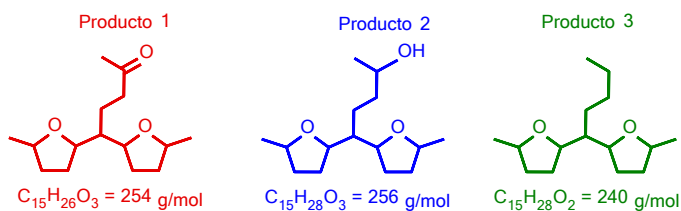


Figura 6.43 Estructura química de los tres productos principales obtenidos a partir de la hidrogenación de la mezcla de reacción conteniendo 5,5-bis(5-metil-2-furil)-pentan-2-ona con catalizadores de Paladio o Rutenio soportados.

Los datos de actividad catalítica obtenidos para los distintos catalizadores de Pd y Ru soportados ensayados en la hidrogenación selectiva del crudo de reacción proveniente de la hidrólisis/condensación de 2-MF se detallan en la Figura 6.44a-b.

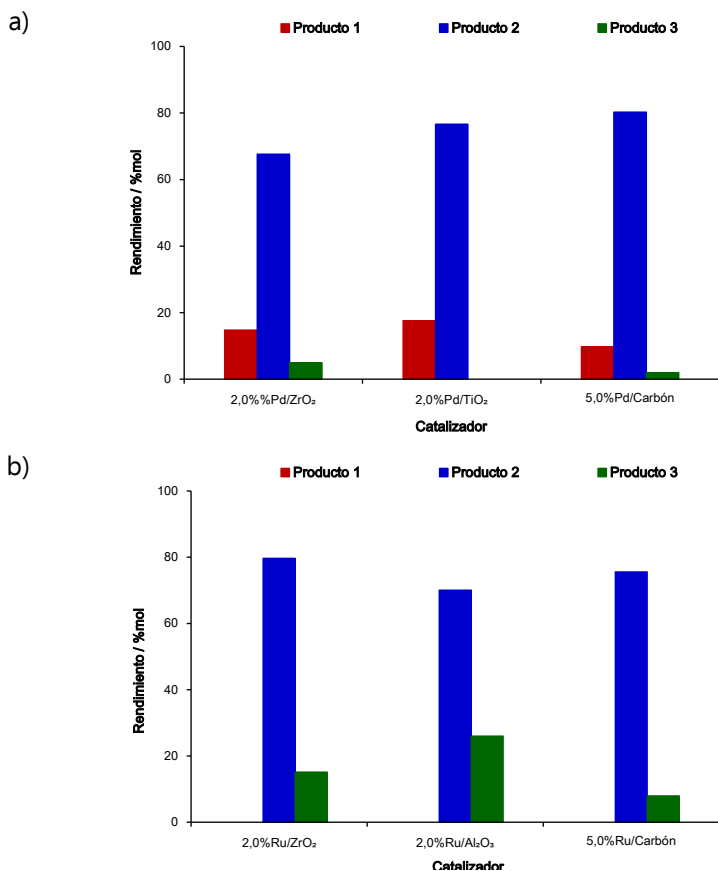


Figura 6.44 Rendimientos a los productos principales de reacción en la hidrogenación de 5,5-bis(5-metil-2-furil)-pentan-2-ona utilizando dos tipos de catalizadores: paladio soportado y rutenio soportado. Condiciones de reacción: 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona: 0,3 g, EtOH/H₂O: 1,2 g, catalizador: 0,06 g, presión: 20 bares de H₂, Temperatura: 130°C, tiempo: 6 horas.

La cuantificación de los productos de reacción se realizó mediante cromatografía de gases con detector FID (GC-FID), calculando de esta manera los rendimientos obtenidos para cada uno de los tres productos principales en función de los catalizadores de hidrogenación utilizados.

En términos generales podemos concluir que los catalizadores sintetizados resultaron activos para la hidrogenación de la mezcla obtenida al final del proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizador por Amberlyst® 15. Ambos tipos de catalizadores —tanto basados en paladio como en rutenio— resultaron muy activos para la hidrogenación de las insaturaciones de los anillos furánicos, pero podemos establecer una diferencia en la capacidad para la hidrogenación del grupo cetónico (rutenio > paladio), ya que los catalizadores de rutenio no mostraron rendimiento al Producto 1 (Figura 6.44b) en comparación a los catalizadores de paladio (Figura 6.44a), en la misma línea podemos concluir que los catalizadores de rutenio resultaron más activos para la hidrogenólisis del Producto 2 alcanzando rendimientos entre 8-26% al Producto 3 (Figura 6.43).

Por un lado, los catalizadores basados en paladio soportado resultaron activos para hidrogenar las insaturaciones del anillo furánico, mientras que sólo lograron hidrogenar parcialmente el grupo carbonilo cetónico. Por otro lado, los catalizadores basados en rutenio soportado, además de ser activos para la hidrogenación del anillo furánico, también resultaron activos en la reducción e hidrogenólisis del grupo carbonilo cetónico; lo cual se reflejó no sólo en un notable incremento (>45%) en la relación H/C, sino también en una reducción de la relación O/C de $\approx 10\%$ en la mezcla o crudo final de la reacción.

En la Figura 6.45 mostramos un esquema con el rendimiento a productos obtenidos a partir de un catalizador de paladio vs un catalizador de rutenio, ambos soportados sobre el mismo tipo de soporte.

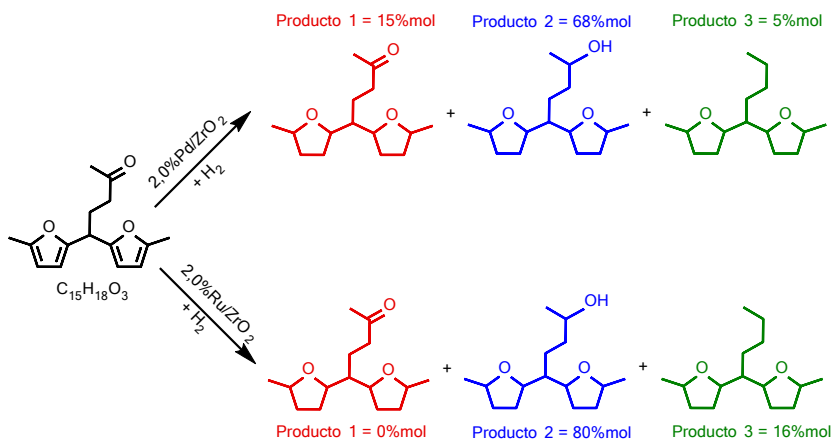


Figura 6.45 Esquema de reacción para la reacción de hidrogenación de 5,5-bis(5-metil-2-furil)-pentan-2-ona utilizando dos tipos de catalizadores: paladio soportado y rutenio soportado, además los rendimientos a principales productos obtenidos mediante catalizadores de Pd/ZrO₂ y Ru/ZrO₂.

6.7. CONCLUSIONES

En este capítulo hemos dado cuenta del desarrollo de un proceso de hidrólisis/condensación para obtener moléculas intermedias que pueden generar hidrocarburos con 15 átomos de C a partir de un solo reactivo (2-metilfurano). Dicho proceso presenta ventajas con respecto a otros procesos previamente reportados, entre ellas: 1) la utilización de un catalizador ácido heterogéneo en lugar de los típicos ácidos minerales como H₂SO₄ o ácidos orgánicos como ac. *p*-toluensulfónico²², y 2) no se utilizan compuestos carbonílicos extras incidiendo en la economía del proceso²¹, ya que el mismo derivado furánico genera el intermedio necesario para la etapa de condensación.

De los distintos tipos de catalizadores sólidos ácidos estudiados, entre ellos: zeolitas, óxidos ácidos y resinas poliméricas, hemos demostrado que las resinas poliméricas de intercambio iónico —particularmente Amberlyst® 15— son los mejores catalizadores sólidos ácidos para llevar a cabo el proceso en cascada que implica la hidrólisis y posterior condensación de 2-metilfurano para producir 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona.

Para el caso de los catalizadores zeolíticos ensayados en la hidrólisis/condensación de 2-MF, hemos determinado que su mayor problema radica en la rápida desactivación debido a la formación de oligómeros que bloquean los sitios activos. Esto nos indica que este tipo de materiales además de catalizar la hidrólisis del derivado furánico, tienden a favorecer cinéticamente reacciones paralelas o competitivas, como por ejemplo la polimerización de los derivados furánicos. El control de las propiedades superficiales y de adsorción de la zeolita H-Beta (mediante la síntesis en medio F⁻) tiende a mejorar el rendimiento obtenido al producto de condensación con este tipo de materiales, pero estos resultados están muy por debajo de las prestaciones obtenidas con la resina Amberlyst[®] 15 (Rendimiento ≈80%)²⁸.

Teniendo en cuenta que solamente han sido reportados estudios mecanísticos para la hidrólisis de derivados furánicos mediante catálisis ácida en medio homogéneo^{38,39}, aquí ha sido propuesto un posible mecanismo para el proceso en cascada de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizado por Amberlyst[®] 15, que puede resumirse en las siguientes etapas principales: 1) adsorción del 2-metilfurano, 2) generación del intermedio de reacción por apertura del anillo furánico (hidrólisis), 3) hidroxilación de dos moléculas de 2-metilfurano con el intermedio generado en la etapa previa (condensación) y 4) desorción del producto de reacción.

También hemos realizado un estudio cinético para este proceso en cascada catalizado por Amberlyst[®] 15 demostrando que el proceso presenta un buen nivel de correlación con un modelo cinético de primer orden (Ecuación 6.5), siendo la hidrólisis del derivado furánico la etapa limitante de la velocidad del proceso y no las sucesivas etapas de condensación (hidroxilación). Así, en el estudio demostramos como dichas etapas requieren condiciones termodinámicas inferiores a las necesarias para llevar a cabo la etapa de hidrólisis, por lo que, en nuestras condiciones de reacción, las posteriores reacciones de condensación se encuentran cinéticamente favorecidas. De esta manera hemos comprobado que el proceso de hidrólisis/condensación puede modelarse de manera sencilla mediante una ecuación cinética de *pseudo*-primer orden (Ecuación 6.9).

También hemos demostrado que esta metodología de hidrólisis/condensación utilizando etanol/agua como disolvente y Amberlyst® 15 como catalizador puede ser aplicada a una mezcla de derivados furánicos, por ejemplo, 2-metilfurano y furano, generando tres productos principales con fórmulas moleculares: $C_{13}H_{14}O_3$, $C_{14}H_{16}O_3$ y $C_{15}H_{18}O_3$, los cuales resultan unos candidatos adecuados para la producción de hidrocarburos de entre 13 y 15 átomos de C (C13-C15), que darían lugar a moléculas hidrocarbonadas en el rango del diésel después de ser sometidos a procesos de hidrodeseoxigenación.

La etapa de hidrólisis del 2-MF juega un papel vital en el mecanismo del proceso y afecta de manera directa al rendimiento hacia el producto final. Por ello, hemos determinado que en nuestras condiciones de reacción y en presencia de Amberlyst® 15 como catalizador los grupos alquilo tienden a activar el anillo furánico por efecto inductivo, mientras que el grupo carbonilo desactiva el anillo furánico debido a un efecto resonante, de manera similar a lo que sucede con el anillo de benceno en los compuestos aromáticos. Así, hemos determinado el siguiente orden de velocidad para la reacción para la hidrólisis de una serie de derivados furánicos: 2,5-dimetilfurano > 2-metilfurano > furano >> furfural.

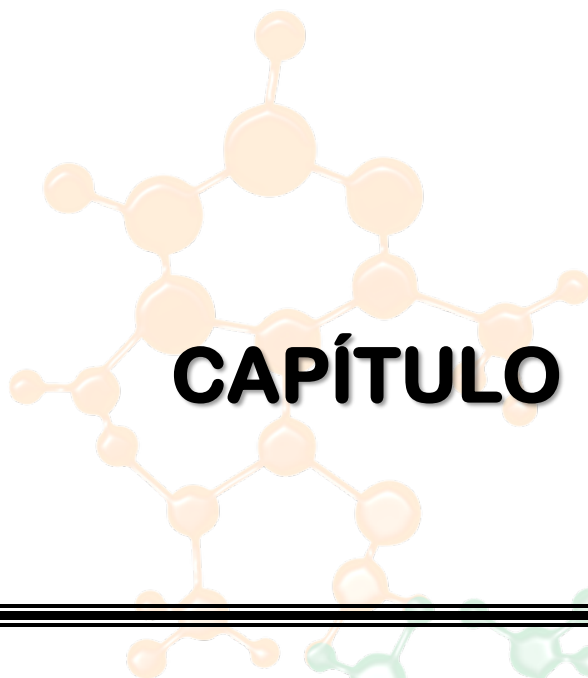
Con el trabajo aquí desarrollado evidenciamos la versatilidad del proceso de hidrólisis/condensación de 2-MF catalizado por Amberlyst® 15 mediante el cual se puede aprovechar una variedad de derivados furánicos para la obtención de moléculas con un elevado número de carbonos, las cuales después de someterse a procesos de hidrogenación o bien hidrodeseoxigenación generan compuestos de interés industrial. Además, el uso de un catalizador heterogéneo y el uso de etanol (o incluso mezclas de agua/etanol) como disolvente, que también puede obtenerse a partir de la biomasa, comprenden varios principios contemplados en el paradigma de la química sostenible.

6.8. REFERENCIAS

- (1) Takagaki, A.; Nishimura, S.; Ebitani, K. *Catal. Surv. from Asia* **2012**, *16* (3), 164–182.
- (2) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 516–547.
- (3) Isikgor, F. H.; C. Remzi Becer. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4497–4559.
- (4) Addepally, U.; Thulluri, C. *Fuel* **2015**, *159*, 935–942.
- (5) Bohre, A.; Dutta, S.; Saha, B.; Abu-Omar, M. M. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3* (7), 1263–1277.
- (6) Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43* (12), 1549–1551.
- (7) Huber, G. W. *Science* **2005**, *308* (5727), 1446–1450.
- (8) Barrett, C. J.; Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *66* (1–2), 111–118.
- (9) West, R. M.; Liu, Z. Y.; Peter, M.; Dumesic, J. A. *ChemSusChem* **2008**, *1* (5), 417–424.
- (10) Sádaba, I.; Ojeda, M.; Mariscal, R.; Fierro, J. L. G.; Granados, M. L. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *101* (3–4), 638–648.
- (11) Sádaba, I.; Ojeda, M.; Mariscal, R.; Richards, R.; Granados, M. L. *Catal. Today* **2011**, *167* (1), 77–83.
- (12) Faba, L.; Díaz, E.; Ordóñez, S. *Biomass and Bioenergy* **2013**, *56*, 592–599.
- (13) *Pinacol Coupling Reaction*; Zerong Wang, Ed.; WILEY-VCH Verlag, 2009.
- (14) Liu, D.; Chen, E. Y. X. *ChemSusChem* **2013**, *6* (12), 2236–2239.
- (15) Wegenhart, B. L.; Yang, L.; Kwan, S. C.; Harris, R.; Kenttämä, H. I.; Abu-Omar, M. M. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2742–2747.
- (16) Huang, Y.-B.; Yang, Z.; Dai, J.-J.; Guo, Q.-X.; Fu, Y. *RSC Adv.* **2012**, *2* (30), 11211–11214.
- (17) Subrahmanyam, A. V.; Thayumanavan, S.; Huber, G. W. *ChemSusChem* **2010**, *3* (10), 1158–1161.
- (18) Balakrishnan, M.; Sacia, E. R.; Bell, A. T. *ChemSusChem* **2014**, *7* (10), 2796–2800.
- (19) Li, S.; Li, N.; Li, G.; Li, L.; Wang, A.; Cong, Y.; Wang, X.; Zhang, T.; Xu, G.; Zhang, T. *Green Chem.* **2015**, *17* (6), 3644–3652.
- (20) Li, G.; Li, N.; Wang, Z.; Li, C.; Wang, A.; Wang, X.; Cong, Y.; Zhang, T. *ChemSusChem* **2012**, *5* (10), 1958–1966.
- (21) Li, G.; Li, N.; Yang, J.; Wang, A.; Wang, X.; Cong, Y.; Zhang, T. *Bioresour. Technol.* **2013**, *134*, 66–72.
- (22) Corma, A.; de la Torre, O.; Renz, M. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (4), 6328–6344.
- (23) Yang, J.; Li, N.; Li, G.; Wang, W.; Wang, A.; Wang, X.; Cong, Y.; Zhang, T.

- ChemSusChem* **2013**, 6 (7), 1149–1152.
- (24) Li, G.; Li, N.; Li, S.; Wang, A.; Cong, Y.; Wang, X.; Zhang, T. *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, 49 (51), 5727–5729.
- (25) Eftax, D. S. P.; Dunlop, A. P. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1317–1319.
- (26) Stroganova, T. A.; Butin, A. V.; Kul, V. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, 37 (8), 3–7.
- (27) Corma Canós, A.; Renz, M.; de la Torre Alfaro, O. Production of Liquid Fuels (Sylvan Liquid Fuels) from 2-methylfuran. WO 2011/070210 A1, 2011.
- (28) Chávez-Sifontes, M. H.; Domine, M. E.; Valencia, S. *Catal. Today* **2015**, 257, 305–317.
- (29) Yati, I.; Yeom, M.; Choi, J. W.; Choo, H.; Suh, D. J.; Ha, J. M. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, 495, 200–205.
- (30) Sharma, M.; Wanchoo, R. K.; Toor, A. P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51 (44), 14367–14375.
- (31) Sharma, M.; Wanchoo, R. K.; Toor, A. P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 2167–2174.
- (32) Graça, N. S.; Pais, L. S.; Silva, V. M. T. M.; Rodrigues, A. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49 (15), 6763–6771.
- (33) Pääkkönen, P. K.; Krause, A. O. I. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, 245 (2), 289–301.
- (34) Granollers, M.; Izquierdo, J. F.; Tejero, J.; Iborra, M.; Fité, C.; Bringué, R.; Cunill, F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49 (8), 3561–3570.
- (35) Corma, A. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **1997**, 97, 2373–2419.
- (36) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed.; Elsevier Science: Amsterdam, 2007.
- (37) Clerici, M. G.; Domine, M. E. In *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis*; John Wiley & Sons, Inc., 2013; pp 21–93.
- (38) Nikbin, N.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G. *ChemSusChem* **2013**, 6 (11), 2066–2068.
- (39) Nikbin, N.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, 485, 118–122.
- (40) Kolah, A. K.; Asthana, N. S.; Vu, D. T.; Lira, C. T.; Miller, D. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47 (15), 5313–5317.
- (41) Granollers, M.; Izquierdo, J. F.; Fité, C.; Cunill, F. *Chem. Eng. J.* **2013**, 234, 266–275.
- (42) Davis, M. E.; Davis, R. J. *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, 1st ed.; McGraw-Hill, 2003.
- (43) Fogler, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th ed.; Pearson Education, Ed.; Prentice Hall International, 2006.
- (44) Yu, W.; Hidajat, K.; Ray, A. K. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, 260 (2), 191–205.

- (45) Nakagawa, Y.; Liu, S.; Tamura, M.; Tomishige, K. *ChemSusChem* **2015**, *8* (7), 1114–1132.
- (46) Seck, K. A.; Olson, E. S. Diesel and jet fuel compositions containing the oxygenated compound 1,2-(ditetrahydrofuryl)ethane derived from renewable furfural. US Patent 8,372,165 B1, 2013.
- (47) Corma Canós, A.; Dómine, M. E.; Valencia Valencia, S. Catalizador y proceso catalítico para la eterificación/reducción de furfural derivados a tetrahidro-furfural éteres. ES 2,462,872 A1, 2011.
- (48) Olah, G. A. Cleaner burning and cetane enhancing diesel fuel supplements. US Patent 5,520,710 A1, 1996.
- (49) Olcay, H.; Subrahmanyam, A. V; Xing, R.; Lajoie, J.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (1), 205.



CAPÍTULO 07

***Hidrogenación/Hidrodesoxigenación
de Compuestos Fenólicos Derivados
de Lignina***



7.1. INTRODUCCIÓN

La biomasa vegetal se compone principalmente de tres biopolímeros: celulosa, hemi-celulosa y lignina, la composición y/o distribución de estos componentes varía dependiendo del tipo de planta, siendo los porcentajes comúnmente encontrados en el caso de la madera de : 38-50% celulosa, 23-32% hemi-celulosa y 15-25% lignina^{1,2}. La lignina es un co-polímero que se deriva principalmente de tres unidades fenilpropano-monoméricas básicas (monolignoles): alcohol *p*-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico (ver Figura 7.1). La lignina es una fuente de materias primas renovables actualmente sub-utilizada ya que alrededor del 90% de este material se quema directamente en las mismas fábricas papeleras en una etapa de recuperación de energía y solamente un 10% se explota comercialmente; sin embargo, durante los próximos años esta fracción de la biomasa impulsará un campo prometedor para la obtención de productos con alto valor añadido³.

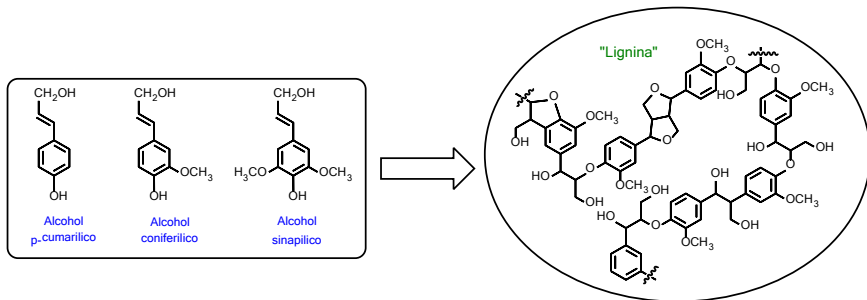


Figura 7.1 Unidades monoméricas básicas que conforman la lignina.

Actualmente existe un marcado interés en el desarrollo de métodos termoquímicos para la transformación de lignina (i.e. pirólisis o hidrólisis) con el objetivo de producir combustibles y/o productos químicos de alto valor añadido. La pirólisis es un proceso de calentamiento rápido de la lignina alcanzando temperaturas entre 500-600°C y en ausencia de oxígeno para obtener una mezcla de productos en diferentes fases: líquida, sólida y gas. Este proceso, puede realizarse solamente de manera térmica o bien de manera combinada térmica/catalítica. Por otro lado la hidrólisis es un proceso que se realiza en fase acuosa normalmente con un catalizador homogéneo de tipo básico y temperaturas entre 200-300°C para obtener una fase orgánica líquida

formada por compuestos oxigenados de bajo peso molecular y una fase sólida o lignina residual⁴.

Así, la fracción orgánica (bio-aceite) obtenida mediante los métodos de despolimerización de la lignina consiste en una mezcla de diferentes compuestos fenólicos que aún no posee propiedades adecuadas para ser utilizada industrialmente (i.e. como combustible) por lo que existe la necesidad de someterla a procesos posteriores con el objetivo de mejorar propiedades como: contenido de agua, pH, relación O/C, relación H/C, contenido de aromáticos, entre otras. Actualmente, son dos los métodos más investigados para la mejora de las propiedades de los bio-aceites: 1) mejoramiento con zeolitas y 2) hidrodeshoxigenación. En el primero de los métodos se aprovecha la elevada densidad de sitios ácidos de los materiales zeolíticos capaces de catalizar en una primera etapa reacciones tipo craqueo para fraccionar las moléculas de alto peso molecular en moléculas de menor peso molecular eliminando oxígeno en forma de agua, CO y CO₂. El segundo método se lleva a cabo en presencia de hidrógeno a temperaturas entre 300-400°C y un catalizador con una función metálica, eliminando oxígeno principalmente en forma de agua⁵⁻⁷.

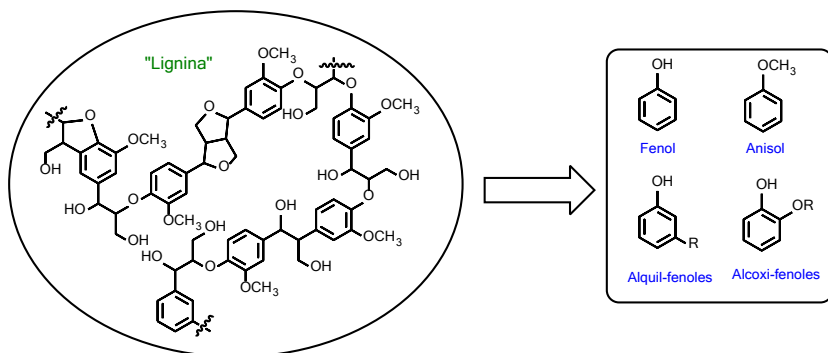


Figura 7.2 Principales tipos de monómeros obtenidos mediante procesos de despolimerización de lignina.

Considerando la complejidad en la composición de los bio-aceites derivados de lignina muchos investigadores han centrado sus trabajos –como primera etapa– en la hidrodeshoxigenación de compuestos modelo, entre ellos: fenol, alquil-fenoles (i.e. 2-etilfenol), anisol y alcoxi-fenoles (i.e. guayacol)^{7,8}, para poder entender el comportamiento del proceso ante la variación de

diferentes parámetros de reacción, estudiar mecanismos, cinéticas de reacción, etc. De esta manera poder encontrar las condiciones para maximizar los rendimientos a los productos deseados.

El proceso de hidrodesoxigenación de compuestos modelo derivados de lignina ocurre mediante dos rutas principales: 1) desoxigenación directa (DDO) la cual implica reacciones de desmetilación, desmetoxilación e hidrogenólisis para formar hidrocarburos aromáticos (i.e. benceno, tolueno y xilenos) y 2) hidrogenación directa del anillo aromático (HYD) para formar cetonas y/o alcoholes, seguida por desoxigenación mediante hidrogenólisis o deshidratación/hidrogenación formando hidrocarburos alifáticos tipo cíclicos o de cadena abierta. Estas rutas pueden ocurrir paralelamente o de forma única lo cual depende principalmente de las propiedades del catalizador (i.e. tipo de metal y tipo de soporte), de las condiciones de reacción (i.e. temperatura y presión) e incluso del tipo de reactor^{7,9,10}.

Para este proceso han sido estudiados una serie de catalizadores, entre los que destacan: catalizadores industriales utilizados en procesos de hidrotratamiento (i.e. catalizadores tipo NiMo o CoMo) y catalizadores basados en metales nobles (i.e. Pd, Pt, Ru y Rh) sobre distintos soportes (i.e. óxidos metálicos, materiales con porosidad controlada, carbones activados, etc.). Además, como alternativa a los dos grupos de catalizadores anteriores actualmente se están estudiando catalizadores basados en metales de transición menos costosos (i.e. Ni, Cu y Fe) soportados sobre óxidos metálicos –simples o mixtos– o materiales porosos ordenados¹¹.

Con respecto al tipo de reactores utilizados, encontramos que el proceso de hidrodesoxigenación ha sido estudiado en reactores continuos ya sea en fase líquida –utilizando como alimentación el compuesto puro o en disolución– o en fase gas, en ambos casos puede estudiarse a presión atmosférica o con el sistema presurizado. Además de los reactores continuos este proceso ha sido estudiado en sistemas de reactores discontinuos, utilizando distintos disolventes polares o no polares⁸.

Cabe destacar que son pocos los trabajos científicos en los cuales se estudia la reacción de hidrodesoxigenación de bio-aceites o de compuestos fenólicos en fase acuosa^{12,13}, principalmente debido a que este medio tiende

a disminuir tanto la actividad como la estabilidad de los catalizadores. Por esta razón la mayoría de los trabajos científicos centran sus estudios en la reacción de hidrodeshidrogenación de un solo compuesto modelo y utilizando como medio de reacción disolventes orgánicos^{14,15}.

En el presente capítulo hemos desarrollado el estudio de la reacción de hidrodeshidrogenación de una mezcla de compuestos modelo derivados de lignina –composición aproximada a la de los bio-aceites obtenidos mediante hidrólisis básica de lignina–, utilizando una combinación de etanol/agua como disolvente. Nuestra intención es encontrar las condiciones adecuadas que permitan la integración de las etapas de despolimerización de la lignina (i.e. hidrólisis) con las posteriores etapas de mejoramiento de los bio-aceites. El proceso ha sido llevado a cabo en reactores discontinuos tipo autoclave en condiciones moderadas de reacción (200-250°C y 20 bares de H₂), siendo estas condiciones menos drásticas que las utilizadas en la mayor parte de los estudios encontrados en bibliografía, lo que permitirá un ahorro significativo tanto en costes energéticos, como en consumo de hidrógeno de cara a una futura aplicación industrial.

Dado que son pocas las investigaciones desarrolladas en medio acuoso, y teniendo en cuenta que nuestras condiciones de temperatura y presión son menores a la de la mayoría de trabajos, hemos propuesto estudiar catalizadores basados en tres distintos metales soportados (i.e. Pd, Pt y Ru) sobre diferentes óxidos metálicos (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SiO₂, CeO₂, ZnO y MgO), para evaluar si existen diferencias significativas en cuanto a actividad y selectividad a productos en nuestras condiciones de reacción.

El objetivo final es seleccionar los catalizadores con mejores prestaciones y evaluar su actividad en la hidrodeshidrogenación de una mezcla de derivados de lignina obtenida a partir del proceso de despolimerización en fase acuosa de lignina tipo Kraft mediante un catalizador básico de tipo homogéneo (i.e. hidróxido de sodio). De esta manera intentaremos desarrollar una etapa de mejora o “*up-grading*” de la calidad de esas fases orgánicas obtenidas mediante procesos primarios de tratamiento de las fracciones derivadas de biomasa de tipo ligno-celulósica.

La tarea no será sencilla, puesto que estudios previos confirman que la hidrodeshidrogenación de compuestos fenólicos derivados de lignina es un proceso complejo el cual puede tener lugar mediante diferentes rutas dependiendo de la estructura del compuesto estudiado, tipo de catalizador y de las condiciones de reacción, entre las principales encontramos: A) la formación de alquil-bencenos producto de la ruptura directa del enlace $C_{aromático}-O-H$ (hidrogenólisis directa) o del enlace $C_{aromático}-O-R$ (deshidrogenación directa), B) la hidrogenación previa del anillo aromático seguido por una reacción de deshidratación generando una mezcla de alquenos y una posterior hidrogenación para formar los cicloalcanos correspondientes (hidrogenación directa) y C) transformación vía desproporción e isomerización mediante un mecanismo de trans-alkilación (isomerización ácida)^{7,9,10}.

Los diferentes tipos de procesos, que han sido hasta el momento utilizados para la mejora (i.e. hidrotratamiento, hidrodeshidrogenación, etc.), se describen a continuación.

7.1.1. Catalizadores para hidrotratamiento

Los primeros catalizadores estudiados para la mejora de bio-aceites obtenidos a partir de la despolimerización de lignina, así como también en la hidrodeshidrogenación de compuestos modelo derivados de lignina fueron catalizadores para hidrodeshidrosulfuración (HDS): $NiMoS/Al_2O_3$ y $CoMoS/Al_2O_3$, este tipo de catalizadores han sido utilizados durante décadas en la industria petroquímica siendo bien conocidos sus mecanismos de reacción y capacidades para eliminar hetero-átomos (i.e. azufre, nitrógeno y oxígeno) y generar hidrocarburos de tipo aromático o hidrocarburos saturados^{16,17}.

En la década de los 70's encontramos una de las primeras publicaciones que revelan el potencial de este tipo de catalizadores para conversión de lignina en productos químicos de interés industrial¹⁸. Posteriormente en la década de los 80's Hurff y Klein estudiaron la hidrodeshidrogenación de anisol y guayacol mediante $CoMo/Al_2O_3$, observando que la distribución de productos es función del tiempo de reacción, postulando la desmetilación como primera etapa de este proceso. Estos autores sugirieron además que la presencia de un grupo hidroxilo en posición *orto*- con respecto al grupo metoxilo –en el

caso del guayacol— induce un aumento en la velocidad de la reacción de desmetilación¹⁹. Dicha observación fue posteriormente corroborada por investigadores de la Universidad de Toronto²⁰ y también por Bredenberg *et al.* quienes mostraron que el orden de reactividad en la formación de hidrocarburos a partir de alcoxi-fenoles es como sigue: *meta*- >> *orto*- > *para*-²¹. En esta misma línea Laurent y Delmon —en la década de los 90's— estudiaron la hidrodeshidrogenación de guayacol sobre las formas sulfuradas de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃, proponiendo un esquema completo de reacción que implica la desmetilación como primera etapa para formar catecol, luego este compuesto es desoxigenado mediante etapas de hidrogenólisis generando benceno, e incluso ciclohexano y/o *n*-hexano como productos finales, dependiendo de las condiciones de reacción y del catalizador utilizado^{22,23}.

Recientemente, se ha descrito que la hidrodeshidrogenación de compuestos como el fenol y alquil-fenoles procede mediante dos rutas paralelas (hidrogenación directa/deshidrogenación directa: HYD/DDO) y que la incorporación de promotores (i.e. Co o Ni) a catalizadores como Mo/Al₂O₃ además de aumentar la actividad del catalizador induce un cambio en el mecanismo de la reacción. Así, los catalizadores tipo CoMo favorecen ambas rutas mientras que los catalizadores tipo NiMo favorecen mayoritariamente la ruta de hidrogenación directa. Para compuestos de tipo alquil-fenoles varios autores han concluido que los efectos estéricos de las moléculas influyen en la eficiencia de la reacción según el siguiente orden de reactividad: *para*- > *meta*- > *orto*-²⁴⁻²⁶.

La hidrodeshidrogenación de anisol en presencia de CoMo/ γ -Al₂O₃ genera fenol, benceno, tolueno y cresoles como productos principales de reacción, siendo la conversión de anisol favorecida cuando el catalizador se encuentra en su forma sulfurada. La selectividad a hidrocarburos del catalizador se ve modificada como función de la temperatura de la reacción (aromáticos a 250°C, alifáticos cíclicos a 300°C), mientras que la adición de H₂S no afecta significativamente el nivel de conversión de anisol, pero favorece la ruta de desmetilación, suprimiendo la ruta de hidrogenólisis y aumentando la selectividad a fenol^{27,28}. Jongerius A. *et al.*²⁹, informan respecto de la

hidrodesoxigenación de diversos compuestos fenólicos trabajando a 300°C, 50 bares H₂ y utilizando dodecano como disolvente en un reactor discontinuo, siendo el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ capaz de catalizar mayoritariamente y de forma paralela la ruta de desmetilación y la ruta de desmetoxilación, generando elevadas selectividades a productos como fenol y cresoles²⁹.

Romero Y. *et al.*²⁶, estudiaron la hidrodesoxigenación de 2-etilfenol sobre catalizadores de Mo/Al₂O₃ –con y sin promotores– en condiciones similares al proceso convencional de hidrodesulfuración (7 MPa y 340°C), encontrando una actividad ligeramente superior para los catalizadores de níquel en comparación a los catalizadores de cobalto; además los catalizadores de níquel resultaron ser más selectivos al mecanismo de hidrogenación que los catalizadores de cobalto (relación de productos DDO/HYD: 0,1 y 0,4, respectivamente). Sin embargo, los catalizadores de níquel resultaron ser menos estables al mostrar un 16% de pérdida de actividad frente a un 8% por parte de los catalizadores de cobalto después de 35 h de reacción²⁶.

El guayacol es uno de los compuestos modelo más investigados en el proceso de hidrodesoxigenación en presencia de diversos tipos de catalizadores. Bui V. *et al.*^{30,31}, han estudiado catalizadores de molibdeno (MoS₂) en esta reacción, describiendo que el uso de promotores (i.e. Co) aumenta significativamente la velocidad de reacción y también modifica el mecanismo de reacción al favorecer la desmetoxilación directa sobre la desmetilación que es favorecida por los catalizadores sin promotores. Así, para conversiones de guayacol del 50% se observa la formación de benceno como producto mayoritario (rendimiento de 40%). Además, se menciona que la acidez del soporte (i.e. γ -alúmina) favorece la formación de productos metilados y productos pesados precursores de coque que inactivan el catalizador, por lo que el uso de soportes con menor acidez (i.e. titania o zirconia) se propone como alternativa. En este sentido, un catalizador de CoMoS/ZrO₂ resultó 4 veces más activo y selectivo que los catalizadores con soportes de alúmina o titania. Los mejores rendimientos obtenidos en este caso posiblemente se deban al carácter anfótero del ZrO₂, que evita la formación de productos pesados y a los grupos hidroxilos expuestos en la

superficie que actúan como sitios de adsorción selectivos para los enlaces $C_{arom}-O$ ^{30,31}.

Varios autores reportan materiales silíceos mesoporosos tipo SBA-15 o zeolíticos tipo HZSM-5 como una buena alternativa de soportes para catalizadores tipo NiMo o CoMo en la hidrodeshidrogenación de anisol ya que poseen alta área superficial, estructura de poros controlada y una elevada estabilidad térmica. En términos generales la actividad observada con los catalizadores basados en níquel es mayor que la actividad de los catalizadores basados en cobalto; esto puede deberse a una fuerte interacción del cobalto con soportes de tipo ácido. Dependiendo de las condiciones de reacción se pueden obtener fenol como producto mayoritario seguido de cresoles y xilenoles, o bien compuestos saturados como: ciclohexanona, ciclohexanol o ciclohexano. Además, la incorporación de fósforo (0,5 %p/p) en el catalizador mejora ligeramente la actividad y estabilidad del catalizador, pero no la selectividad a productos hidrodeshidrogenados^{32,33}.

Otro tipo de soporte que ha sido utilizado para los catalizadores de MoS_2 son los carbones activados, Ruiz *et al.*³⁴, sugieren que la dispersión del metal es afectada principalmente por las características químicas de la superficie del catalizador (i.e. pzc) y en menor medida por las propiedades texturales de estos (i.e. porosidad), una mayor dispersión del metal mejora las conversiones de guayacol, mientras que las características químicas superficiales de estos catalizadores no modifican la selectividad –relación fenol/catecol– de la reacción³⁴.

También se encuentran informes por varios autores que la estabilidad de los catalizadores de hidrodeshidrogenación en presencia de grandes cantidades de compuestos oxigenados o grandes cantidades de agua es limitada. Esto se debe principalmente a modificaciones estructurales en los bordes activos de las zonas sulfuradas del catalizador, así como por la oxidación parcial de la fase sulfurada y también por la deposición de coque. El efecto desactivante del agua sobre estos catalizadores puede explicarse debido a la formación de una capa de especies tipo sulfato que van cubriendo los sitios activos provocando la caída paulatina de la actividad de los catalizadores^{16,35,36}.

En general la pérdida de azufre durante el proceso de hidrodeshidrogenación se presenta como una de las principales desventajas de estos catalizadores de hidrodeshidrosulfuración, ya que necesitan de una fuente externa de azufre (i.e. H_2S o CS_2) para regenerar las especies activas, habiéndose descrito además que este azufre liberado en el proceso tiende a formar productos azufrados con los sustratos que están siendo tratados³⁷⁻³⁹.

El catalizador de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es muy sensible a la desactivación por presencia de agua, particularmente se ha encontrado que la presencia de agua afecta más a los sitios activos involucrados en la ruta HYD que a los sitios activos responsables de la ruta DDO. En este sentido, la adición de promotores (i.e. Ni o Co) además de producir aumentos en la actividad intrínseca del catalizador proporciona una mejora en la estabilidad de las fases activas frente al envenenamiento por agua e incluso proporciona cierto grado de reversibilidad a este fenómeno⁴⁰. Gandarias I. *et al.*⁴¹, han estudiado el efecto de la adición de molibdeno o tungsteno como promotores a catalizadores de hidrotreatmento basados en níquel para la hidrodeshidrogenación de fenol en un reactor de lecho fijo (mezcla de alimentación: 1% de fenol en octano a $10 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$). Los productos principales obtenidos fueron: benceno, ciclohexano, ciclohexeno y metilciclopentano, este último producto fue obtenido con una selectividad del 50% cuando el catalizador de NiW fue utilizado en su forma sulfurada. El catalizador de NiMo resultó ser más activo que el catalizador de NiW para todo el rango de temperaturas estudiado (tanto en su forma reducida, como en su forma sulfurada); mientras que, la forma reducida del catalizador de NiMo resultó ser más activa que su forma sulfurada principalmente a temperaturas moderadas (200 y 250°C)⁴¹.

Además de los típicos catalizadores de hidrotreatmento basados en níquel o cobalto utilizados para hidrodeshidrosulfuración, también se ha informado que catalizadores basados en metales como renio soportado sobre alúmina, zirconia o sílice resultan activos para el proceso de hidrodeshidrogenación de compuestos fenólicos⁴²⁻⁴⁴. Así, Ruiz P. *et al.*⁴³, han ensayado un catalizador de este metal soportado sobre zirconia para la hidrodeshidrogenación de 2-metoxifenol en CS_2 , reportando que este catalizador resulta más activo que el catalizador comercial de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ especialmente al ser activado en

presencia de una mezcla de N_2/H_2S debido a la formación de vacantes tipo $ReS_{(2-x)}$ en la fase activa las cuales aparentemente favorecen la ruta de desmetoxilación aumentando por lo tanto la selectividad a fenol⁴³. De manera similar como sucede con los catalizadores de Ni o Co los catalizadores de Re también son afectados de manera negativa por la presencia de agua provocando una pérdida significativa de la actividad, esto principalmente debido tanto a una disminución en la dispersión del metal como a la adsorción preferencial del agua sobre sitios ácidos, descartándose los cambios en el estado de oxidación del metal o la lixiviación del metal hacia la fase líquida⁴⁴.

Todo lo antes mencionado denota que los catalizadores clásicos para hidrotratamiento utilizados en la industria petroquímica presentan una serie de desventajas cuando son utilizados en la hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos, estando estas desventajas principalmente relacionadas con la necesidad de utilizar una fuente externa de azufre, lo cual incrementaría los costos económicos del proceso, con la formación de subproductos de tipo azufrados, y además, con los problemas de estabilidad frente a cantidades elevadas de agua en el medio. Este último punto resulta crucial si consideramos que las fracciones orgánicas provenientes de procesos de despolimerización de la lignina contienen cantidades elevadas de agua, ya sea porque provienen de pirólisis de lignina o bien porque los procesos previos son realizados en fase acuosa (i.e. hidrólisis en medio básico). De cara a una integración de las etapas previas de despolimerización de lignina junto con las posteriores etapas de mejora para los bio-aceites obtenidos resulta necesario el desarrollo de catalizadores de hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos que presenten, además de una buena actividad, una muy buena estabilidad y resistencia en medios acuosos tanto neutros como ácidos o básicos.

7.1.2. Catalizadores basados en metales nobles

Como alternativa a los catalizadores típicos de hidrotratamiento (i.e. HDS) se ha propuesto el uso de catalizadores basados en metales nobles (i.e. Pd, Pt y Ru) soportados sobre diferentes tipos de soportes, entre ellos: óxidos metálicos simples, óxidos metálicos mixtos, materiales microporosos ordenados (tipo zeolitas), materiales mesoporosos ordenados (tipo MCM-41),

materiales carbonosos, entre otros. La principal razón para el uso de este tipo de catalizadores radica en su bien conocida capacidad para la activación de la molécula de hidrógeno (adsorción y disociación) incluso en condiciones moderadas de reacción^{8,11}

Una gran variedad de catalizadores basados en metales nobles soportados han sido utilizados para estudiar la hidroxigenación de fenol, alquil-fenoles y alcoxi-fenoles, concluyendo que para este tipo de catalizadores el proceso de hidroxigenación implica una combinación de reacciones de hidrogenación/deshidratación en lugar de la hidrogenólisis directa de los enlaces $C_{aromático}-O-H$ o $C_{aromático}-O-R$ ²⁵. A continuación presentamos una breve reseña para la hidroxigenación de compuestos modelos derivados de lignina (i.e. fenol, alquil-fenoles y alcoxi-fenoles) realizada mediante catalizadores sólidos basados en metales nobles.

Fenol

La hidroxigenación de fenol en fase acuosa ha sido estudiada por Lercher *et al.*^{12,45,46}, utilizando catalizadores basados en metales nobles (i.e. Pd, Pt y Ru) sobre soportes como: C, Al_2O_3 , SiO_2 , etc., y trabajando con diferentes condiciones de pH. En general los distintos catalizadores tienden a formar mayoritariamente ciclohexanol en medio neutro así como también en medio básico, mientras que en medio ácido los catalizadores con soportes tipo óxido forman mayoritariamente ciclohexanona, ciclohexanol y ciclohexano en proporciones similares; así mismo los catalizadores soportados sobre carbón forman mayoritariamente ciclohexano. Se concluye que la hidroxigenación de fenol en fase acuosa y catalizada por este tipo de metales procede mediante un mecanismo de cuatro etapas, siendo necesarios sitios metálicos para las etapas de hidrogenación y sitios ácidos tipo Brønsted para la etapa de deshidratación (etapa limitante de la velocidad de reacción, $TOF = 15 \text{ mol}_{ciclohexanol} \text{ mol}_{H^+}^{-1} \text{ h}^{-1}$)^{12,45,46}.

He J. *et al.*⁴⁷, han estudiado las distintas etapas para el proceso de hidroxigenación de fenol en diferentes disolventes (i.e. agua, metanol y hexadecano) utilizando un sistema Pd/C + H-ZSM-5 como catalizador, los resultados indican que el disolvente puede influenciar la cinética de la reacción debido a factores como: la solubilidad del H_2 , las interacciones disolvente-

reactivo y la adsorción competitiva disolvente-reactivo sobre el catalizador. La velocidad de la reacción de hidrogenación de fenol (etapa 1 del proceso de HDO) se ve afectada principalmente por las propiedades del catalizador más que por la solubilidad del H₂ en las condiciones de trabajo. Además, las propiedades del disolvente modifican el mecanismo del proceso induciendo un drástico descenso en la selectividad a ciclohexano⁴⁷. Estos investigadores concluyen que la combinación de la función hidrogenante del catalizador Pd/C con la función deshidratante del catalizador H-ZSM-5, muestra una buena selectividad en la eliminación de grupos oxigenados (i.e. carbonilos, hidroxilos y alcoxi) en compuestos fenólicos derivados de lignina tipo monómeros e incluso dímeros disueltos en fase acuosa, mediante un proceso integrado que implica hidrogenaciones y deshidrataciones⁴⁸; en esta misma línea Yoon J. S. *et al.*⁴⁹, han reportado un proceso en dos etapas con el cual es posible obtener hidrocarburos saturados (en el rango: C₆-C₁₃) a partir de la hidrodeshidrogenación de un dímero fenólico derivado de lignina disuelto en *n*-decano, la primera etapa (catalizador: óxido mixto sílice-alúmina tipo aerogel) implica la ruptura del enlace éter α -O-4 mediante craqueo o isomerización del dímero y la segunda etapa (catalizador: Ru/sílice-alúmina comercial) consiste en la hidrodeshidrogenación de la mezcla obtenida en la primera etapa⁴⁹. Siguiendo la analogía del sistema catalítico anterior Güvenatam B. *et al.*⁴⁶, han descrito la hidrodeshidrogenación de diferentes dímeros catalizada por un sistema catalítico de Pt/C + H₃PO₄, para los dímeros con enlaces tipo éter la selectividad a productos hidrodeshidrogenados se ve favorecida al realizar la reacción en pH ácido (i.e. de 45% a 72%); mientras que, para los dímeros con enlaces tipo C-C la modificación del pH del medio no produce cambios en la conversión y selectividad de la reacción⁴⁶.

Recientemente Echeandia S. *et al.*⁵⁰, reportan que la combinación de zeolita H-Y con alúmina —especialmente la relación 20:80 en peso— resulta un buen soporte para un catalizador de paladio en la hidrodeshidrogenación de fenol, alcanzando conversiones del 60% que superan en un 25% a las obtenidas cuando el catalizador tiene como soporte la zeolita o el óxido sin combinar, obteniéndose además selectividades del 95% respectivas a la suma de ciclohexeno y ciclohexano. La combinación de ambos sólidos provee una

cantidad moderada de sitios Brønsted lo que evita la formación de una cantidad elevada de depósitos de coque, y posiblemente favorecen la dispersión del metal en la superficie del catalizador. Sin embargo, después de 16 horas de trabajo todos los catalizadores ensayados mostraron un descenso en la actividad debido a la formación y retención de coque, encontrándose que la cantidad de coque formado está directamente relacionado con las propiedades de acidez del soporte⁵⁰.

Alquil-fenoles

El platino soportado sobre soportes como sílice o alúmina ha mostrado buena actividad para la producción de hidrocarburos aromáticos (i.e. tolueno) a partir de la hidroxigenación de *m*-cresol en un reactor de lecho fijo siendo el catalizador Pt/SiO₂ el que consigue las mejores conversiones y selectividades al ser comparado con el catalizador cuyo soporte es Al₂O₃. Para ambos catalizadores la presión de H₂ y la relación catalizador/*m*-cresol (W/F) son factores que afectan de manera directamente proporcional la conversión del compuesto fenólico; además, ambos catalizadores muestran similar resistencia al trabajar durante 5 horas en continuo, aunque el catalizador Pt/Al₂O₃ recupera completamente su actividad después de un proceso de regeneración a diferencia del catalizador Pt/SiO₂ que sólo recupera en un 63% de su actividad⁵¹.

Se han estudiado también catalizadores de platino o paladio soportado sobre SiO₂, TiO₂ y ZrO₂, proponiéndose que el tipo de soporte favorece ciertas etapas del proceso de hidroxigenación influyendo en la selectividad hacia los productos finales. Además, se postula un mecanismo de reacción que tiene como paso clave un equilibrio tautomérico entre el fenol y una cetona, la cual posteriormente experimenta reacciones de hidrogenación, deshidratación y deshidrogenación; dichas etapas del proceso son sustentadas por valores de las constantes de velocidad obtenidas a partir de las ecuaciones cinéticas deducidas mediante de un modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood^{52,53}.

Ohta H. *et al.*⁵⁴, reportan un catalizador bimetálico altamente selectivo para la hidroxigenación de 4-*n*-propilfenol (Pt-Re/ZrO₂) el cual alcanza una conversión del 91% y un rendimiento a productos de HDO del 86,1%; la variación en la relación molar Pt/Re no afecta significativamente la conversión,

mientras que produce un ligero aumento en la selectividad a *n*-propilbenceno (Pt/Re: 3)⁵⁴.

Recientemente Zanuttini M. *et al.*⁵⁵, han determinado que la densidad, tipo y fortaleza de los sitios ácidos en el soporte catalítico juegan un papel importante en la hidrodeshidrogenación de *m*-cresol. Así, una elevada densidad de sitios ácidos es perjudicial para la estabilidad del catalizador debido a la formación de coque, al mismo tiempo que la estabilidad del catalizador también parece ser función de la estructura morfológica del soporte, ya que los soportes zeolíticos mostraron una desactivación más rápida que el resto de soportes, principalmente debido al bloqueo de los poros por la formación de coque. Finalmente, estos investigadores encontraron que una elevada relación molar entre sitios metálicos y sitios ácidos favorece el rendimiento ha tolueno como producto principal de la reacción⁵⁵.

Los soportes zeolíticos (i.e. H-ZSM-5 o H-BETA) además de poseer la acidez necesaria para catalizar etapas de deshidratación durante el proceso de hidrodeshidrogenación, también han mostrado la capacidad de promover las reacciones de trans-alkilación generando como productos alquil-bencenos (i.e. tolueno o xilenos) compuestos que pueden ser incorporados directamente a la gasolina o bien ser utilizados directamente como disolventes o intermedios en la industria petroquímica⁵⁶⁻⁵⁸. Además, este tipo de soportes zeolíticos son capaces de catalizar reacciones de hidro-alkilación (i.e. H-BETA) para así generar bi-cicloalcanos o tri-cicloalcanos (C12-C18) los cuales se encuentran dentro del rango de diésel¹³.

Guayacol

El guayacol probablemente sea el compuesto modelo derivado de lignina más estudiado en las reacciones de hidrodeshidrogenación debido a que es uno de los componentes mayoritarios en los bio-aceites obtenidos por despolimerización de lignina, y además presenta dos diferentes funciones oxigenadas (Ar-OH y Ar-OCH₃) las cuales están presentes en la mayoría de los compuestos fenólicos derivados de lignina.

Diferentes metales nobles (i.e. Pt, Pd, Rh y Ru) sobre soportes tipo carbón han sido ensayados como catalizadores de hidrodeshidrogenación en un reactor de lecho fijo, resultando el catalizador de platino el más activo y

estable durante 5 horas de trabajo, mientras que el catalizador de paladio resultó ser el más selectivo a fenol. Para todos los catalizadores se detectó catecol como producto intermedio principal lo cual es indicativo de que en estas condiciones de reacción los catalizadores favorecen la ruta de desmetilación/desmetoxilación en detrimento de la hidrogenación directa del anillo aromático. La desactivación observada en los catalizadores se debe principalmente a la adsorción de especies poli-aromáticas (i.e. bifenilo y naftaleno) y no a cambios morfológicos en la estructura del catalizador como por ejemplo: disminución del área superficial o aumento del tamaño de partículas metálicas⁵⁹. De manera distinta al mecanismo propuesto por los investigadores anteriores, Lee C. *et al.*⁶⁰, han observado la capacidad del rodio y el rutenio para hidrogenar el anillo aromático del guayacol formando 2-metoxiciclohexanol, el cual posteriormente es hidrodesoxigenado hasta ciclohexano en función de la acidez del soporte utilizado (i.e. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ o Carbón-NAC). Estos autores además reportan que la hidrogenación del anillo aromático se produjo a temperaturas más bajas que la desmetoxilación y/o hidrogenólisis⁶⁰.

Para elucidar con mayor precisión qué funciones del catalizador catalizan las diversas reacciones, Nimmanwudipong T. *et al.*^{61,62}, han utilizado un catalizador de platino soportado sobre alúmina en condiciones moderadas de reacción para la hidrodesoxigenación de guayacol, demostrando que en estas condiciones la reacción de desoxigenación —eliminación del grupo metoxi— es más rápida que la reacción de hidrogenólisis —eliminación del grupo hidroxil—; siendo los principales productos observados fenol, catecol y 3-metilcatecol⁶¹. Cuando en lugar de alúmina se utilizó óxido de magnesio como soporte del Pt, los productos comúnmente formados mediante reacciones de trans-alquilación no fueron observados en cantidades significativas, siendo fenol y catecol los principales productos, apareciendo también ciclopentanona como un producto inesperado⁶².

El óxido de zirconio también ha sido utilizado como soporte para catalizadores de rodio (mono y bimetálicos), resultando estos materiales más efectivos que catalizadores de CoMo y NiMo en la hidrodesoxigenación de guayacol, especialmente cuando se trabaja a temperaturas de 300°C. El uso

de rodio en combinación con metales nobles (i.e. Pt o Pd) permite disminuir la temperatura de reducción del catalizador ($T_{\text{reducción}}$: Rh > PtRh > PdRh) pero no produce una mejora significativa en su actividad (conversión de guayacol: Rh \approx PtRh > PdRh). En este sentido, los catalizadores de rodio producen en un primer momento la hidrogenación del anillo aromático seguido por etapas de desmetoxilación y/o hidrogenólisis, de manera contraria a lo observado con catalizadores de CoMo y NiMo⁶³. Reacciones de hidrodeshidrogenación de guayacol estudiadas a más bajas temperaturas (i.e. 100°C) con estos mismos catalizadores de metales nobles soportados sobre óxido de zirconio muestran que el catalizador de rodio resulta ser el más activo (conversión: 98,9%), mientras que la combinación de metales (i.e. PdPt, RhPd y RhPt) no produce resultados favorables, es más la combinación de PdPt produce una caída en la conversión de guayacol. Basándose en la distribución de productos obtenidos a estas temperaturas se confirma que estos metales son capaces de catalizar la transferencia de metilo y la hidrogenación parcial del anillo aromático³⁹.

7.1.3. Mecanismos involucrados en el proceso de hidrodeshidrogenación

Como ya hemos mencionado en apartados anteriores el proceso de hidrodeshidrogenación de compuestos fenólicos derivados de lignina ocurre principalmente mediante dos rutas: 1) desoxigenación directa (DDO) la cual implica mecanismos de hidrogenólisis, desmetilación o desmetoxilación para formar hidrocarburos aromáticos y 2) hidrogenación del anillo aromático (HYD) para formar alcoholes, los cuales posteriormente pueden experimentar desoxigenación ya sea por hidrogenólisis o mediante deshidratación/hidrogenación formando hidrocarburos alifáticos. Estas rutas pueden ocurrir paralelamente o de forma única lo cual depende principalmente de las características propias del catalizador (i.e. tipo de metal y tipo de soporte), de las condiciones de reacción (i.e. temperatura y presión) e incluso del tipo de reactor (si la reacción se lleva a cabo en fase líquida o en fase gas).

Para catalizadores típicos de hidrodeshidrogenación (Mo/Al₂O₃) encontramos que la hidrodeshidrogenación de compuestos como el fenol y

alquil-fenoles procede mediante dos rutas paralelas (HYD/DDO). En estos catalizadores, la incorporación de promotores tipo Co o Ni además de aumentar la actividad del catalizador induce un cambio en el mecanismo de la reacción; así, los catalizadores tipo CoMo favorecen ambas rutas (HYD/HDO) mientras que los catalizadores tipo NiMo favorecen preferentemente la ruta de hidrogenación directa.

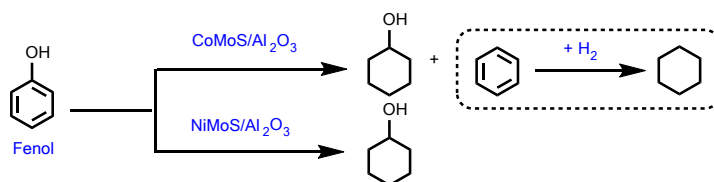


Figura 7.3 Hidrodesoxigenación de fenol mediante catalizadores de hidrodesulfuración tipo NiMo y CoMo soportados sobre alúmina.

Para los alquil-fenoles varios autores han concluido que los efectos estéricos de las moléculas influyen en la eficiencia de la reacción según el siguiente orden de reactividad: *para*-alquil-fenol > *meta*-alquil-fenol > *orto*-alquil-fenol^{24-26,64}.

Cuando la hidrodesoxigenación de fenol es catalizada por metales nobles soportados sobre diversos soportes el mecanismo de la reacción favorece la ruta de hidrogenación directa (HYD) con altas selectividades a ciclohexanol. Cuando la reacción se lleva a cabo en fase gas se obtienen conversiones más elevadas con platino que con paladio, siendo el platino más selectivo hacia la producción de ciclohexanol mientras que el paladio favorece la producción de ciclohexanona⁶⁵. Cuando la reacción de hidrodesoxigenación de fenol se lleva a cabo en fase acuosa y con metales soportados sobre carbón (i.e. Pd, Pt, Ru y Rh) no se observa diferencia en la conversión de fenol obtenida con los distintos metales, ni tampoco en cuanto a la selectividad hacia ciclohexanol⁴⁵.

En general y según los datos de bibliografía, los soportes con acidez tipo Lewis tienden a mejorar la selectividad a ciclohexanona, ya que favorecen la isomerización entre 1-ciclohexen-1-ol y ciclohexanona (Figura 7.4) mediante el establecimiento de un equilibrio ceto-enólico¹².

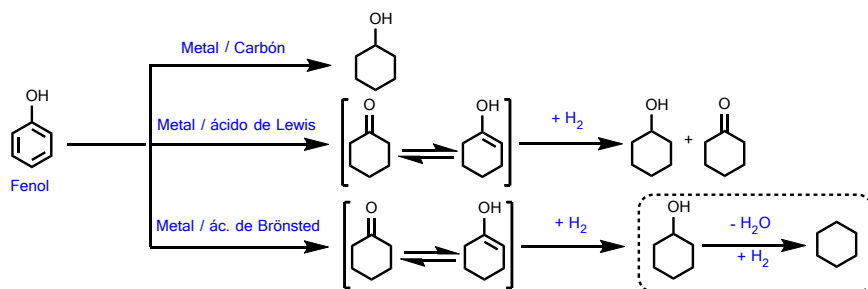


Figura 7.4 Efecto del tipo de soporte en la hidredesoxigenación de fenol mediante catalizadores basados en metal noble soportado (i.e. Pd o Pt).

Por otro lado, es bien sabido que los ácidos tipo Brønsted son capaces de catalizar reacciones de deshidratación de alcoholes, propiedad que ha sido bien aprovechada por el grupo de investigación del Prof. Johannes Lercher quien ha demostrado como una serie de sistemas catalíticos bi-funcionales (metal-acido): Pd/C + ácido fosfórico⁴⁵, Pd/C + Nafion/silica⁶⁶, Pd/C + H-ZSM-5⁴⁸, Ni/H-ZSM-5⁶⁷, son capaces de producir a partir de diversos compuestos fenólicos derivados de lignina una serie de mezclas de cicloalcanos con potencialidades para su utilización como combustibles.

Ha sido observado que la hidredesoxigenación de *m*-cresol en fase gas y catalizada por platino o paladio soportados sobre diferentes soportes produce tolueno como producto principal, mediante un mecanismo que involucra un alcohol insaturado muy reactivo (3-metil-3,5-ciclohexadienol) como intermedio el cual experimenta una rápida deshidratación estabilizándose mediante la recuperación de la aromaticidad del anillo de seis miembros (Figura 7.5).

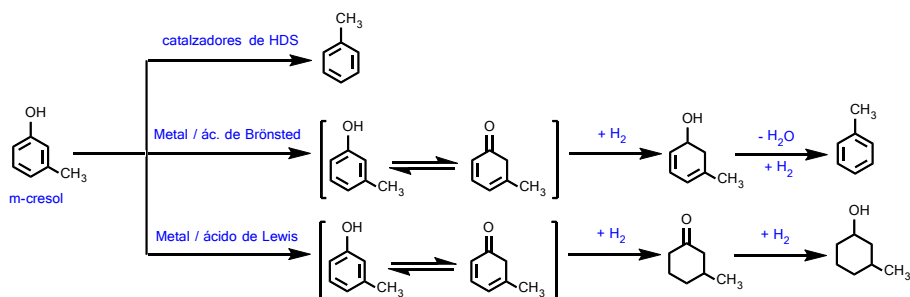


Figura 7.5 Mecanismo de hidredesoxigenación de *m*-cresol en función del tipo de catalizador. catalizadores de HDS vs. catalizadores tipo metal noble sobre soportes con distinta acidez.

Dicho intermedio puede formarse por hidrogenación de un doble enlace (C=C) adyacente al enlace $C_{\text{aromático}}\text{-OH}$ del *m*-cresol (hidrogenación parcial)⁵¹ o bien como propone el grupo del Prof. Daniel Resasco mediante la hidrogenación de una cetona (3-metil-3,5-ciclohexadienona) formada a partir de un equilibrio de tautomerización ceto-enólica^{52,53,68}.

El mecanismo para la hidrodeshidrogenación de anisol resulta ser muy similar en su primera etapa ya sea si la reacción es catalizada por catalizadores típicos de hidrodeshidrogenación (i.e. NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃) o cuando es catalizada por metales soportados sobre óxidos (i.e. Pt/SiO₂ y Rh/CeO₂), iniciándose con reacciones de ruptura de los enlaces $C_{\text{aromático}}\text{-O}$ y/o $C_{\text{metil}}\text{-O}$ (desmetoxilación y/o desmetilación, respectivamente) produciendo benceno y fenol como productos primarios de la reacción.

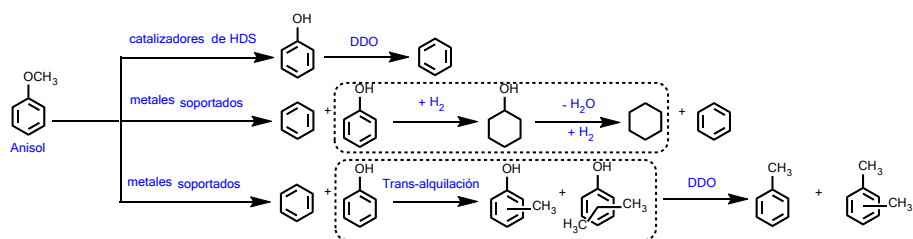


Figura 7.6 Productos obtenidos a partir de la hidrodeshidrogenación de anisol mediante catalizadores de HDS o catalizadores basados en metales nobles sobre soportes de distinta acidez.

Las etapas siguientes proceden afectadas principalmente por las propiedades del tipo de soporte de los catalizadores (i.e. acidez) como lo demuestra Zhu X. *et al.*, cuando compara la hidrodeshidrogenación de anisol catalizada por Pt/SiO₂ o Pt/H-Beta, con el primero de los catalizadores se obtienen benceno, ciclohexano y metano como productos principales, mientras que con el catalizador zeolítico se obtuvieron como productos principales tolueno, cresoles y xilenos, principalmente originados por reacciones de trans-alquilación e isomerización (Figura 7.6). Así, la combinación en el catalizador de un metal noble con un soporte tipo ácido da lugar a una mayor actividad catalítica que cuando se combina el metal con un soporte que presenta poca o ninguna acidez⁵⁷. Similar distribución de productos ha sido obtenida con catalizadores de HDS (CoMo/ γ -Al₂O₃,

CoMoW/SBA-15) donde la acidez del tipo de soporte influye significativamente^{27,32}.

El níquel depositado sobre diferentes soportes ha mostrado buena actividad para la producción de cicloalcanos mediante la reacción de hidrodeshidrogenación de anisol, según los distintos intermedios identificados se puede decir que el mecanismo de la reacción se encuentra influenciado por el tipo de reactor y las condiciones de reacción aplicadas; así, cuando el proceso se realiza en un reactor de lecho fijo primeramente se favorecen las reacciones de desmetilación y/o desmetoxilación seguidas por reacciones de hidrogenación del anillo aromático⁶⁹. De manera distinta cuando la reacción se realiza en un reactor discontinuo, se ve favorecida en primer lugar la reacción de hidrogenación del anillo aromático seguida por reacciones desmetilación, deshidratación e hidrogenación⁷⁰.

El guayacol es uno de los compuestos modelo más estudiado debido a que presenta los dos tipos de enlace C-O ($C_{aromático}-OH$ y $C_{aromático}-OCH_3$) más representativos de los fragmentos derivados de lignina. El mecanismo para la hidrodeshidrogenación de este compuesto catalizada por materiales del tipo CoMoS o NiMoS soportados sobre alúmina procede inicialmente con reacciones de desmetilación y/o desmetoxilación—siendo catecol y fenol los productos principales—, seguidas por reacciones de hidrogenólisis o hidrogenación formando benceno y ciclohexano, respectivamente. El tipo de soporte influye fundamentalmente en la selectividad de la etapa inicial del mecanismo, así la alúmina cataliza tanto la desmetilación como la desmetoxilación, el dióxido de titanio es capaz de catalizar la desmetilación, y el dióxido de zirconio cataliza preferentemente la desmetoxilación^{30,31}.

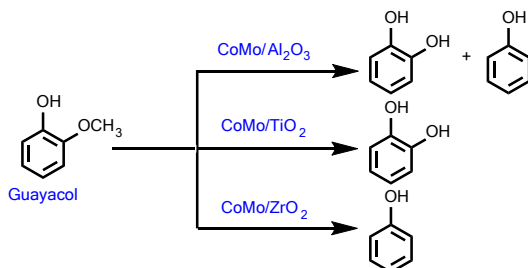


Figura 7.7 Efecto del tipo de soporte en la hidrodeshidrogenación de guayacol mediante catalizadores tipo CoMo soportados sobre alúmina, titania y zirconia.

Cuando la hidrodesoxigenación de guayacol es catalizada por metales nobles soportados (i.e. Pd, Pt, Ru y Rh), la etapa inicial del mecanismo es preferencialmente la hidrogenación del anillo aromático seguida por reacciones de desoxigenación (i.e. desmetilación, desmetoxilación e hidrogenólisis), en este caso la primera etapa muestra ser dependiente en gran medida de la presión de hidrogeno y las etapas posteriores dependen principalmente de propiedades como la acidez de los soportes^{59,60}.

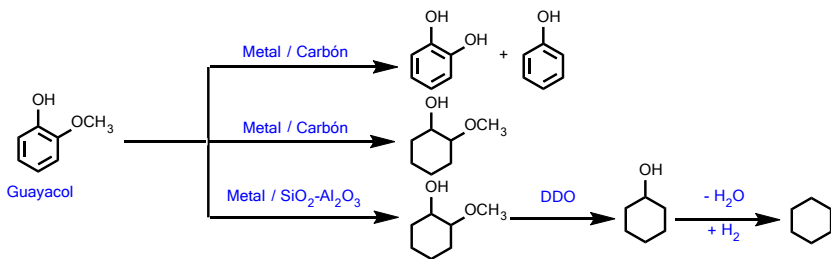


Figura 7.8 Hidrodesoxigenación de guayacol mediante catalizadores basados en metales nobles soportados (i.e. Pd, Pt, Ru y Rh).

Dado que la remoción del grupo metoxilo ($C_{aromático}-OCH_3$) es más fácil que la remoción del grupo hidroxilo ($C_{aromático}-OH$) y teniendo a consideración las propiedades de acidez de los soportes encontramos materiales que también son capaces de catalizar reacciones de trans-alquilación originando productos del tipo xilenoles, xilenos, metilcatecoles, etc., según lo detallan Nimmanwudipong T. *et al.*⁶¹.

Todo lo antes mencionado pone en evidencia la necesidad de desarrollar nuevos procesos catalíticos para el mejoramiento de las fracciones orgánicas obtenidas mediante tratamientos primarios de la lignina (i.e. pirólisis o hidrólisis), para ello es fundamental el desarrollo de catalizadores con propiedades controladas para favorecer reacciones de hidrodesoxigenación (i.e. desmetilación, desmetoxilación e hidrogenólisis) sobre reacciones de hidrogenación del anillo aromático, dado que esto incide en un menor consumo de hidrogeno durante el proceso.

De esta manera se obtienen mezclas que contienen hidrocarburos aromáticos tipo tolueno y xilenos, los cuales presentan mejores propiedades

(i.e. número de octanos) para su uso en combustibles, en comparación a los hidrocarburos saturados tipo ciclohexano y alquil-ciclohexanos, que son mayoritariamente obtenidos según los datos encontrados en bibliografía.

Teniendo en cuenta la complejidad en la composición de los bio-aceites muchos investigadores han centrado sus trabajos en la hidrodeseoxigenación (HDO) de compuestos modelo, entre ellos: fenol, alquil-fenoles y alcoxi-fenoles, para poder entender los mecanismos y las cinéticas de reacción, así como el comportamiento del proceso frente a la variación de diferentes parámetros de reacción, y así encontrar las condiciones óptimas para obtener rendimientos más elevados. Cabe destacar que son pocos los trabajos científicos en los cuales se estudia la reacción de hidrodeseoxigenación (HDO) de mezclas de compuestos fenólicos en fase acuosa^{12,48}, centrándose la mayoría de trabajos en el estudio de la reacción de hidrodeseoxigenación de un sólo compuesto modelo y por lo general en presencia de disolventes orgánicos^{14,15}.

7.1.4. Materiales basados en metales soportados para la hidrodeseoxigenación de compuestos fenólicos derivados de lignina

A la vista de todo lo anteriormente expuesto, en el presente capítulo presentamos el estudio de la hidrodeseoxigenación (HDO)/hidrogenación (HYD) de una mezcla acuosa de compuestos fenólicos modelo trabajando en condiciones moderadas de presión y temperatura, utilizando como catalizadores una serie de materiales basados en paladio, platino y rutenio soportados sobre distintos óxidos metálicos. Nuestra intención es simular la composición —con respecto a los monómeros mayoritarios— de una fracción acuosa conteniendo distintos compuestos fenólicos provenientes de un tratamiento previo de despolimerización de lignina y evaluar el comportamiento de los catalizadores basados en metales antes mencionados en el proceso de obtención de productos aromáticos —y también hidrocarburos— con bajo contenido en oxígeno que puedan presentar distintas utilidades a nivel industrial.

Los resultados obtenidos serán comparados con catalizadores de referencia comúnmente utilizados en reacciones de hidrogenación (Pd/C, Pt/C y Ru/C) y de hidrodesulfuración (HDS) a nivel industrial.

Si bien el procedimiento experimental para las reacciones de hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos derivados de lignina llevado a cabo en este trabajo se describe detalladamente en el Capítulo 03: Procedimientos Experimentales de la presente memoria, hemos considerado necesario resaltar los aspectos más relevantes de la metodología en los siguientes párrafos, sobre todo en lo referido al tipo de productos de reacción obtenidos

Los ensayos catalíticos han sido realizados utilizando una mezcla equimolar de compuestos modelo conteniendo (%p/p): guayacol (0,76%), vainillina (0,93%), acetovainillona (1,01%), siringaldehído (1,11%) y acetosiringona (1,20%), disueltos en un sistema etanol/agua (10:90 en peso) como disolvente. Los productos obtenidos de la reacción fueron agrupados en tres grupos principales:

1) hidrocarburos tipo alcanos, ciclo-alcanos y aromáticos C6-C7 (*productos de HDO-1*)

2) hidrocarburos oxigenados tipo alcoholes, fenoles, alquil-fenoles y alcoxi-fenoles C5-C9 (*productos de HDO-2*)

3) hidrocarburos aromáticos oxigenados tipo alquil-fenoles y alcoxi-fenoles C8-C10 (*productos de HYD*).

La suma de los dos primeros grupos de productos (HDO-1 y HDO-2) corresponde a lo que denominamos productos de hidrodesoxigenación, provenientes de distintos mecanismos involucrados en el proceso de hidrodesoxigenación (i.e. desmetilación, desmetoxilación e hidrogenólisis, e incluso hidrogenación del anillo aromático), mientras que el tercer grupo de compuestos (HYD) corresponde únicamente a los productos del proceso de hidrogenación directa de los grupos carbonilos presentes en los compuestos modelo; las estructuras químicas de los compuestos obtenidos se muestran en la Figura 7.9.

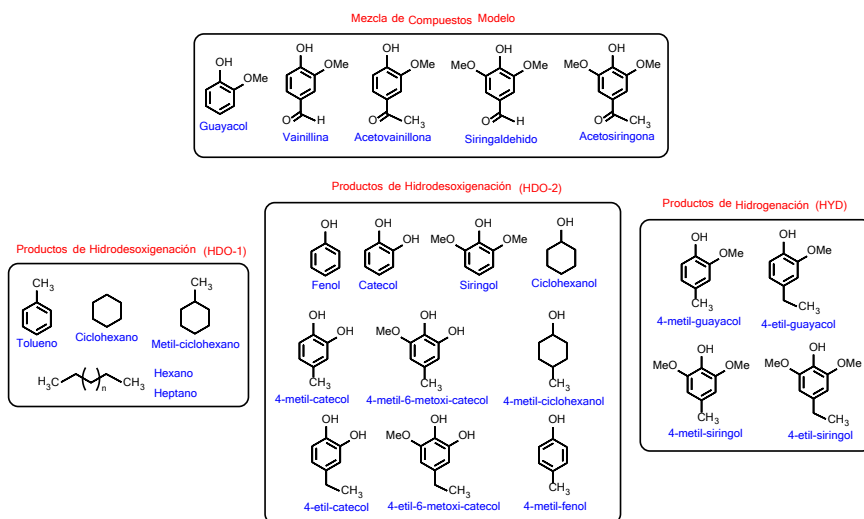


Figura 7.9 Estructura química de los distintos grupos de productos obtenidos a partir de la hidrogenación/hidrodesoxigenación de una mezcla acuosa de compuestos fenólicos derivados de lignina.

7.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE MATERIALES BASADOS EN PALADIO SOPORTADO SOBRE ÓXIDOS METÁLICOS

En esta etapa de la investigación se sintetizaron una serie de catalizadores basados en Pd soportado sobre distintos soportes comerciales del tipo óxidos metálicos, seleccionados entre alúmina (Al_2O_3 Nano Powder), sílice (SiO_2 Nano Powder), titania (TiO_2 Nano Active), ceria (CeO_2 Nano Powder), óxido de Mg (MgO Nano Powder) y óxido de Zn (ZnO Nano Active). También se utilizó como soporte un óxido de Zr sintetizado en el ITQ (ZrO_2 Mezcla, con una relación de fase monoclinica/fase tetragonal de $\approx 60/40$). Los catalizadores fueron preparados mediante el método de impregnación a volumen de poro, según se detalla en el Capítulo 03: Procedimientos Experimentales y utilizando $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como precursor para finalmente obtener un valor teórico aprox. de 2% en peso de Pd sobre el soporte sólido.

Las principales propiedades físicas y estructurales de los catalizadores de Pd sintetizados en este estudio se detallan en la Tabla 7.1, comparando en todos los casos, con los respectivos soportes puros utilizados. Como puede observarse, las cantidades de Pd finalmente incorporadas a los distintos óxidos metálicos utilizados como soporte fueron muy cercanas al 2% en peso

teóricamente esperado, oscilando entre 1,84 y 2,24%; esto a pesar de las distintas áreas superficiales y volúmenes de poros presentados por cada uno de los soportes aquí estudiados. Estos catalizadores basados en paladio son los mismos que se utilizaron y estudiaron para la reacción de eterificación-reductiva de furfural discutida en el Capítulo 05 de la presente memoria (ver Capítulo 05, sección 5.2, pág. 163), por lo que no ahondaremos en más detalles de la caracterización físico-química de estos materiales.

Tabla 7.1 Principales propiedades físico-químicas y texturales de los catalizadores de paladio soportado sobre distintos óxidos metálicos preparados en este estudio.

Catalizador	Pd* (% en peso)	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)	Soporte	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)
Pd/Al ₂ O ₃ Nano Pow	1,9	139	0,52	Al ₂ O ₃ Nano Pow	134	0,43
Pd/TiO ₂ Nano Act	2,4	120	0,32	TiO ₂ Nano Act	232	0,35
Pd/SiO ₂ Nano Pow	2,2	308	0,74	SiO ₂ Nano Pow	508	0,96
Pd/ZrO ₂ -Mezcla	1,9	62	0,13	ZrO ₂ Mezcla	71	0,12
Pd/CeO ₂ Nano Pow	2,0	20	0,13	CeO ₂ Nano Pow	22	0,15
Pd/MgO Nano Pow	1,9	58	0,27	MgO Nano Pow	104	0,22
Pd/ZnO Nano Act	2,3	18	0,20	ZnO Nano Act	47	0,28
Pd/Carbón	5,0***	-----	-----	Carbón	-----	-----

* medido por ICP, ** área superficial y volumen total de poro medidos mediante isoterma de adsorción de N₂ y calculados por el método BET y el método de punto único, respectivamente, *** valor teórico suministrado por el fabricante.

La actividad catalítica de estos catalizadores fue evaluada en la reacción de hidrodeshidrogenación/hidrogenación en fase acuosa de compuestos fenólicos utilizando las siguientes condiciones experimentales, a saber: mezcla de compuestos fenólicos (5% en peso) disueltos en etanol/agua (10:90 en peso): 7,0 g, catalizador: 0,10 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas. En la Tabla 7.2 se presenta el resumen de los resultados obtenidos en términos de conversión total de reactivos, rendimiento a productos de HDO y productos de HYD obtenidos, así como también los TON calculados para los catalizadores basados en paladio antes mencionados. Además, la actividad catalítica obtenida en cada caso ha sido comparada con la mostrada por un catalizador comercial de referencia, en este caso un catalizador de paladio sobre carbón (Pd: 5% en peso).

Tabla 7.2 Resumen de los resultados obtenidos en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en agua con catalizadores de Pd soportado sobre distintos óxidos metálicos.^a

Catalizador	Conversión total (%mol) ^b	Rendimiento (%mol)		TON Total ^d
		HDO ^c	HYD ^c	
1,9%Pd/Al ₂ O ₃	61,1	29,3	31,8	23
2,4%Pd/TiO ₂	83,6	19,2	64,4	33
1,9%Pd/ZrO ₂	63,0	18,1	44,9	30
2,2%Pd/SiO ₂	52,5	14,7	37,7	32
2,0%Pd/CeO ₂	71,4	13,3	58,1	38
2,3%Pd/ZnO	54,4	4,8	49,6	31
1,9%Pd/MgO	66,0	25,4	40,7	25
5,0%Pd/C	79,3	12,8	66,5	22

- a. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos (5% en peso) disueltos en etanol/agua (10:90 en peso); 7,0 g, catalizador: 0,10 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.
 b. Conversión total: $[\Sigma(\text{moles reactivos } t=0 \text{ h}) - \Sigma(\text{moles reactivos } t=5 \text{ h}) / \Sigma(\text{moles reactivos } t=0 \text{ h})] * 100$
 c. Rendimiento HDO: referido a productos de hidrodesoxigenación. Rendimiento HYD: referido a productos de hidrogenación, ver figura 7.9.
 d. TON total: referido al total de productos obtenidos (moles de productos: HDO + HYD * mol metal⁻¹).

Así mismo en la Figura 7.10 se detallan los resultados expresados en términos de conversión total de compuestos fenólicos obtenidos con los catalizadores de Pd soportado sobre distintos óxidos metálicos y se comparan con el catalizador de referencia (5,0%Pd/C).

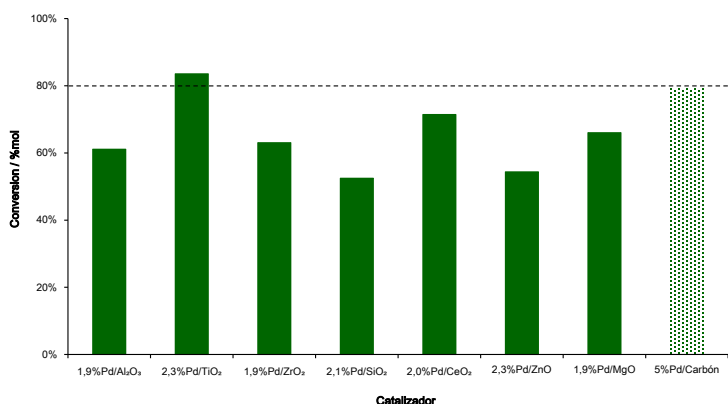


Figura 7.10 Conversiones alcanzadas por los catalizadores de paladio soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pd/C. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso); 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Como puede observarse en la figura anterior el catalizador de referencia alcanzó una conversión total cercana al 80% ligeramente superada por el catalizador Pd/TiO₂ (≈83%); mientras que el resto de catalizadores de Pd sintetizados mostraron conversiones inferiores a las obtenidas por el catalizador 5,0%Pd/C, con valores que van desde 54 a 71%.

Además, en la Figura 7.11 se representan los rendimientos alcanzados a productos de hidrodesoxigenación (HDO) y productos de hidrogenación directa (HYD) durante el proceso en presencia de los distintos catalizadores de Pd aquí estudiados, siempre comparando con los valores obtenidos por el catalizador de referencia (5%Pd/C).

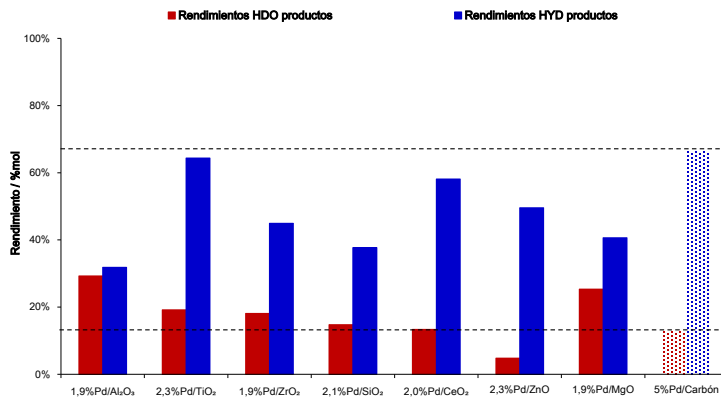


Figura 7.11 Rendimientos a productos de HDO y HYD alcanzados por los catalizadores de paladio soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pd/C. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso); 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

En general y como puede observarse en la Figura 7.11 para seis de los siete catalizadores de Pd ensayados la suma de los rendimientos a productos de hidrodesoxigenación (HDO) alcanzaron valores en el rango de 13 a 29%, superando así el valor conseguido por el catalizador 5,0%Pd/C (≈13%). Por otro lado, los rendimientos a productos de hidrogenación directa (HYD) se situaron en valores de entre 31 y 64%, siendo en este caso el rendimiento más elevado a productos de HYD el obtenido con el catalizador de referencia (66%) seguido por los catalizadores Pd/TiO₂ y Pd/CeO₂ (64 y 58%, respectivamente). Cabe destacar que los catalizadores Pd/Al₂O₃ y Pd/MgO alcanzaron los valores más altos de rendimientos a productos de HDO totales (29 y 25%,

respectivamente). Estos resultados pueden explicarse en función de las propiedades ácidas o básicas de los soportes de estos catalizadores, las cuales en combinación con la capacidad hidrogenante del metal son capaces de catalizar no sólo reacciones de hidrogenación (HDO) sino también del tipo desoxigenación directa (DDO) a través de la desmetilación y/o desmetoxilación de los reactivos. En este sentido, los resultados alcanzados son 2 veces mayores que los logrados por el catalizador de referencia Pd/C ($\approx 13\%$).

Así mismo, dos catalizadores de paladio soportado sobre soportes tipo anfótero (ZrO_2 y TiO_2) alcanzaron rendimientos próximos al 20% para productos de HDO, superando así también el resultado obtenido con el catalizador de referencia 5,0%Pd/C.

Finalmente, es muy importante remarcar y a tener en cuenta que los catalizadores sintetizados presentan un contenido metálico significativamente inferior al que posee el catalizador de referencia (Pd/C). Hemos comparado los valores de $TON_{\text{productos totales}}$ obtenidos en cada caso y según se observa en la Figura 7.12 todos los catalizadores sintetizados en este estudio superaron la actividad catalítica alcanzada con el catalizador 5,0%Pd/C ($TON=22$), siendo significativos los valores alcanzados con los materiales Pd/CeO₂ y Pd/TiO₂.

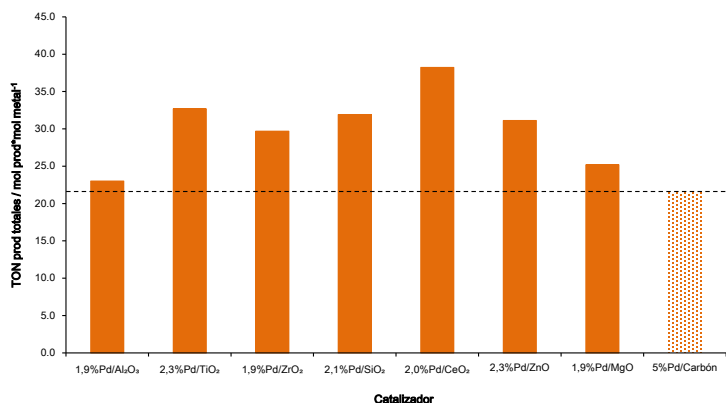


Figura 7.12 Valores de TON de productos totales alcanzados por los catalizadores de paladio soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pd/C. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

En resumen, la mayoría de catalizadores de Pd sintetizados presentaron una actividad catalítica superior a la del catalizador 5,0%Pd/C con una distribución de productos (prod. HDO vs. prod. HYD) que mejora a la mostrada por este catalizador de referencia, comprobándose además, que el tipo de soporte influye sobre la actividad y selectividad a los distintos productos. Así, los catalizadores de Pd sobre soportes de naturaleza ácida (Al_2O_3) o básica (MgO) presentan una mejor relación a productos HDO vs HYD (Figura 7.13), mientras que el resto de los catalizadores presentan resultados que favorecen mayoritariamente la formación de productos de HYD.

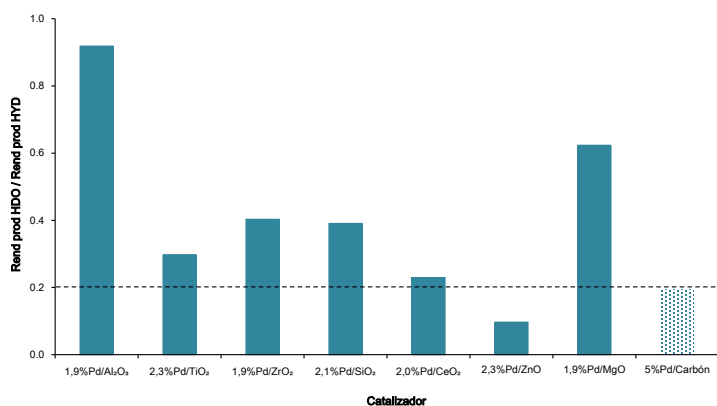


Figura 7.13 Relación de rendimientos a ambos grupos de productos (HDO prod/HYD prod) alcanzados por los catalizadores de Pd soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pd/C. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Teniendo en cuenta que durante el proceso catalítico de hidrogenación/hidrodeshidrogenación de compuestos fenólicos en fase acuosa se pueden generar productos gaseosos, hemos realizado un análisis para estudiar la composición de la fase gas obtenida durante este proceso. En la siguiente Figura 7.14 se presenta una gráfica comparativa con los resultados para tres distintos catalizadores de paladio soportado (Pd/Al₂O₃, Pd/ZrO₂ y Pd/MgO), siempre utilizando el catalizador 5%Pd/C como referencia. La selección de los catalizadores se ha realizado para de esta manera poder evaluar si la acidez o basicidad del tipo de soporte en el catalizador tiende a influir sobre la distribución de productos gaseosos obtenidos.

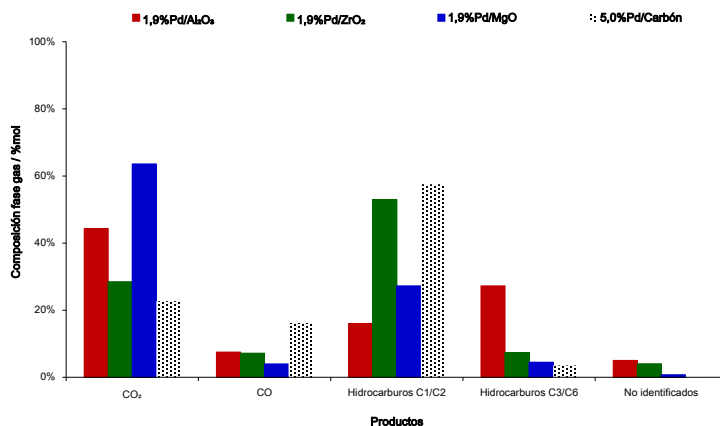


Figura 7.14 Composición de la fase gas en la reacción de hidrogenación/hidrodesoxigenación para los catalizadores: Pd/Al₂O₃, Pd/ZrO₂, Pd/MgO y 5%Pd/C (catalizador de referencia). Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Como puede observarse en la Figura 7.14 los productos principales identificados resultaron ser: CO, CO₂ e hidrocarburos C1-C2 (mayoritariamente CH₄). Las principales diferencias encontradas para los distintos catalizadores de Pd radican en que el catalizador con soporte ácido (Al₂O₃) y el catalizador con soporte básico (MgO) producen mayoritariamente CO₂; si bien la combinación de CO + H₂O puede ser responsable de la formación de CO₂ mediante una reacción de "Water-Gas-Shift" (WGS)⁷¹ esto es poco probable en nuestras condiciones de reacción (baja presión y temperatura). Además, teniendo en cuenta reportes previos para este tipo de reacciones concluimos que la mayoría de los productos gaseosos son formados a partir de la reacción de descarbonilación de compuestos carbonílicos⁷², en nuestro caso principalmente vainillina y siringaldehído, en particular el catalizador Pd/Al₂O₃ produce además hidrocarburos de tipo C3-C6 posiblemente debido a las propiedades ácidas que catalizan reacciones de condensación a partir de hidrocarburos de menor tamaño. Finalmente, podemos destacar que tanto el catalizador Pd/ZrO₂ como el catalizador de referencia 5%Pd/C producen una cantidad significativa de CH₄, destacando la actividad del metal sobre este tipo de soportes para hidrogenar especies como CO y CO₂ obtenidos por la descarbonilación de los compuestos fenólicos antes mencionados (reacción de metanación)⁷³.

7.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE MATERIALES BASADOS EN PLATINO SOPORTADO SOBRE ÓXIDOS METÁLICOS

En esta etapa de la investigación se sintetizaron una serie de catalizadores basados en Pt soportado sobre distintos soportes comerciales del tipo óxidos metálicos, seleccionados entre alúmina (Al_2O_3 Nano Powder), sílice (SiO_2 Nano Powder), titania (TiO_2 Nano Active), ceria (CeO_2 Nano Powder), óxido de Mg (MgO Nano Powder) y óxido de Zn (ZnO Nano Active); también se utilizó como soporte un óxido de Zr sintetizado en el ITQ (ZrO_2 Mezcla, con una relación de fase monoclinica/fase tetragonal de $\approx 60/40$). Los catalizadores fueron preparados mediante el método de impregnación a volumen de poro (según se detalla en el Capítulo 03: Procedimientos Experimentales) para finalmente obtener un valor teórico aprox. de 2% en peso de Pt sobre el soporte sólido.

Las principales propiedades físico-químicas y estructurales de los catalizadores de Pt sintetizados en este estudio se detallan en la Tabla 7.3, comparando en todos los casos con los respectivos soportes utilizados.

Tabla 7.3 Principales propiedades físico-químicas y texturales de los catalizadores de platino soportado sobre distintos óxidos metálicos preparados en este estudio.

Catalizador	Pt* (% en peso)	S_{BET}^{**} (m^2g^{-1})	V_p^{**} (cm^3g^{-1})	Soporte	S_{BET}^{**} (m^2g^{-1})	V_p^{**} (cm^3g^{-1})
Pt/ Al_2O_3 Nano Pow	2,0	139	0,50	Al_2O_3 Nano Pow	134	0,43
Pt/ TiO_2 Nano Act	2,1	122	0,33	TiO_2 Nano Act	232	0,35
Pt/ SiO_2 Nano Pow	2,2	414	0,75	SiO_2 Nano Pow	508	0,96
Pt/ ZrO_2 -Mezcla	1,9	63	0,13	ZrO_2 Mezcla	71	0,12
Pt/ CeO_2 Nano Pow	2,0	21	0,12	CeO_2 Nano Pow	22	0,15
Pt/ MgO Nano Pow	1,9	60	0,35	MgO Nano Pow	104	0,22
Pt/ ZnO Nano Act	2,2	28	0,23	ZnO Nano Act	47	0,28
Pt/Carbón	5,0**	-----	-----	Carbón	-----	-----

* medido por ICP, ** área superficial y volumen total de poro medidos mediante isotermas de adsorción de N_2 y calculados por el método BET y el método de punto único, respectivamente, *** valor teórico suministrado por el fabricante.

Las cantidades de Pt finalmente incorporadas a los distintos óxidos metálicos utilizados como soporte fueron muy cercanas al 2% en peso teóricamente esperado, oscilando entre 1,9 y 2,2%; esto a pesar de las distintas

áreas superficiales y volúmenes de poros presentados por cada uno de los soportes aquí estudiados. Estos catalizadores de Pt son los mismos que se utilizaron y estudiaron para la reacción de hidrogenación selectiva de furfural discutida en el Capítulo 04 de esta memoria, por lo que aquí no ahondaremos en más detalles de la caracterización físico-química de estos materiales (ver Capítulo 04, sección 4.3, pág. 94).

Al igual que en el caso de los catalizadores de paladio, este grupo de catalizadores de platino sintetizados fueron evaluados en la transformación de compuestos fenólicos presentes en mezclas acuosas mediante reacciones de hidrogenación/hidrodesoxigenación, y sus resultados se compararon con los obtenidos por el catalizador de referencia 5,0%Pt/C.

Tabla 7.4 Resumen de los resultados obtenidos en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en agua con catalizadores de Pt soportado sobre distintos óxidos metálicos.^a

Catalizador	Conversión total (%mol) ^b	Rendimiento (%mol)		TON Total ^d
		HDO ^c	HYD ^c	
2,0%Pt/Al ₂ O ₃	53,1	22,2	30,9	46
2,1%Pt/TiO ₂	80,4	4,7	75,6	66
1,9%Pt/ZrO ₂	76,9	22,9	53,9	66
2,2%Pt/SiO ₂	51,7	15,8	35,9	40
2,0%Pt/CeO ₂	79,9	11,9	68,0	85
2,2%Pt/ZnO	64,1	9,0	55,0	56
1,9%Pt/MgO	81,2	16,2	65,0	64
5,0%Pd/C	82,4	19,5	62,9	36

a. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos (5% en peso) disueltos en etanol/agua (10:90 en peso): 7,0 g, catalizador: 0,10 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

b. Conversión total: $[\Sigma(\text{moles reactivos } t=0 \text{ h}) - \Sigma(\text{moles reactivos } t=5 \text{ h}) / \Sigma(\text{moles reactivos } t=0 \text{ h})] * 100$

c. Rendimiento HDO: referido a productos de hidrodesoxigenación. Rendimiento HYD: referido a productos de hidrogenación, ver figura 7.9.

d. TON total: referido al total de productos obtenidos (moles de productos: HDO + HYD * mol metal⁻¹).

En la Tabla 7.4 se presenta el resumen de los resultados obtenidos en términos de conversión total de reactivos, rendimiento a productos de HDO y productos de HYD obtenidos, así como también los TON calculados para los catalizadores basados en paladio antes mencionados. Además, la actividad catalítica obtenida en cada caso ha sido comparada con la mostrada por un catalizador comercial de referencia, en este caso un catalizador de paladio

sobre carbón (Pt: 5% en peso). Para llevar a cabo las reacciones fueron utilizadas las siguientes condiciones experimentales: mezcla de compuestos fenólicos (5% en peso) disueltos en etanol/agua (10:90 en peso): 7,0 g, catalizador: 0,10 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Como se observa en la Figura 7.15 los catalizadores Pt/TiO₂, Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ y Pt/MgO alcanzaron conversiones totales cercanas al 80%, siendo estos valores cercanos al obtenido con el catalizador de referencia 5%Pt/C (≈82%), mientras que los restantes catalizadores de Pt ensayados (Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂, Pt/ZnO) mostraron buenas conversiones de ≥50%, aunque inferiores a la del catalizador Pt/C.

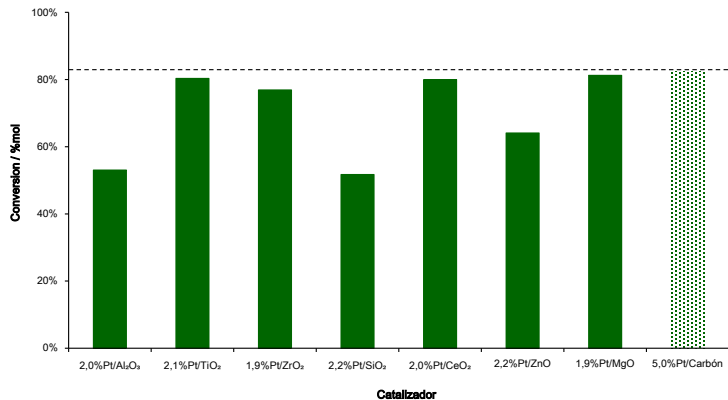


Figura 7.15 Conversiones alcanzadas por los catalizadores de platino soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pt/C. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Los rendimientos a los dos grupos de productos obtenidos en la reacción (productos de HDO y de HYD) se muestran en la Figura 7.16, en ella destacan los rendimientos a productos de hidrogenación directa (HYD) alcanzados por los catalizadores de Pt soportado sobre titania, ceria zirconia y óxido de zinc, con el siguiente orden de reactividad: Pt/TiO₂, > Pt/CeO₂ > Pt/ZnO ≈ Pt/ZrO₂, los cuales superaron el rendimiento alcanzado por el catalizador de referencia (44%, 5%Pt/C).

Los restantes catalizadores de platino mostraron bajos rendimientos a productos de hidrogenación directa (HYD) con valores que oscilan entre 30-40%; entre ellos, los catalizadores Pt/Al₂O₃ y Pt/SiO₂ resultaron con menores rendimientos, además para estos dos catalizadores se observó una fuerte adsorción de compuestos fenólicos (≥5% en peso de materia orgánica en el sólido determinada mediante análisis elemental al final de la reacción); por lo que la deposición de materia orgánica podría ocasionar el bloqueo de las especies metálicas del catalizador, explicando así la baja conversión total y rendimiento a productos totales.

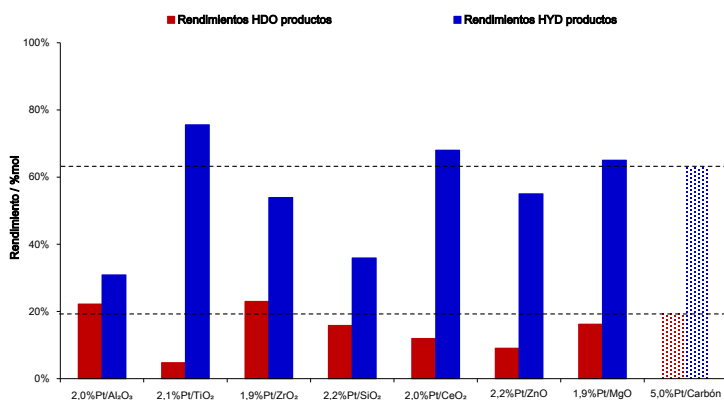


Figura 7.16 Rendimientos a productos de HDO y HYD alcanzados por los catalizadores de platino soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pt/C. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Además, en la Figura 7.17 se representan los valores de TON a productos totales calculados para todos los catalizadores de Pt ensayados, destacándose el hecho de que todos los catalizadores sintetizados superaron el valor de TON alcanzado por el catalizador 5,0%Pt/C (≈36), lo que pone en evidencia el buen nivel de actividad catalítica alcanzado por los materiales de Pt sintetizados. En particular, el catalizador Pt/Al₂O₃ presenta elevados niveles de TON a productos totales seguido muy de cerca por el material Pt/CeO₂, particularmente el catalizador Pt/Al₂O₃ alcanzó un valor de TON a productos de HDO (≈35) muy superior a los valores del resto de catalizadores de platino sintetizados (≈13), siendo estos últimos valores más cercanos a los observados con el catalizador de referencia 5%Pt/C (≈8).

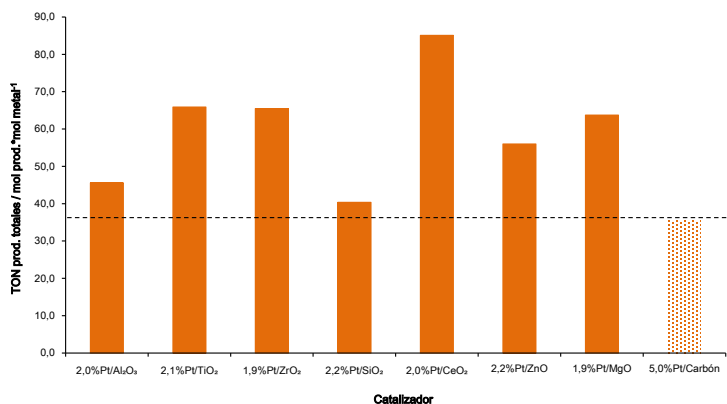


Figura 7.17 Valores de TON a productos totales alcanzados por los catalizadores de platino soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pt/C. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Resumiendo, la mayoría de catalizadores de Pt sintetizados presentaron una actividad catalítica superior a la del catalizador 5,0%Pt/C, siendo los materiales Pt/Al₂O₃, Pt/TiO₂, Pt/CeO₂ y Pt/MgO los más destacables en función de sus valores de TON.

La distribución de productos de hidrodesoxigenación (prod. HDO) vs. Productos de hidrogenación (prod. HYD) observada con los distintos catalizadores de Pt aquí ensayados indicó una prevalencia de los productos de HYD en la mayoría de los casos, con valores muy similares a los observados con el catalizador Pt/C. De esta manera, incluso catalizadores soportados sobre óxido de titanio, óxido de cerio y óxido de zinc resultaron altamente selectivos a productos de hidrogenación superando al catalizador de referencia (5%Pt/C); en este sentido, el catalizador Pt/Al₂O₃ mostró mejor relación de rendimiento a productos de HDO/HYD, posiblemente debido a la naturaleza ácida del soporte. En general, se destaca la selectividad del platino por la reacción de hidrogenación frente a la hidrodesoxigenación, al menos en las condiciones de reacción aplicadas en este trabajo.

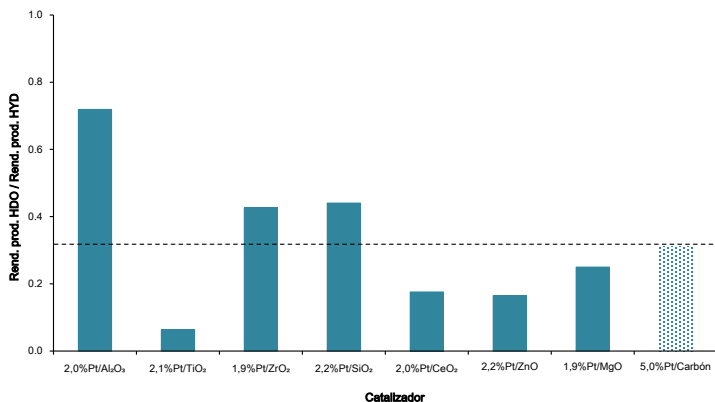


Figura 7.18 Relación de rendimientos a ambos grupos de productos (HDO prod/HYD prod) alcanzados por los catalizadores de platino soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pt/C. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Tal y como se procediera con los catalizadores de paladio para estudiar la composición de la fase gas obtenida durante el proceso de hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en fase acuosa, en el caso de los catalizadores de platino también hemos evaluado la influencia de la acidez del soporte del catalizador en la distribución de productos gaseosos obtenida. En la Figura 7.19 se presentan los resultados para tres distintos catalizadores de platino (Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ y Pt/MgO), siempre comparando con el correspondiente catalizador de referencia 25%Pt/C.

Como puede observarse independientemente del tipo de catalizador utilizado, la composición de la fase gas en este caso muestra principalmente dos productos: CO₂ e hidrocarburos del tipo C1-C2 (mayoritariamente CH₄), estos resultados indican claramente que para este grupo de catalizadores de Pt el tipo de soporte tiene un menor efecto en el tipo de productos gaseosos obtenidos, a diferencia de lo sucedido con los catalizadores de Pd. En este caso, la influencia del metal es más significativa y queda evidenciada por el hecho que el catalizador de referencia reportó una mayor proporción de hidrocarburos del tipo C1-C2, lo cual es resultado del mayor contenido metálico que este sólido presenta.

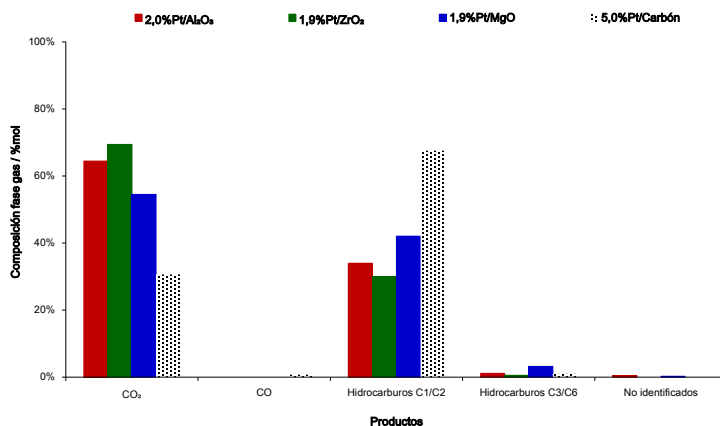


Figura 7.19 Composición de la fase gas en la reacción de hidrogenación/hidrodesoxigenación para los catalizadores: Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/MgO y 5%Pt/C (catalizador de referencia). Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en: EtOH/H₂O (10:90 en peso); 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

En definitiva, el platino muestra buena actividad para la hidrogenación de compuestos carbonílicos, aunque teniendo en cuenta la formación de algunos productos gaseosos, queda en evidencia cierta actividad para la descarbonilación de vainillina y siringaldehído; en este mismo sentido teniendo en cuenta la distribución de productos gaseosos no es de descartar que en nuestras condiciones de reacción estos catalizadores puedan llevar a cabo en menor medida reacciones tipo “Water-Gas-Shift”⁷¹ y metanación⁷³.

7.4. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE MATERIALES BASADOS EN RUTENIO SOPORTADO SOBRE ÓXIDOS METÁLICOS

En esta etapa de la investigación se sintetizaron una serie de catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos soportes comerciales del tipo óxidos metálicos, seleccionados entre alúmina (Al₂O₃ Nano Powder), sílice (SiO₂ Nano Powder), titania (TiO₂ Nano Active), ceria (CeO₂ Nano Powder), óxido de zinc (ZnO Nano Active) y óxido de Mg (MgO Nano Powder). También se utilizó como soporte un óxido de Zr sintetizado en el ITQ (ZrO₂ Mezcla, con una relación de fase monoclinica/fase tetragonal de ≈60/40). Los catalizadores fueron preparados mediante el método de deposición-precipitación detallado en el Capítulo 03: Procedimientos Experimentales utilizando RuCl₃.xH₂O como precursor, para

finalmente obtener un valor teórico de aprox. 2% en peso de Ru sobre el soporte sólido. Las principales propiedades físicas y estructurales de los catalizadores de Ru sintetizados en este estudio se detallan en la Tabla 7.5, comparando en todos los casos con los respectivos soportes comerciales utilizados. Como puede observarse, las cantidades de Ru finalmente incorporadas a los distintos óxidos metálicos utilizados como soporte fueron algo inferiores al 2% en peso teóricamente esperado, oscilando entre 1,6 y 1,8%, siempre teniendo en cuenta las distintas áreas superficiales y volúmenes de poros presentados por los soportes aquí estudiados.

Tabla 7.5 Principales propiedades físico-químicas y texturales de los catalizadores de rutenio soportado sobre distintos óxidos metálicos preparados en este estudio.

Catalizador	Ru* (% en peso)	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)	Soporte	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)
Ru/Al ₂ O ₃ Nano Pow	1,6	134	0,49	Al ₂ O ₃ Nano Pow	134	0,43
Ru/TiO ₂ Nano Act	1,8	216	0,35	TiO ₂ Nano Act	232	0,35
Ru/SiO ₂ Nano Pow	1,7	312	0,75	SiO ₂ Nano Pow	508	0,96
Ru/ZrO ₂ Mezcla	1,7	67	0,12	ZrO ₂ Mezcla	71	0,12
Ru/CeO ₂ Nano Pow	1,7	32	0,12	CeO ₂ Nano Pow	22	0,15
Ru/MgO Nano Pow	1,6	89	0,28	MgO Nano Pow	104	0,22
Ru/ZnO Nano Act	1,8	37	0,24	ZnO Nano Act	47	0,28
Ru/Carbón	5,0***	-----	-----	Carbón	-----	-----

* medido por ICP o XRF, ** área superficial y volumen total de poro medidos mediante isotermas de adsorción de N₂ y calculados por el método BET y el método de punto único, respectivamente, *** valor teórico suministrado por el fabricante.

Estos catalizadores de rutenio son los mismos que se utilizaron y estudiaron para la reacción de hidrogenación selectiva de furfural discutida en el Capítulo 04 de esta memoria, por lo que aquí no profundizaremos en más detalles de la caracterización físico-química de estos materiales en este apartado (ver Capítulo 04, sección 4.4, pág. 104).

La actividad catalítica de este grupo de materiales sintetizados conteniendo rutenio también fue evaluada en la reacción de hidrogenación/hidredesoxigenación de compuestos fenólicos presentes en mezclas acuosas, utilizando las siguientes condiciones experimentales: mezcla de compuestos fenólicos (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (10:90

en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

En la Tabla 7.6 se presenta el resumen de los resultados obtenidos en términos de conversión total de reactivos, rendimiento a productos de HDO y productos de HYD obtenidos, así como también los TON calculados para la reacción de hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en agua utilizando la serie de catalizadores basados en Ru antes mencionados. Además, la actividad catalítica obtenida en cada caso se compara con la mostrada por el catalizador comercial de referencia (Ru/C: 5% en peso).

Tabla 7.6 Resumen de los resultados obtenidos en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en agua con catalizadores de Ru soportado sobre distintos óxidos metálicos.^a

Catalizador	Conversión total (%mol) ^b	Rendimiento (%mol)		TON Total ^d
		HDO ^c	HYD ^c	
1,6%Ru/Al ₂ O ₃	56,1	18,6	37,5	37
1,8%Ru/TiO ₂	59,1	20,7	38,5	29
1,7%Ru/ZrO ₂	59,0	20,8	38,3	34
1,7%Ru/SiO ₂	59,8	17,0	42,8	35
1,7%Ru/CeO ₂	52,3	22,8	29,5	32
1,8%Ru/ZnO	66,5	7,7	58,8	34
1,6%Ru/MgO	64,1	14,7	49,4	32
5,0%Ru/C	69,3	11,8	65,2	21

a. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos (5% en peso) disueltos en etanol/agua (10:90 en peso): 7,0 g, catalizador: 0,10 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

b. Conversión total: $[\Sigma(\text{moles reactivos } t=0 \text{ h}) - \Sigma(\text{moles reactivos } t=5 \text{ h})] / \Sigma(\text{moles reactivos } t=0 \text{ h}) * 100$

c. Rendimiento HDO: referido a productos de hidrodesoxigenación. Rendimiento HYD: referido a productos de hidrogenación, ver figura 7.9.

d. TON total: referido al total de productos obtenidos (moles de productos: HDO + HYD * mol metal⁻¹).

Las conversiones alcanzadas por la serie de catalizadores basados en rutenio (Figura 7.20) resultaron muy similares encontrándose en el rango de 50-66%, presentando algunos de ellos valores muy cercanos a la conversión alcanzada por el catalizador 5%Ru/C (69%), en general podemos inferir que independientemente la naturaleza del soporte los catalizadores de rutenio resultaron activos para la conversión de compuestos fenólicos en nuestras condiciones de reacción, como también que la mayor conversión alcanzada

por el catalizador Ru/C es resultado de su mayor contenido metálico (5%Ru en el material de referencia vs Ru \approx 2% en los materiales sintetizados).

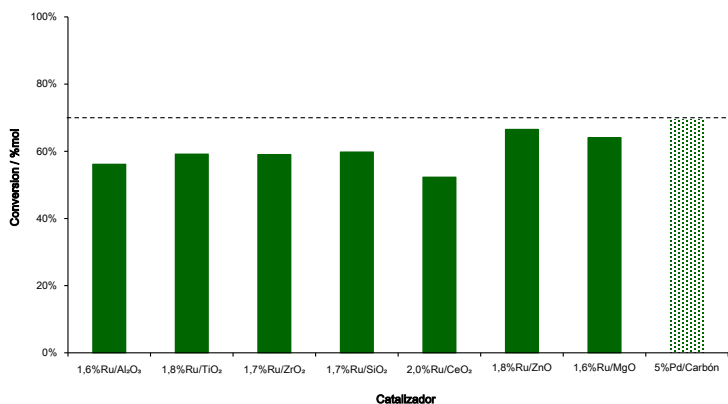


Figura 7.20 Conversiones alcanzadas por los catalizadores de rutenio soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Ru/C. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Si consideramos el menor contenido metálico en los catalizadores sintetizados, una ventaja de nuestros catalizadores queda remarcada cuando comparamos los valores de TON productos totales versus el valor alcanzado por el catalizador de referencia como se observa en la Figura 7.21.

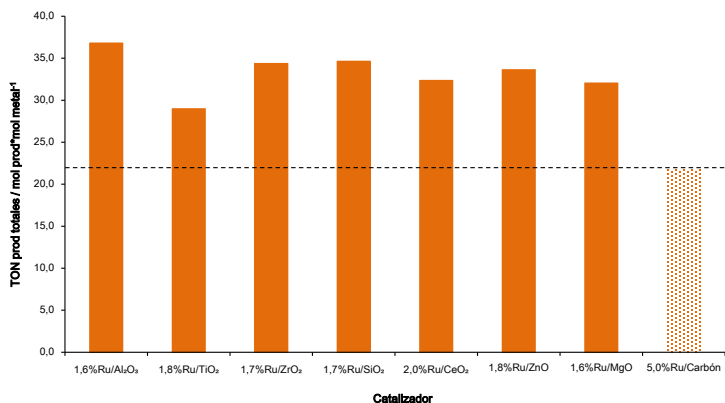


Figura 7.21 Valores de TON de productos totales alcanzados por los catalizadores de rutenio soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Ru/C. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Todos los catalizadores sintetizados alcanzaron valores de TON que superan a los del catalizador de referencia, lo anterior debido al hecho que con un menor contenido metálico nuestros catalizadores son capaces de alcanzar rendimientos similares al catalizador Ru/C.

Cuando analizamos los resultados obtenidos con los catalizadores de Ru soportado preparados en este estudio en función del tipo de productos obtenidos, es decir productos de hidrogenación (HYD) y productos de hidrogenación directa (HDO), y los comparamos con los datos alcanzados para el catalizador de Ru de referencia, observamos que seis de los catalizadores sintetizados alcanzaron rendimientos superiores al reportado por el catalizador 5%Ru/C. Estos resultados muestran que la mayoría de los catalizadores de Ru sintetizados son capaces de llevar a cabo reacciones de hidrogenación en mayor medida que catalizadores comerciales convencionales.

Sin embargo, el catalizador 5%Ru/C mostró un rendimiento a productos de hidrogenación ($\approx 65\%$) superior a todo el grupo de catalizadores sintetizados (Figura 7.22), de hecho solamente los catalizadores Ru/ZnO y Ru/MgO alcanzaron rendimientos a productos de HYD próximos al 60% (59 y 49%, respectivamente).

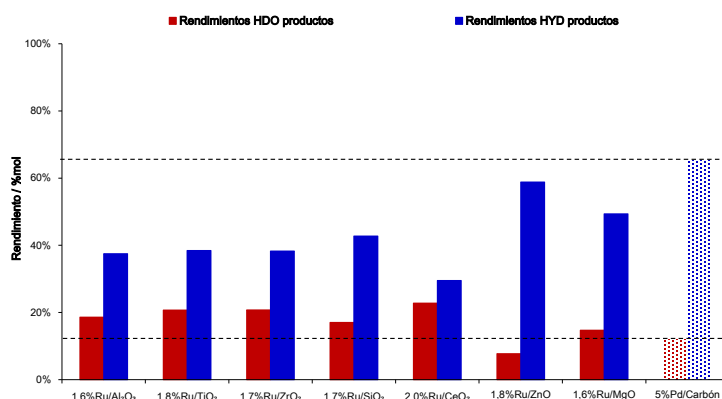


Figura 7.22 Rendimientos a productos de HDO e HYD alcanzados por los catalizadores de rutenio soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Ru/C. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso); 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Con todo esto, cuando comparamos la relación a los distintos grupos de productos: prods. HDO vs prods HYD, para todos los catalizadores de Ru ensayados (Figura 7.23) encontramos que el tipo de soporte influye de manera significativa en la selectividad a productos obtenida; así, soportes neutros o básicos (i.e. SiO_2 , ZnO , MgO) muestran preferencia hacia la formación de productos de hidrogenación (HYD), mientras que soportes ácidos o anfóteros (i.e. Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2) generan preferencialmente productos tipo hidrodeshidrogenación (HDO). En este caso, es necesario remarcar que seis de los catalizadores sintetizados mostraron mejor relación de productos HDO vs. HYD, que la alcanzada por el catalizador de referencia (5%Ru/C).

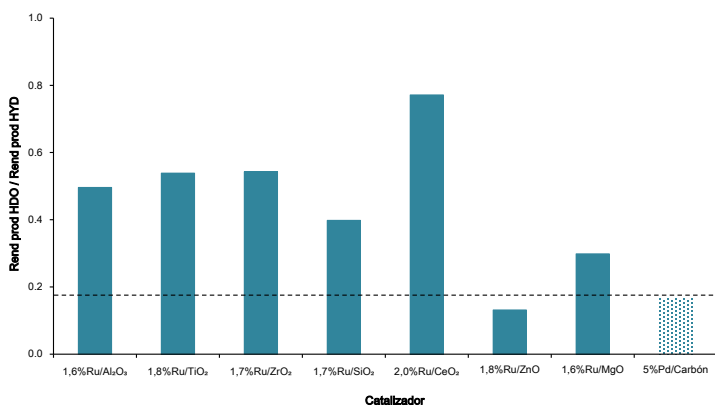


Figura 7.23 Relación de rendimientos a ambos grupos de productos (HDO prod/HYD prod) alcanzados por los catalizadores de rutenio soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Ru/C. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Tal y como se procediera con el grupo de catalizadores de Pd y Pt antes estudiados, hemos realizado un análisis de la composición de la fase gas obtenida durante el proceso de hidrodeshidrogenación para tres distintos catalizadores de rutenio ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ru/ZrO_2 y Ru/MgO). En la Figura 7.24 presentamos una gráfica comparativa con los resultados obtenidos con el objetivo de evaluar si las distintas propiedades superficiales de los catalizadores influyen en la distribución de productos gaseosos.

Como puede observarse, esta serie de catalizadores muestra una clara tendencia en la distribución de productos, siendo el grupo de hidrocarburos del tipo C1-C2 —mayoritariamente CH₄— los que se forman en mayor proporción, seguido por la producción de CO₂; estos productos son generados debido al proceso de descarbonilación que experimentan compuestos como vainillina y siringaldehído —como ya sea comentado para la serie de catalizadores de paladio— y en menor grado compuestos como acetovainillona y acetosiringona.

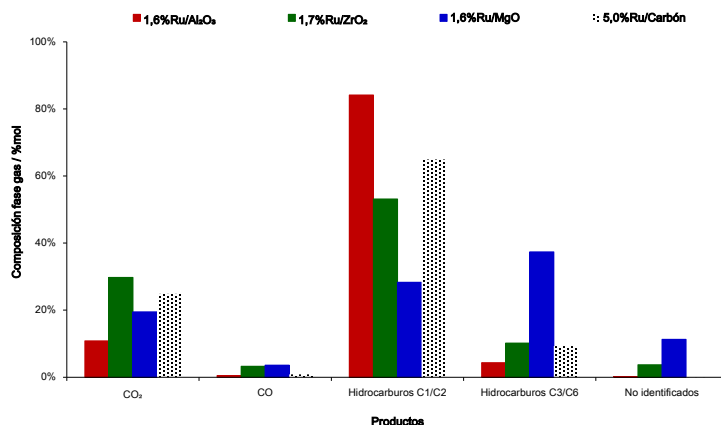


Figura 7.24 Composición de la fase gas en la reacción de hidrogenación/hidrodeseoxigenación para tres tipos de catalizadores de paladio: Ru/Al₂O₃, Ru/ZrO₂, Ru/MgO y 5%Ru/C (catalizador de referencia). Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Cabe destacar que la producción de compuestos C1-C2 sigue una clara tendencia determinada por el tipo de soporte utilizado. Así, el catalizador con soporte más ácido (Ru/Al₂O₃) presenta mayor proporción de compuestos, C1-C2, seguido por el material con soporte anfótero (Ru/ZrO₂) y finalmente el soporte básico (Ru/MgO). Además, el catalizador con soporte tipo básico (Ru/MgO) mostró un porcentaje elevado de hidrocarburos del tipo C3-C6 los cuales pueden formarse debido a reacciones de condensación de hidrocarburos menores, que puede estar catalizada por sitios básicos, y probablemente en colaboración con una particular interacción metal-soporte en este caso.

Según la composición obtenida para las distintas fases gaseosas, podemos concluir que en nuestras condiciones de reacción los catalizadores de rutenio también resultaron activos para llevar a cabo reacciones tipo metanación⁷³, mostrándose además este metal más activo que los dos metales anteriormente estudiados (Pd y Pt).

7.5. COMPARACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES EN FUNCIÓN DEL METAL: Pd, Pt Y Ru SOPORTADO SOBRE ÓXIDOS METÁLICOS

En este apartado presentamos los resultados obtenidos en términos de conversión total de reactivos (Figura 7.25) para el proceso de hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos derivados de lignina en mezclas acuosas utilizando las distintas series de catalizadores sintetizados —basados en Pd, Pt y Ru— con el objetivo de evaluar la actividad de cada grupo de catalizadores.

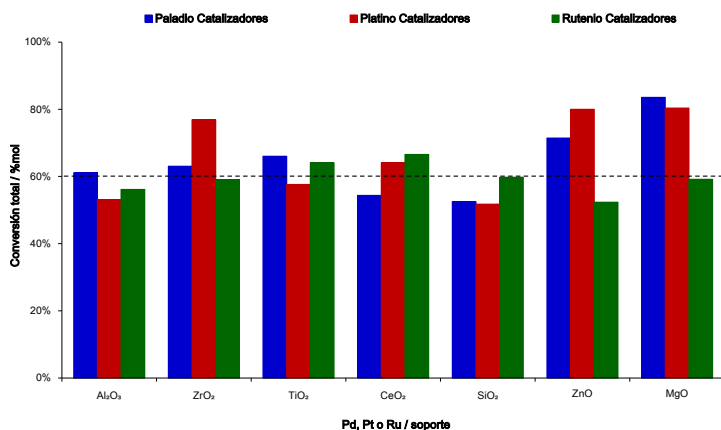


Figura 7.25 Comparación de las conversiones alcanzadas por los catalizadores de Pd, Pt y Ru soportados sobre distintos óxidos metálicos. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Como puede observarse los tres grupos de catalizadores alcanzaron conversiones de moderadas a elevadas (60-80%) siguiendo una tendencia muy similar, salvo para los catalizadores sobre soportes de MgO y ZnO en los cuales encontramos un ligera ventaja de los metales Pd y Pt sobre la

conversión alcanzada por el metal Ru. En general podemos considerar que los tres grupos de catalizadores mostraron buenas actividades con respecto a la conversión total y que estas conversiones se encuentran dentro de un rango de valores donde no existe una diferencia significativa que nos permita establecer una ventaja de un metal sobre el resto.

Para realizar una comparación más detallada de la actividad catalítica de cada grupo de catalizadores sintetizados, en la Figura 7.26 se han representado los rendimientos a productos de hidrogenación directa (HYD) vs. productos de hidrogenación indirecta (HDO).

Como puede observarse, no es sencillo establecer una tendencia general y no se pueden extraer conclusiones generales si no es analizando cada metal por separado o evaluando por tipos de soportes utilizados. Sin embargo, podemos inferir que en la mayoría de los casos Pd y Ru parecen generar más productos de HDO que los catalizadores de Pt que forman más productos de HYD, lo cual es en cierta manera razonable.

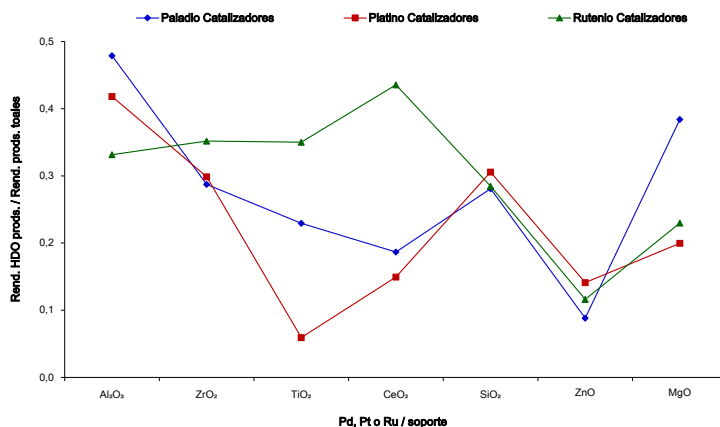


Figura 7.26 Comparación de la relación entre rendimiento a productos de HDO vs productos de HYD para los catalizadores de Pd, Pt y Ru soportado sobre distintos óxidos metálicos. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Además, se observa claramente para el Pd que soportes de tipo ácido (Al₂O₃) o básico (MgO) muestran una clara ventaja con respecto a la selectividad a productos de HDO, superando a los catalizadores de Pt y Ru. Sin embargo, las diferencias entre los metales tienden a desaparecer con

catalizadores basados en soportes neutros (SiO_2) o anfóteros (ZrO_2), para finalmente volver a diferenciarse cuando se utilizan soportes como CeO_2 y TiO_2 , en estos últimos casos, inclusive también para el soporte ZrO_2 encontramos una menor actividad referida a productos de HDO para los catalizadores de Pd.

Al evaluar los resultados para los distintos catalizadores sobre soportes como CeO_2 y TiO_2 y también ZrO_2 , encontramos que los catalizadores de rutenio alcanzaron valores más altos para la relación de rendimientos HDO vs. HYD, seguido por valores de los catalizadores de paladio, mientras que los catalizadores de platino claramente muestran mayor selectividad a productos de HYD, ya que alcanzaron valores más bajos que los dos metales anteriores.

En definitiva, si comparamos la selectividad de cada metal podemos inferir que en nuestras condiciones de reacción el paladio muestra una mayor selectividad a productos de HDO en comparación al platino, puesto que cuatro de siete catalizadores alcanzan una mejor relación HDO/HYD y los tres restantes han alcanzado valores similares para ambos metales. Cuando comparamos el paladio con respecto a los catalizadores de rutenio encontramos una ventaja hacia productos de HDO para los catalizadores de paladio sobre soportes ácidos o básicos, pero los catalizadores de rutenio superan significativamente a los catalizadores de paladio si comparamos soportes anfóteros como CeO_2 y TiO_2 , e incluso ZrO_2 , mientras que para el resto de soportes ambos metales se comportan de manera similar. En general podemos decir que estos dos metales (Pd y Ru) son capaces de alcanzar rendimientos a ambos grupos de productos HDO e HYD de manera muy similar.

7.6. ESTUDIO DE PARÁMETROS DE REACCIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN O LA PRESIÓN INICIAL DE HIDRÓGENO) EN CATALIZADORES DE METALES SOPORTADOS SOBRE ZrO_2 .

Para la elección de los catalizadores a discutir en esta apartado (Pd/ZrO_2 , Pt/ZrO_2 y Ru/ZrO_2) hemos teniendo en cuenta los buenos resultados

obtenidos con catalizadores soportados sobre óxido de zirconio (i.e. Pd/ZrO₂ y Ru/ZrO₂) para distintas reacciones de hidrogenación de derivados furánicos que hemos desarrollado previamente (ver Capítulos 04 y 05 de la presente memoria); además, en informes previos sobre la actividad de catalizadores basados en metales nobles soportados sobre óxido de zirconio en la hidredesoxigenación de compuestos fenólicos se destaca que los sitios oxofílicos del ZrO₂ favorecen la selectividad a productos de desoxigenación (i.e. benceno, tolueno) en lugar de productos de hidrogenación del anillo aromático^{52,74}, mientras que en otros informes se destaca la buena actividad y estabilidad de catalizadores de metales soportados sobre ZrO₂ en la hidrogenación en fase acuosa de moléculas derivadas de biomasa⁷⁵.

Según se muestra en la Figura 7.27 donde se comparan los resultados para las reacciones de hidrogenación/hidredesoxigenación de los catalizadores sintetizados (Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂) vs. los catalizadores de referencia (Pd/C, Pt/C y Ru/C), los catalizadores sintetizados fueron capaces de alcanzar buenos niveles de conversiones y rendimientos a productos (HDO e HYD) aún con contenidos metálicos (≈2% en peso) significativamente menores a los contenidos metálicos de los respectivos catalizadores de referencia (5% en peso).

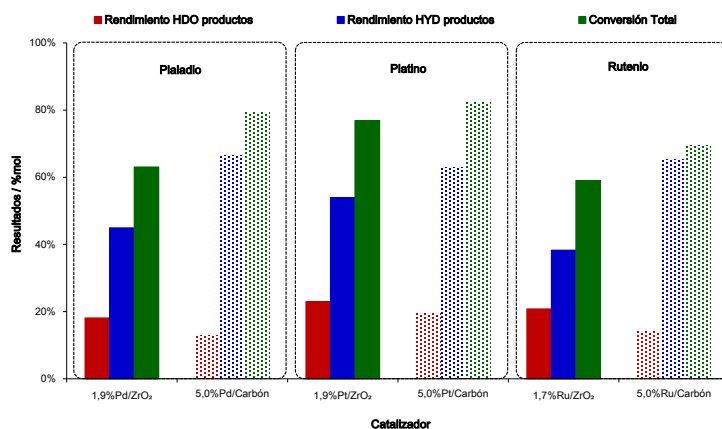


Figura 7.27 Comparación de los resultados obtenidos por los catalizadores: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂ vs catalizadores de referencia: Pd/C, Pt/C y Ru/C. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Teniendo en cuenta estos resultados y con el objetivo de optimizar las condiciones de operación en el reactor autoclave, hemos estudiado el efecto de factores como el tiempo de reacción (1,5; 3,0; 5,0 y 12,0 horas) y la presión inicial de hidrógeno (entre 20 bares y 30 bares), manteniendo constantes el resto de condiciones experimentales, según detalle: mezcla de compuestos fenólicos (relación equimolar) 5% en peso: 7,0 g, disolvente: etanol/agua: 10:90 en peso, catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C.

En la Figura 7.28 podemos observar que para el catalizador Pd/ZrO₂ el tiempo de reacción tiene un efecto positivo en cuanto a la conversión total de compuestos fenólicos produciéndose un incremento de ≈26% entre 1,5 a 12 horas de reacción. Además, si comparamos los rendimientos a productos de HDO e HYD observamos que a mayor tiempo de reacción se favorece el rendimiento a productos de hidrogenación (HYD=14% de incremento entre 1,5 y 12 horas), permaneciendo el rendimiento a productos de hidroxigenación prácticamente constante (entre 15-18%) en el intervalo de tiempos estudiados.

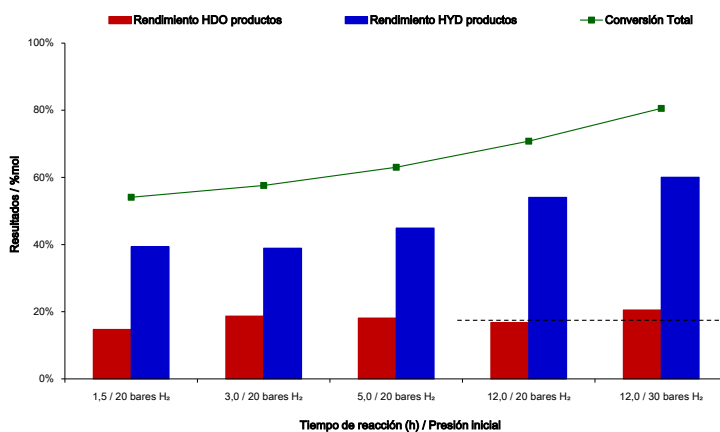


Figura 7.28 Efecto del tiempo de reacción y la presión inicial de hidrógeno en la hidrogenación/hidroxigenación de compuestos fenólicos catalizada por Pd/ZrO₂. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20-30 bares, tiempo de reacción: 1,5-12 horas.

Finalmente, cuando comparamos los resultados obtenidos para el catalizador Pd/ZrO₂ a 12 horas de reacción incrementando la presión de

hidrógeno de 20 a 30 bares observamos que la conversión de compuestos fenólicos aumenta, así como también los rendimientos a ambos grupos de productos (HDO e HYD), con un incremento de los mismos del 4% y 6%, respectivamente.

En la Figura 7.29 se presentan los resultados obtenidos al evaluar el efecto del tiempo de reacción y de la presión de hidrógeno para el catalizador Pt/ZrO₂, observándose en este caso también que el tiempo de reacción favorece la conversión total de compuestos fenólicos, con un aumento especialmente importante entre 1,5 y 3,0 horas de reacción ($\approx 13\%$).

Con respecto al rendimiento a productos de HDO e HYD, hay un incremento en los productos de hidrogenación (HYD $\approx 25\%$) con el tiempo de reacción, mientras que el rendimiento a productos de hidroxidación (HDO) se mantiene prácticamente constante en el intervalo de tiempos estudiado. El aumento de la presión de hidrógeno en este caso tiene un efecto positivo en la conversión total de compuestos fenólicos y también en el rendimiento a productos de hidrogenación, observándose una mayor selectividad a productos de hidrogenación (HYD) cuando se trabaja en el sistema con 30 bares de presión de H₂.

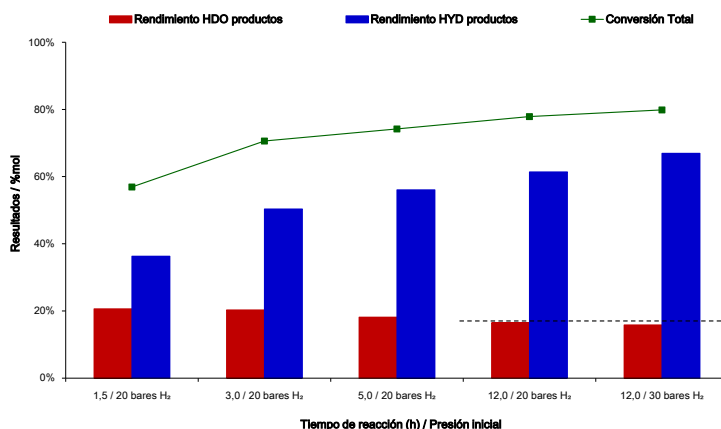


Figura 7.29 Efecto del tiempo de reacción y la presión inicial de hidrógeno en la hidrogenación/hidroxidación de compuestos fenólicos catalizada por Pt/ZrO₂. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso); 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20-30 bares, tiempo de reacción: 1,5-12 horas.

Por último, y con respecto a los resultados obtenidos con el catalizador Ru/ZrO₂, encontramos un comportamiento similar al de los dos catalizadores anteriores con un incremento de la conversión total del 20% entre 1,5 y 5,0 horas de reacción (Figura 7.30). En esta misma línea el rendimiento a productos de HDO e HYD muestra una mejora en función del tiempo de reacción, con un aumento del 15% para productos de HDO y del 5% para productos de HYD. Además, el aumento de la presión de hidrógeno favorece la hidrogenación incrementando el rendimiento a productos de HYD en ≈10%, mientras que el rendimiento a productos de HDO se mantiene prácticamente constante, experimentando una leve mejoría en relación a los valores alcanzados a 12 horas de reacción con 20 bares de presión de H₂.

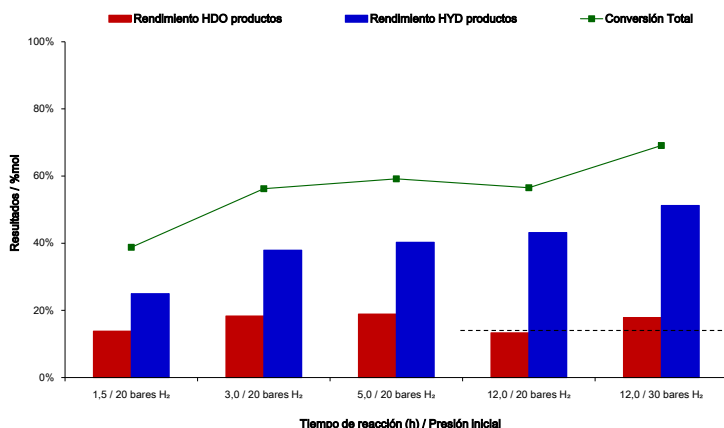


Figura 7.30 Efecto del tiempo de reacción y la presión inicial de hidrógeno en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos catalizada por Ru/ZrO₂. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20-30 bares, tiempo de reacción: 1,5-12 horas.

En definitiva, podemos concluir que el tiempo de reacción influye positivamente en la conversión total de compuestos fenólicos indistintamente del metal utilizado en el catalizador (i.e. Pd, Pt o Ru), produciendo también un aumento en el rendimiento a productos de hidrogenación (HYD), mientras que el rendimiento a productos de hidrodesoxigenación (HDO) se mantiene prácticamente constantes para los tres metales estudiados. Además, el incremento de la presión inicial de hidrógeno favorece el rendimiento total a productos para los tres metales, pero de manera selectiva los metales platino

y rutenio solamente incrementan el rendimiento a productos de hidrogenación (HYD), mientras que el paladio incrementa su rendimiento a ambos tipos de productos (HDO y HYD). En este sentido, el aumento de la presión favorece el mecanismo de hidrogenación directa del anillo aromático ya que en estas condiciones de reacción (250°C y 30 bares de H₂) se detectó un incremento en la formación de productos como ciclohexanol, 4-etilciclohexanol, de manera similar a los resultados previamente descritos en bibliografía^{60,76}.

7.7. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE DESULFURACIÓN (HDS): NiMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂-Al₂O₃

Con el objetivo de evaluar y comparar los resultados obtenidos en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en mezclas acuosas utilizando los catalizadores basados en metales soportados preparados en esta tesis con los alcanzados con catalizadores de hidrotratamiento de uso generalizado, trabajamos con dos catalizadores utilizados a nivel industrial para el tratamiento y remoción de compuestos azufrados (proceso de hidro-desulfuración) presentes en corrientes de hidrocarburos para mezclas de combustibles diésel o gasolina, a saber: NiMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂-Al₂O₃. Estos catalizadores fueron sometidos a dos distintos tratamientos previos a la reacción de hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en fase acuosa, estos procesos son ampliamente conocidos en bibliografía (reducción y sulfuración) y el detalle de los mismos se encuentra en el Capítulo 03: Procedimientos Experimentales, de la presente memoria.

En la Figura 7.31 se presentan los resultados obtenidos para estos dos catalizadores industriales según dos diferentes pre-tratamientos. Como se puede observar después del proceso de reducción los catalizadores alcanzan conversiones totales relativamente bajas del 26 y 40% para CoMo/SiO₂-Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃, respectivamente. Además, si comparamos la relación entre el rendimiento a productos HDO/HYD, el catalizador NiMo/Al₂O₃ presenta un

valor que prácticamente duplica el valor alcanzado por el catalizador CoMo/SiO₂-Al₂O₃. Todo esto nos indica que el proceso de pre-tratamiento mediante reducción genera una actividad distinta dependiendo la combinación de metales presentes en el catalizador, y que además puede no ser el más adecuado para que estos catalizadores lleven a cabo el proceso reactivo en cuestión.

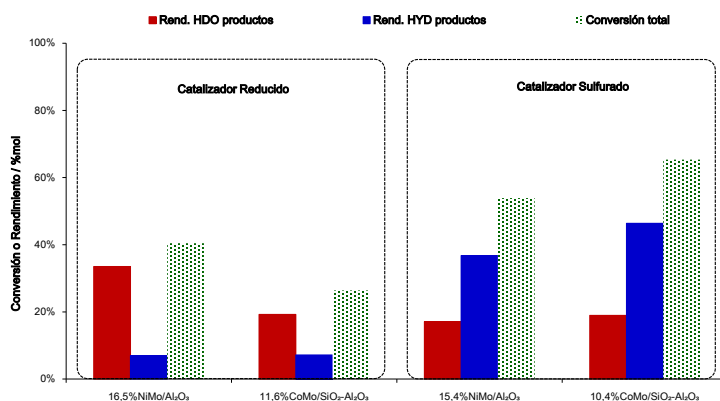


Figura 7.31 Resultados obtenidos en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en mezclas acuosas con catalizadores: NiMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂-Al₂O₃, pre-activados mediante reducción o sulfuración. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Cuando los catalizadores industriales fueron utilizados en la reacción de hidrodesoxigenación después de ser sometidos al proceso de sulfuración se observa una mejora significativa en la conversión total alcanzada por ambos catalizadores (54-65%) si se comparan con los resultados obtenidos con los catalizadores pre-activados mediante reducción. Además, resulta destacable el cambio en la selectividad a productos ya que después del proceso de sulfuración ambos catalizadores alcanzaron rendimientos superiores a productos de hidrogenación (HYD) en comparación a los rendimientos a productos de hidrodesoxigenación (HDO) ≈40% vs 18%, respectivamente. En nuestras condiciones de reacción ambos catalizadores NiMo y CoMo en su forma sulfurada mostraron similar selectividad a productos de hidrodesoxigenación vs productos de hidrogenación (HDO/HYD): 0,41 y 0,47 para CoMo y NiMo, respectivamente.

Estos resultados difieren a los informados por Romero Y. *et al.*²⁶, quienes concluyen que el catalizador tipo CoMo es más selectivo que el catalizador tipo NiMo hacia procesos de desoxigenación directa, cuando el proceso es llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a 350°C y 57 bares de H₂, lo que nos lleva a pensar que tanto el medio de reacción, como las condiciones de reacción influyen no solo sobre la actividad sino también sobre la selectividad a los productos observados con este tipo de catalizadores.

En nuestras condiciones de reacción, de manera general se observa que estos catalizadores son más activos después de un proceso de sulfuración alcanzando buenas conversiones totales y rendimientos a productos de HDO e HYD, mostrando ambos catalizadores una actividad bastante similar después de este pre-tratamiento de activación, el cual se prefiere en detrimento de la pre-activación mediante reducción.

Sobre la base de los resultados anteriores hemos comparado estos catalizadores industriales de HDS —en su forma sulfurada— con los resultados obtenidos por los catalizadores aquí sintetizados y basados en metales como Pd, Pt y Ru soportados. En este caso, hemos seleccionado catalizadores sobre soporte ácido (Al₂O₃), sobre soporte anfótero (ZrO₂) y sobre soporte básico (MgO).

Como hemos visto en este apartado, en nuestras condiciones de reacción los catalizadores de HDS en su forma reducida alcanzaron conversiones totales $\leq 40\%$, mientras que la forma sulfurada de ambos catalizadores mostró aumentos en la conversión total alcanzándose valores de 53 y 65% para NiMo y CoMo, respectivamente; cabe destacar que estas conversiones totales de compuestos fenólicos son menores que las observadas para los catalizadores sintetizados de paladio (61-66%), platino (53-77%) y rutenio (56-64%). A continuación discutiremos más en detalle estas observaciones.

7.7.1. Comparación de catalizadores de Paladio (Pd) con catalizadores de hidro-desulfuración (HDS)

En la Figura 7.32 se muestran las conversiones totales de compuestos fenólicos y los rendimientos a productos de HDO y HYD, así como los TON

calculados para los productos de HDO y HYD obtenidos con los catalizadores de Pd soportados sobre Al_2O_3 , ZrO_2 y MgO , en comparación con los resultados alcanzados por los catalizadores industriales CoMo y NiMo en su forma sulfurada. Como puede observarse en la Figura 7.32a, los catalizadores de Pd sintetizados alcanzaron resultados similares —o al menos comparables— a los rendimientos obtenidos con los catalizadores de HDS. Es además destacable el hecho de que los catalizadores Pd/ Al_2O_3 y Pd/MgO presenten rendimientos a productos de HDO (>25%) superiores a los obtenidos con los catalizadores de HDS-sulfurados, siendo el rendimiento a los productos de hidrogenación (HYD) de los catalizadores sintetizados muy similares a los rendimientos conseguidos con los catalizadores de HDS-sulfurados (37-46%, Figura 7.32a).

En definitiva, la actividad de los catalizadores de Pd sintetizados resultó igual o superior a la de los catalizadores industriales utilizados en este caso como referencia, como se evidencia al comparar los valores obtenidos para la relación de rendimientos a productos HDO/HYD: 0,40; 0,62 y 0,92 para Pd/ ZrO_2 , Pd/MgO y Pd/ Al_2O_3 por 0,41 y 0,47 para CoMo y NiMo, respectivamente.

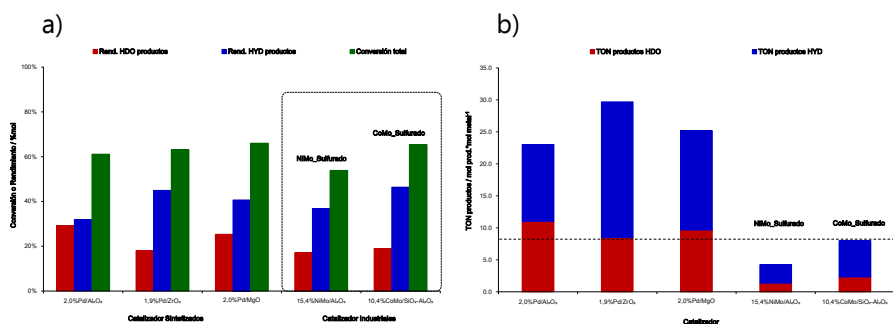


Figura 7.32 Resultados obtenidos para la hidrogenación/hidrodesoxygenación de compuestos fenólicos en mezclas acuosas con catalizadores de Pd y catalizadores NiMo/ Al_2O_3 y CoMo/ SiO_2 - Al_2O_3 en su forma sulfurada. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/ H_2O (10:90 en peso); 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H_2 : 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Finalmente, al comparar la actividad de los catalizadores de Pd sintetizados y de los catalizadores de HDS de referencia en función de los valores de TON (Figura 7.32b), encontramos que los 3 catalizadores de Pd seleccionados superan ampliamente los valores de TON a productos totales calculados para los catalizadores de HDS, así como también los valores de

TON a productos HDO que resultaron superiores para los catalizadores de Pd en todos los casos.

7.7.2. Comparación de catalizadores de Platino (Pt) con catalizadores de hidro-desulfuración (HDS)

De manera similar a lo antes evaluado con los catalizadores de Pd, en esta sección se compara la actividad catalítica de tres de los catalizadores basados en platino (Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ y Pt/MgO) con la mostrada por los catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) NiMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂-Al₂O₃ en su forma sulfurada, para la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en mezclas acuosas. Los resultados se detallan en la Figura 7.33, en términos de conversión total y rendimientos a productos de HDO e HYD, así como también en función de los TON calculados para cada uno de los catalizadores ensayados. Como puede observarse las conversiones totales alcanzadas por los catalizadores de platino resultaron similares, e incluso superiores (i.e. Pt/ZrO₂=77%) a las conversiones conseguidas por los dos catalizadores de HDS en su forma sulfurada (65% conversión máxima). Esto indica claramente al igual que en el caso de los catalizadores de paladio, que para las condiciones moderadas de reacción utilizadas en este estudio los catalizadores de platino sintetizados presentan buena actividad, comparable a la de los catalizadores de referencia.

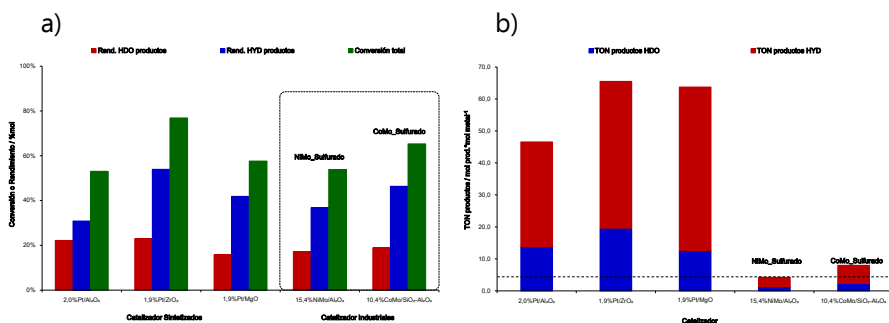


Figura 7.33 Resultados obtenidos para la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en mezclas acuosas con catalizadores de Pt y catalizadores NiMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂-Al₂O₃ en su forma sulfurada. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Los rendimientos a productos de HDO para los catalizadores sulfurados mostraron valores de $\approx 20\%$ (Figura 7.33a) siendo superados por los rendimientos alcanzados por los catalizadores Pt/Al₂O₃ y Pt/ZrO₂ ($\approx 23\%$), ya que el catalizador de Pt/MgO presentó un valor inferior (16%); similar tendencia encontramos al comparar la relación de rendimientos a productos de HDO vs productos de HYD, encontrando valores similares a los que reportan los catalizadores de HDS-sulfurados (0,41 y 0,47) por parte de catalizadores como Pt/ZrO₂ y Pt/MgO (0,43 y 0,38, respectivamente). De manera particular, el catalizador Pt/Al₂O₃ supera estos valores lo cual puede deberse a la combinación de la acidez del soporte y la capacidad hidrogenante del metal, comportamiento similar al mostrado por el catalizador Pd/Al₂O₃.

Los catalizadores de platino sintetizados fueron en general mucho más activos que los catalizadores de referencia ensayados, alcanzando valores de TON a productos totales muy superiores a los reportados por los catalizadores de HDS-sulfurados (Figura 7.33b), destacando los valores reportado por los catalizadores sobre soporte ácido y sobre soporte básico (85 y 122, respectivamente) en comparación a los valores conseguidos por los catalizadores NiMo y CoMo (4 y 8, respectivamente). La diferencia tan significativa en los valores de este parámetro es indicativo de la mayor actividad intrínseca de los catalizadores de Pt para los que el contenido metálico ($\approx 2\%$) es mucho menor que el de los catalizadores de referencia ($\approx 10-15\%$).

7.7.3. Comparación de catalizadores de Rutenio (Ru) con catalizadores de hidro-desulfuración (HDS)

La actividad catalítica de los tres catalizadores basados en rutenio (Ru/Al₂O₃, Ru/ZrO₂ y Ru/MgO) en la hidrogenación/hidroxigenación de compuestos fenólicos en mezclas acuosas se compara con la mostrada por los catalizadores de HDS-sulfurados, siguiendo la misma línea que con los catalizadores de paladio y platino antes discutidos.

Los resultados obtenidos se detallan en la Figura 7.34, en términos de conversión total de compuestos fenólicos y rendimientos a productos de HDO y HYD, así como también en función de los TON calculados para cada uno de los catalizadores ensayados. Como puede observarse los tres catalizadores de

rutenio alcanzaron conversiones en el rango de las alcanzadas por ambos catalizadores de HDS-sulfurados (NiMo=54% y CoMo=65%).

Una tendencia similar encontramos al comparar los resultados de rendimientos a ambos grupos de productos (HDO e HYD) con valores o rangos muy similares para los catalizadores sintetizados (15-21% y 37-49% para productos de hidrodesoxigenación e hidrogenación, respectivamente); mientras que, los catalizadores de referencia reportan valores de 17-19% y 37-46% para productos de hidrodesoxigenación e hidrogenación, respectivamente). La relación entre el rendimiento a ambos grupos de productos, HDO prod./HYD prod. (Figura 7.34a) nos indica que los catalizadores Ru/Al₂O₃ y Ru/ZrO₂ (0,50 y 0,54, respectivamente) superan la relación observada con los catalizadores de HDS-sulfurados (0,41 y 0,47), mientras que el catalizador Ru/MgO (HDO/HYD=0,30) mostró mayor selectividad a productos de hidrogenación si lo comparamos con los catalizadores de HDS-sulfurados.

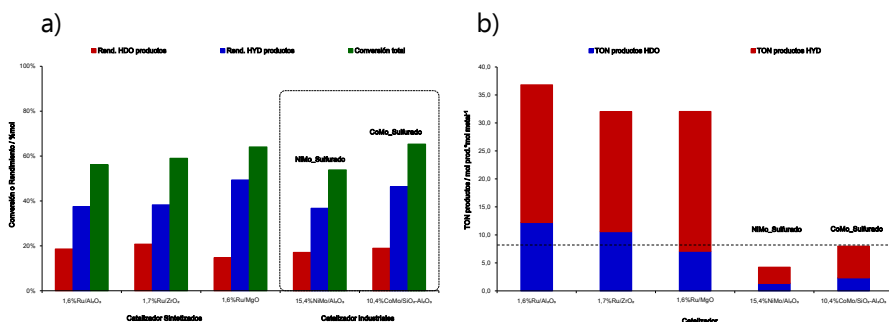


Figura 7.34 Resultados obtenidos para la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en mezclas acuosas mediante catalizadores de Ru y catalizadores NiMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂-Al₂O₃ en su forma sulfurada. Condiciones de reacción: mezcla de compuestos fenólicos disueltos en EtOH/H₂O (10:90 en peso): 7,0 g (5% en peso), catalizador: 0,1 g, temperatura: 250°C, presión de H₂: 20 bares, tiempo de reacción: 5 horas.

Finalmente, hemos comparado los valores de TON a productos totales (Figura 7.34b) encontrando que los catalizadores de rutenio alcanzan valores que superan entre tres y cuatro veces los valores correspondientes a los catalizadores de HDS-sulfurados, demostrando así que los catalizadores de rutenio, son intrínsecamente más activos y efectivos que los catalizadores convencionales de HDS-sulfurados en el proceso de

hidrodesoxigenación/hidrogenación de compuestos fenólicos en mezclas acuosas trabajando a presiones y temperaturas moderadas.

7.8. HIDROGENACIÓN/HIDRODESOXIGENACIÓN DE UNA FRACCIÓN ORGÁNICA PROVENIENTE DE DESPOLIMERIZACIÓN DE LIGNINA TIPO KRAFT

Teniendo en cuenta que el objetivo fundamental de esta parte del trabajo era el desarrollo de catalizadores sólidos eficientes y estables en las condiciones de reacción para el tratamiento de compuestos fenólicos presentes en mezclas derivadas de lignina, hemos utilizado tres catalizadores de los catalizadores estudiados anteriormente en el proceso de hidrogenación/hidrodesoxigenación de una fracción orgánica obtenida mediante despolimerización de lignina tipo Kraft, para así evaluar su actividad en el tratamiento de una mezcla real conteniendo compuestos fenólicos tipo monómeros, dímeros, trímeros derivados de lignina.

Proceso de despolimerización de lignina tipo Kraft

La despolimerización de lignina se llevó a cabo en reactores tipo autoclave (12 mL) diseñados para llevar a cabo reacciones a pequeña escala en condiciones de temperatura y presión elevadas. En el reactor se añadieron 10,0 g de una mezcla con la siguiente composición: lignina tipo Kraft (1,0 g), hidróxido de sodio (4% en peso respecto del total) y como disolvente 9,0 g de una mezcla etanol/agua (25:75 en peso). La despolimerización se llevó a cabo a 250°C y 25 bares de presión de N₂ durante 6 horas (ver Capítulo 03: Procedimientos Experimentales).

Proceso de hidrogenación/hidrodesoxigenación de fracción orgánica obtenida mediante despolimerización de lignina Kraft

La fracción orgánica obtenida de la despolimerización de lignina fue sometida al proceso de hidrogenación/hidrodesoxigenación en un reactor tipo-autoclave (12 mL) de acuerdo al siguiente detalle experimental: 7,0 g de una mezcla con la siguiente composición: fracción orgánica de despolimerización (5% en peso), hidróxido de sodio (0,5% en peso), mezcla etanol/agua (50:50 en peso) como disolvente y catalizador sólido (0,10 g). La

reacción se llevó a cabo a 250°C y con 20 bares de presión inicial de H₂ durante 5 horas (Ver Capítulo 03, Procedimientos Experimentales).

7.8.1. Estudio de la actividad de catalizadores de metales soportados sobre ZrO₂

Para este estudio hemos seleccionado tres catalizadores representativos de los estudiados anteriormente en la reacción de hidrogenación/hidrodeshidrogenación de compuestos modelo derivados de lignina, a saber: 1,9%Pd/ZrO₂, 1,9%Pt/ZrO₂ y 1,7%Ru/ZrO₂ (Tabla 7.7), utilizando como soporte en todos los casos un óxido de zirconio sintetizado en el ITQ (ZrO₂ con una relación de fases monoclinica/tetragonal de ≈70/30).

Tabla 7.7 Principales propiedades físico-químicas y texturales de los catalizadores utilizados en la hidrogenación/hidrodeshidrogenación de la fracción orgánica obtenida a partir de despolimerización de lignina tipo Kraft.

Catalizador	Pt* (% en peso)	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)	Soporte	S _{BET} ** (m ² g ⁻¹)	V _p ** (cm ³ g ⁻¹)
Pd/ZrO ₂ -Mezcla	1,9	62	0,13	ZrO ₂ Mezcla	71	0,12
Pt/ZrO ₂ -Mezcla	1,9	63	0,13	ZrO ₂ Mezcla	71	0,12
Ru/ZrO ₂ Mezcla	1,7	67	0,12	ZrO ₂ Mezcla	71	0,12

* medido por ICP, ** área superficial y volumen total de poro medidos mediante isotermas de adsorción de N₂ y calculados por el método BET y el método de punto único, respectivamente, *** valor teórico suministrado por el fabricante.

En la Tabla 7.8 se presenta la composición de la fracción orgánica obtenida a partir de la despolimerización de lignina tipo Kraft determinada mediante cromatografía de gases (GC-MS y GC-FID). Además, presentamos los resultados correspondientes a una reacción de hidrogenación/hidrodeshidrogenación en ausencia de catalizador (reacción blanco) la cual será utilizada como comparación para la actividad de los catalizadores sintetizados.

Los resultados obtenidos indican que el proceso de despolimerización de lignina mediante catálisis básica produce una fracción orgánica principalmente compuesta por oligómeros de alto peso molecular (78%) y en menor medida compuestos de bajo peso molecular (≈13%). Cuando se realiza el proceso de hidrogenación/hidrodeshidrogenación en ausencia de catalizador sólido, se observa un ligero aumento en la proporción de monómeros

aromáticos alcanzando un rendimiento de 12%, acompañado de la reducción en el rendimiento de dímeros y oligómeros.

Tabla 7.8 Composición de la fracción orgánica obtenida por despolimerización de lignina y productos obtenidos por hidrogenación/hidrodesoxigenación de dicha fase orgánica en ausencia de catalizador (reacción blanco).

No	Componentes	Fracción Orgánica A (%en peso)	Fracción Orgánica B (%en peso)
1	Hidrocarburos (C6-C7)	0,0	0,0
2	Hidrocarburos oxigenados (C4-C8)	1,5	2,5
3	Monómeros aromáticos	2,0	12,4
4	Dímeros	10,8	3,5
5	Oligómeros	78,4	63,7
6	Coque (fracción insoluble en THF)	0,0	5,7
7	Gases (CO ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H ₆)	0,0	1,6

a. Fracción orgánica A: fracción orgánica obtenida por despolimerización de lignina. Condiciones de reacción: mezcla de lignina Kraft (10% en peso): 10,0 g, disolvente: etanol/agua (25:75 en peso), hidróxido de sodio: 0,4 g, presión de N₂: 25 bares, temperatura: 250°C, tiempo: 6 horas.

b. Fracción orgánica B: fracción orgánica obtenida por hidrodesoxigenación de la fracción orgánica A. Condiciones de reacción: mezcla de fase orgánica (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (50:50 en peso), hidróxido de sodio: 0,035 g, catalizador HDO: 0,0 g, presión de H₂: 20 bares, temperatura: 250°C, tiempo: 5 horas.

*. Grupo referido a hidrocarburos (i.e. ciclohexano, metil-ciclohexano, hexano, heptano, tolueno)

** Grupo referido a compuestos alifáticos oxigenados (i.e. ciclohexanol, alquil-ciclohexanoles, hexanol, heptanol, octanol)

***. Grupo referido a compuestos aromáticos oxigenados (i.e. fenol, guayacol, siringol, alquil-fenoles, alquil-guayacoles, acetovainillona, acetosiringona, etc.)

****. Grupo referido a derivados de lignina con masas molares $\approx 300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Los resultados anteriores nos indican que la presencia de hidróxido de sodio en el medio de reacción ayuda a fragmentar en parte los dímeros y oligómeros presentes en la fracción orgánica pero no con la suficiente actividad, ya que como podemos observar en la Tabla 7.8 aún persiste una elevada cantidad de oligómeros (>60% en peso) en la fase orgánica.

Con estos resultados como referencia procedimos a evaluar la actividad catalítica de materiales basados en distintos metales (Pd, Pt y Ru) soportados sobre óxido de zirconio (Tabla 7.7) en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de la fracción orgánica derivada de lignina. La actividad catalítica de estos materiales ha sido comparada en todos los casos con la obtenida por catalizadores comerciales como referencia, según el metal en cuestión: 5,0%Pd/C, 5,0%Pt/C y 5,0%Ru/C.

En la siguiente tabla se resumen los principales resultados obtenidos en la aplicación de los catalizadores de Pd, Pt y Ru soportados sobre zirconio, siempre comparando con los respectivos catalizadores comerciales de referencia.

Tabla 7.9 Rendimientos a los principales productos obtenidos en la hidrogenación/hidredesoxigenación (catalizadores: 1,9%Pd/ZrO₂ vs. 5,0%Pd/C, 1,9%Pt/ZrO₂ vs. 5,0%Pt/C y 1,7%Ru/ZrO₂ vs. 5,0%Ru/C) de la fracción orgánica obtenida por despolimerización de lignina tipo Kraft.^a

No	Componentes	Rendimientos (% en peso)					
		Pd/ZrO ₂	Pd/C	Pt/ZrO ₂	Pt/C	Ru/ZrO ₂	Ru/C
1	Hidrocarburos (C6-C7)*	2,0	1,9	0,9	4,7	0,6	8,0
2	Hidrocarburos oxigenados (C4-C8)**	21,9	24,2	29,5	41,0	17,1	55,1
3	Monómeros aromáticos***	16,9	15,98	22,9	8,8	27,3	7,1
4	Dímeros****	6,7	4,32	3,8	1,2	3,3	0,6
5	Oligómeros	42,9	39,13	43,2	35,9	34,3	25,8
6	Coque	5,9	15,14	4,0	8,5	5,5	8,5
7	Gases	1,0	4,48	3,6	0,1	2,0	6,9

a. Condiciones de reacción: mezcla de fracción orgánica (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (50:50 en peso), hidróxido de sodio: 0,035 g, catalizador: 0,10 g, presión de H₂: 20 bares, temperatura: 250°C, tiempo: 5 horas.

*. Grupo referido a hidrocarburos (i.e. ciclohexano, metil-ciclohexano, hexano, heptano, tolueno)

** Grupo referido a compuestos alifáticos oxigenados (i.e. butanol, pentanol, ciclohexanol, alquil-ciclohexanoles, hexanol, heptanol, octanol)

***. Grupo referido a compuestos aromáticos oxigenados (i.e. fenol, guayacol, siringol, alquil-fenoles, alquil-guayacoles, acetovainillona, acetosiringona, etc.)

****. Grupo referido a derivados de lignina con masas molares $\approx 300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En la Figura 7.35 presentamos los resultados obtenidos para la hidrogenación/hidredesoxigenación catalizada por Pd/ZrO₂ de la fracción orgánica derivada de la despolimerización de lignina. Los principales productos obtenidos y la composición de la fracción orgánica resultante se presentan en orden decreciente de la masa molar, puede observarse como el catalizador de paladio sintetizado reduce significativamente la cantidad de oligómeros presentes en la fracción orgánica —hasta un 43%— resultado comparable al alcanzado por el catalizador de referencia 5%Pd/C con un 39% de oligómeros. También se observa una buena producción de monómeros para el catalizador de Pd/ZrO₂ alcanzando rendimientos de 17 y 22% a

monómeros aromáticos e hidrocarburos oxigenados, respectivamente; mejorando prácticamente en un orden de magnitud (de 2% a ≈20%) la cantidad de hidrocarburos oxigenados presentes en la fase orgánica inicial. Resultados similares se consiguen con el catalizador comercial 5%Pd/C: 16 y 24% de monómeros aromáticos e hidrocarburos oxigenados, respectivamente.

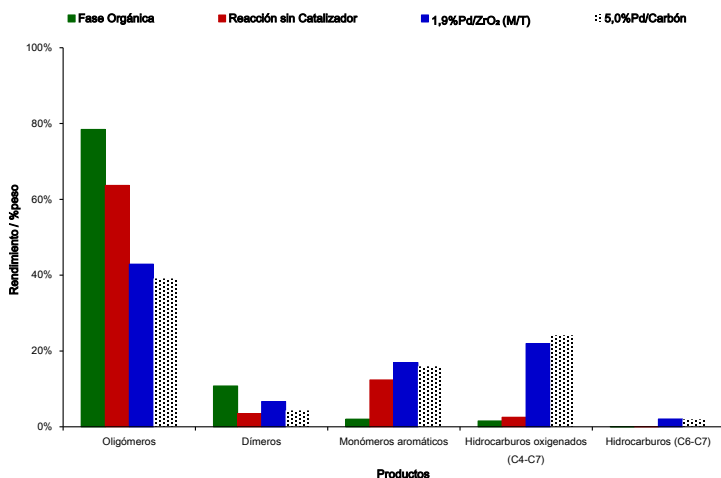


Figura 7.35 Rendimientos a los principales productos obtenidos en la hidrogenación/hidrodeshidrogenación (catalizadores: 1,9%Pd/ZrO₂ vs 5,0%Pt/Carbón) de la fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. Condiciones de reacción: mezcla de fase orgánica (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (50:50 en peso), hidróxido de sodio: 0,035 g, catalizador: 0,10 g, presión de H₂: 20 bares, temperatura: 250°C, tiempo: 5 horas.

El catalizador de Pt/ZrO₂ también resultó activo para este proceso reactivo, reduciendo en un 35% —de 78% a 43%— la cantidad de oligómeros presentes en la fracción orgánica inicial (Figura 7.36). Si bien este resultado es comparable a la mejora mostrada por el catalizador de 5%Pt/C (36% de oligómeros en la mezcla final), la distribución del resto de productos para ambos catalizadores se muestra relativamente diferente. Así, el catalizador Pt/ZrO₂ alcanza un rendimiento de 22 y 29% a monómeros aromáticos e hidrocarburos oxigenados, respectivamente; mientras que, el catalizador 5%Pt/C alcanza un rendimiento a monómeros aromáticos de 9%, es decir más bajo que el alcanzado por el catalizador Pt/ZrO₂. Esto se explica por la mayor actividad del catalizador de referencia debido a su alto contenido metálico, lo que permite además de fragmentar los dímeros y oligómeros, también

hidrodesoxigenar los monómeros aromáticos formados, incrementando la formación de hidrocarburos oxigenados hasta un 41% y superando así en 11% el rendimiento a estos productos obtenido por el catalizador Pt/ZrO₂.

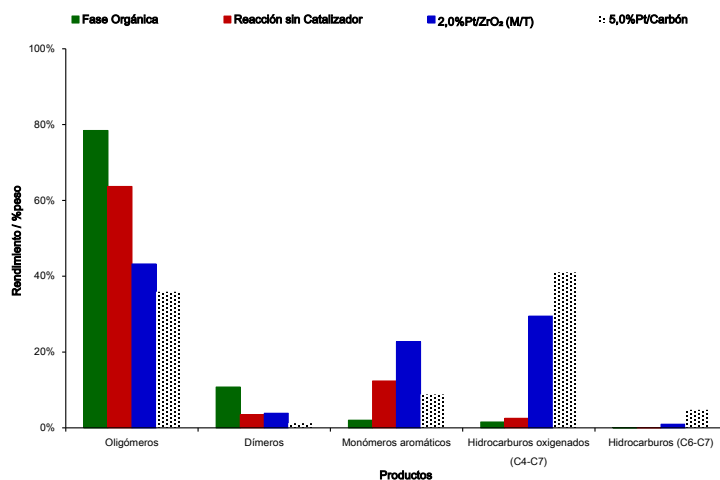


Figura 7.36 Rendimientos a los principales productos obtenidos en la hidrogenación/hidrodesoxigenación (catalizadores: 1,9%Pt/ZrO₂ vs 5,0%Pt/Carbón) de fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. Condiciones de reacción: mezcla de fase orgánica (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (50:50 en peso), hidróxido de sodio: 0,035 g, catalizador: 0,10 g, presión de H₂: 20 bares, temperatura: 250°C, tiempo: 5 horas.

Finalmente, hemos estudiado la hidrogenación/hidrodesoxigenación de la fracción orgánica obtenida por despolimerización de lignina tipo Kraft, en este caso hemos utilizado un catalizador de Ru/ZrO₂ y como siempre, hemos comparado la actividad de este catalizador con la mostrada por un catalizador de rutenio sobre carbón (5%Ru/C) utilizado un como referencia.

Como puede observarse en la Figura 7.37, el catalizador de Ru/ZrO₂ mostró muy buena actividad reduciendo a menos de la mitad—hasta alcanzar un 34%— el contenido de oligómeros presente en la fracción orgánica inicial e incrementando al mismo tiempo los rendimientos a monómeros aromáticos e hidrocarburos alifáticos oxigenados, llegando hasta un 27 y 17%, respectivamente. En comparación con el catalizador 5%Ru/C, el catalizador de Ru sintetizado supera ampliamente el rendimiento a monómeros aromáticos reportado por el catalizador de referencia (7%), aunque este último dado su elevado contenido metálicos (5%Ru) es capaz de generar un elevado rendimiento a productos alifáticos oxigenados (55%), principalmente debido

a reacciones de hidrogenación consecutivas, de manera similar a lo observado con el catalizador de Pt también utilizado como referencia (5%Pt/C).

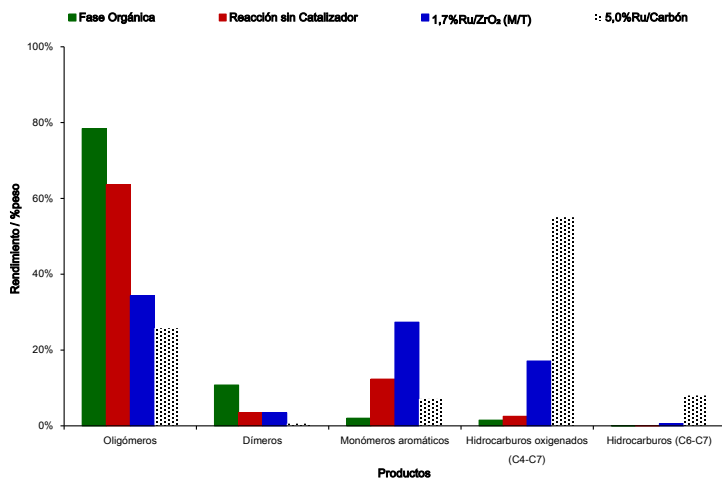


Figura 7.37 Rendimiento a los principales productos obtenidos en la hidrogenación/hidrogenación (catalizadores: 1,7%Ru/ZrO₂ vs 5,0%Ru/Carbón) de fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. Condiciones de reacción: mezcla de fase orgánica (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (50:50 en peso), hidróxido de sodio: 0,035 g, catalizador: 0,10 g, presión de H₂: 20 bares, temperatura: 250°C, tiempo: 5 horas.

En general, de los resultados anteriores podemos concluir que los tres catalizadores sintetizados (Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂) resultaron activos para la hidrogenación/hidrogenación de la fracción orgánica derivada de la despolimerización de lignina en un nivel comparable al mostrado por los respectivos catalizadores comerciales de referencia; para estos últimos catalizadores, es importante remarcar que presentan más del doble de contenido metálico en comparación a los catalizadores sintetizados. Además, los resultados de los catalizadores sintetizados mejoran significativamente los resultados obtenidos cuando la reacción de hidrogenación es llevada a cabo en ausencia de catalizador heterogéneo, demostrando que la mejora en la composición de la fase orgánica es producto de la actividad de los catalizadores tipo metal/soportado y no solamente un efecto termodinámico—efecto de presión y temperatura— combinado con la acción del catalizador básico homogéneo (NaOH).

Después de evaluar la actividad de cada uno de los catalizadores sintetizados (Pd/ZrO_2 , Pt/ZrO_2 y Ru/ZrO_2) y compararla con los respectivos catalizadores de referencia (Pd/C , Pt/C y Ru/C), con base en los resultados anteriores hemos analizado el efecto del tipo de metal comparando la actividad entre la serie de catalizadores sintetizados sobre el óxido de zirconio como soporte. Como se observa en la Figura 7.38, los tres catalizadores presentan buena actividad reduciendo aproximadamente en un 50% o incluso más (por ejemplo en el caso de Ru/ZrO_2) la cantidad de oligómeros presentes en la fracción orgánica inicial. Además, si comparamos el contenido inicial de monómeros aromáticos en la fracción orgánica, observamos un incremento del 15, 20 y 25% cuando se utilizan los catalizadores Pd, Pt y Ru, respectivamente. De manera similar, los tres catalizadores antes mencionados incrementan la cantidad de hidrocarburos alifáticos oxigenados con valores entre 15-28%.

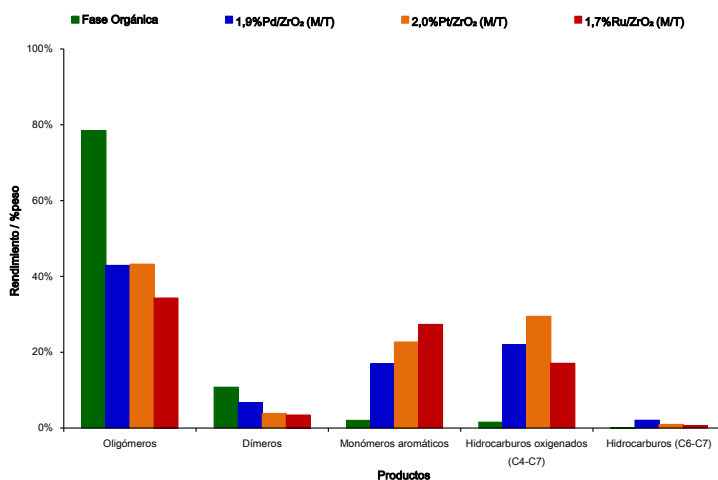


Figura 7.38 Rendimientos a los principales productos obtenidos en la hidrogenación/hidrodeseoxigenación (catalizadores: 1,9%Pd/ZrO₂, 2,0Pt/ZrO₂ y 1,7%Ru/ZrO₂) de la fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. Condiciones de reacción: mezcla de fase orgánica (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (50:50 en peso), hidróxido de sodio: 0,035 g catalizador: 0,10 g, presión de H₂: 20 bares, temperatura: 250°C, tiempo: 5 horas.

Para los tres catalizadores estudiados previamente la fase gas producida durante el proceso de hidrogenación/hidrodeseoxigenación representa $\approx 5\%$ en peso, encontrándose en su composición como productos principales: CO_2 , CH_4 , C_2H_6 y C_3H_8 , la distribución de estos productos es muy

similar para los tres catalizadores con respecto a la cantidad de CH₄ producido, observándose que mientras el catalizador Pd/ZrO₂ resultó ser más selectivo a la producción de CO₂ (≈60%), el catalizador Pt/ZrO₂ mostró buena selectividad a la formación de hidrocarburos superiores mayoritariamente C₃H₈ (≈45%).

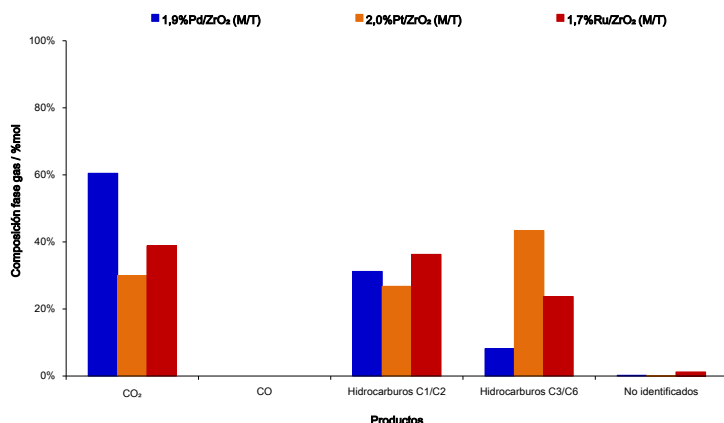


Figura 7.39 Composición de la fase gas obtenida durante la hidrogenación/hidrodesoxigenación (catalizadores: 1,9%Pd/ZrO₂, 1,9Pt/ZrO₂, 1,7%Ru/ZrO₂) de la fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. Condiciones de reacción: mezcla de fase orgánica (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (50:50 en peso), hidróxido de sodio: 0,035 g, catalizador: 0,10 g, presión de H₂: 20 bares, temperatura: 250°C, tiempo: 5 horas.

Teniendo en cuenta que los gases son generados a partir de reacciones como descarbonilación y fraccionamiento de las cadenas carbonadas, en definitiva podemos decir que el trabajar en condiciones moderadas de reacción (i.e. temperatura <300°C y presión de H₂ <30 bares) permite controlar la producción de gases (rendimientos ≈5% en peso), minimizando las reacciones colaterales como las mencionadas, lo que redundará en un aumento del rendimiento de líquidos y ayuda a la economía del hidrógeno durante el proceso.

También hemos llevado a cabo reacciones de hidrogenación/hidrodesoxigenación de la fracción orgánica derivada de la despolimerización de lignina utilizando dos catalizadores de uso industrial para el proceso de hidrodesulfuración (HDS) de corrientes de hidrocarburos: NiMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂-Al₂O₃, ambos en su forma sulfurada; y hemos realizado la comparación de la actividad de nuestros catalizadores con la mostrada por estos catalizadores industriales.

En la Figura 7.40 y Figura 7.41 se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores sintetizados en este trabajo vs. los catalizadores de HDS: NiMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂-Al₂O₃, respectivamente.

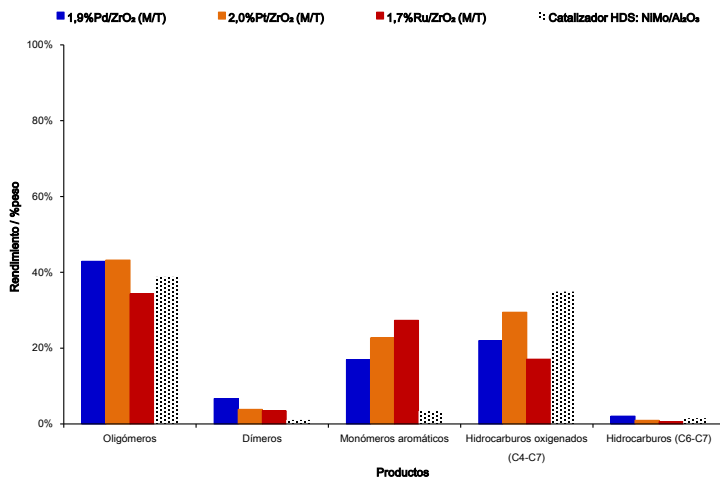


Figura 7.40 Rendimiento a los principales productos obtenidos en la hidrogenación/hidrodesoxigenación (catalizadores: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂, vs NiMo/Al₂O₃) de la fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. Condiciones de reacción: mezcla de fase orgánica (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (50:50 en peso), hidróxido de sodio: 0,035 g, catalizador: 0,10 g, presión de H₂: 20 bares, temperatura: 250°C, tiempo: 5 horas.

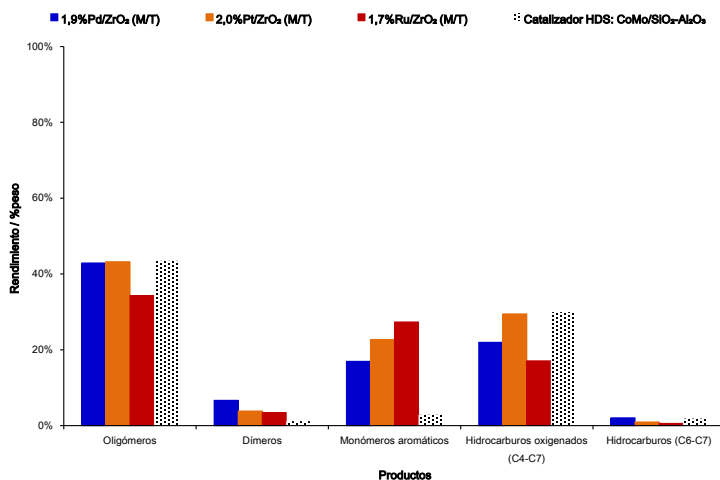


Figura 7.41 Rendimiento a los principales productos obtenidos en la hidrogenación/hidrodesoxigenación (catalizadores: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂, vs CoMo/SiO₂-Al₂O₃ de la fracción orgánica) derivada de despolimerización de lignina. Condiciones de reacción: mezcla de fase orgánica (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (50:50 en peso), hidróxido de sodio: 0,035 g, catalizador: 0,10 g, presión de H₂: 20 bares, temperatura: 250°C, tiempo: 5 horas.

De los resultados mostrados en las dos figuras anteriores es interesante remarcar el hecho que nuestros catalizadores alcanzan reducciones de los contenidos iniciales de oligómeros similares a las obtenidas por ambos catalizadores de HDS, presentando también una tendencia similar en lo que se refiere a los rendimientos a hidrocarburos oxigenados para ambos tipos de catalizadores. La principal diferencia entre la actividad de nuestros catalizadores y los catalizadores de HDS radica en el rendimiento a monómeros aromáticos, resultando nuestros catalizadores con rendimientos mucho mayores a este tipo de compuestos (17-27%) en comparación con $\approx 3\%$ alcanzado por los dos catalizadores industriales; esto puede explicarse por la mayor capacidad de hidrogenación/hidrodesoxigenación que poseen estos catalizadores industriales al poseer contenidos metálicos mínimos de entre el 10-15% en peso en cada caso.

Hasta este punto hemos comparado la actividad de nuestros catalizadores con la mostrada por dos distintos tipos de catalizadores (i.e. catalizadores comerciales tipo metal/carbón y catalizadores industriales tipo NiMo y CoMo) considerados como referencia para el proceso de hidrogenación/hidrogenación/hidrodesoxigenación de la fracción orgánica obtenida por despolimerización de lignina tipo Kraft, encontrando una actividad comparable para nuestros sólidos sintetizados.

Pero, además de la actividad mostrada por los catalizadores es importante conocer la calidad de la fracción orgánica obtenida después del proceso de tratamiento, y para ello a continuación presentamos una serie de datos comparativos sobre la composición (calculada como %molar) detallada para los distintos monómeros de interés encontrados en cada una de las fracciones orgánicas obtenidas con los distintos catalizadores.

Como puede observarse en la Figura 7.42 los tres catalizadores sintetizados (Pd/ZrO_2 , Pt/ZrO_2 y Ru/ZrO_2) presentan una composición de monómeros con ciertas particularidades dependiendo del metal soportado sobre óxido de zirconio. En general, podemos decir que en el catalizador de paladio destaca por su elevada selectividad a alcoholes tipo C6-C9 ($\approx 64\%$) y una menor selectividad a monómeros aromáticos derivados de lignina tipo alquil-fenoles y alquil-guayacoles ($\approx 15\%$), mientras que los catalizadores de

platino y rutenio soportados sobre óxido de zirconio resultaron altamente selectivos a alcoholes tipo C4-C5, seguidos de la selectividad a monómeros aromáticos y oxigenados derivados de lignina (≈ 21 y 36% , respectivamente). En particular, resulta destacable el catalizador Ru/ZrO₂ con una muy buena selectividad a productos como: fenol, guayacol y alquil-guayacoles ($\approx 36\%$), lo que denota la capacidad de este catalizador para fragmentar de manera eficiente los oligómeros derivados de lignina.

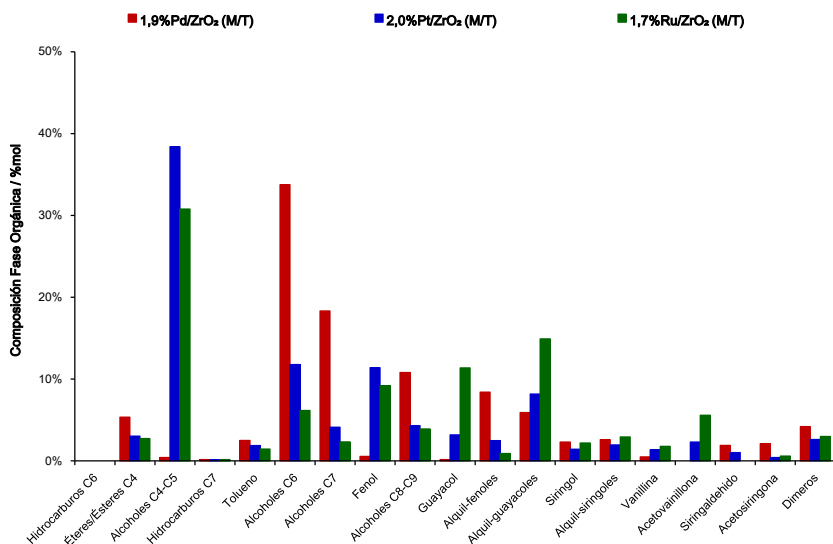


Figura 7.42 Composición de la fracción orgánica obtenida en la hidrogenación/hidrodesoxigenación (catalizadores: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂) de la fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. Condiciones de reacción: mezcla de fase orgánica (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (50:50 en peso), hidróxido de sodio: 0,035 g, catalizador: 0,10 g, presión de H₂: 20 bares, temperatura: 250°C, tiempo: 5 horas.

En la Figura 7.43 se puede observar que los catalizadores basados en metales soportados sobre carbón (Pd/C, Pt/C y Ru/C) resultaron altamente selectivos a alcoholes tipo C4-C5 ($\approx 50\%$), ya que posiblemente el alto contenido metálico combinado con la acción del catalizador básico favorezca la formación de este tipo de productos mediante reacciones de condensación entre el etanol y pequeños fragmentos provenientes de las cadenas alquílicas que interconectan los oligómeros de la lignina (i.e. mecanismo de reacción tipo Guerbet)^{77,78}, aunque no podrían descartarse por completo en nuestras condiciones de reacción el hecho de rupturas de cadenas y anillos vía hidrogenólisis y craqueo consecutivos. Los catalizadores de rutenio y platino

también se muestran activos y selectivos para producir alcoholes superiores tipo C6-C9, mostrando así como también buenas selectividades a tolueno ($\approx 7-13\%$), mientras que el catalizador de paladio muestra buena selectividad a productos como fenol, alquil-fenoles y alquil-guayacoles ($\approx 23\%$), lo que puede considerarse como un indicio de la capacidad de este catalizador para romper enlaces tipo éter (i.e. β -O-4) presentes en oligómeros derivados de lignina.

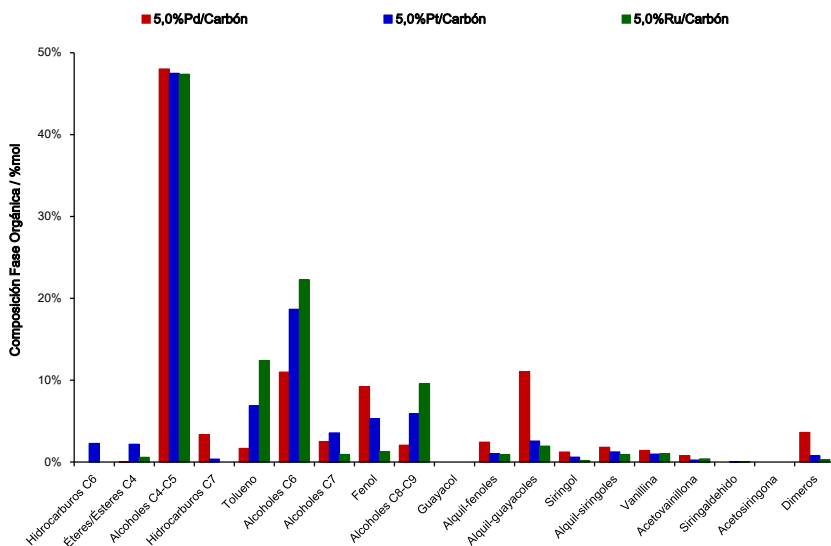


Figura 7.43 Composición de la fracción orgánica obtenida en la hidrogenación/hidrodesoxigenación (catalizadores: Pd/Carbón, Pt/Carbón y Ru/Carbón) de la fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. Condiciones de reacción: mezcla de fase orgánica (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (50:50 en peso), hidróxido de sodio: 0,035 g, catalizador: 0,10 g, presión de H₂: 20 bares, temperatura: 250°C, tiempo: 5 horas.

Finalmente, en la Figura 7.44 presentamos la comparación de la composición de la fracción orgánica obtenida a partir del proceso de hidrogenación/hidrodesoxigenación llevado a cabo mediante catalizadores de HDS industriales del tipo NiMo y CoMo.

Bajo nuestras condiciones de reacción, los catalizadores NiMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂-Al₂O₃ resultaron altamente selectivos a alcoholes C4-C5 ($\approx 50\%$, mayoritariamente 1-butanol) y a éter/ésteres C4 (18-59%, mayoritariamente acetato de etilo), productos que como mencionamos en párrafos anteriores posiblemente han sido formados mediante mecanismos de condensación (incluidos los procesos tipo Guerbert^{77,78}), sin descartar reacciones secundarias de hidrogenólisis y craqueo para producir compuestos en el rango de C1-C4.

Además, estos catalizadores de HDS mostraron baja selectividad a monómeros aromáticos derivados de lignina ($\approx 8\%$), lo que resulta indicativo de la menor actividad catalítica que presentan este tipo de materiales bajo nuestras condiciones de reacción, ya que como es bien conocido en literatura este tipo de materiales requiere de temperaturas y presiones más elevadas (i.e. $\geq 350^\circ\text{C}$ y entre 60-100 bares H_2) para poder llevar a cabo de manera eficiente la ruptura de enlaces tipo C-O presentes en la lignina^{63,79,80}.

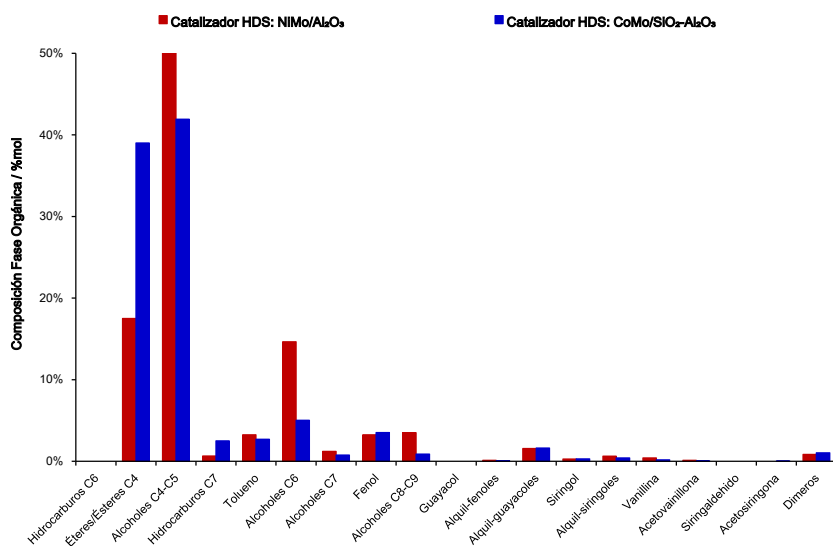


Figura 7.44 Composición de la fracción orgánica obtenida en la hidrogenación/hidrodesoxygenación (catalizadores: NiMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂-Al₂O₃, en su forma sulfurada) de la fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina.. Condiciones de reacción: mezcla de fase orgánica (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (50:50 en peso), hidróxido de sodio: 0,035 g, catalizador: 0,10 g, presión de H_2 : 20 bares, temperatura: 250°C , tiempo: 5 horas.

Todo lo antes mencionado nos indica que además de los rendimientos a la fracción orgánica obtenidos con nuestros catalizadores y su comparación con los datos conseguidos a partir de los catalizadores de referencia, también es de especial relevancia estudiar la composición de esta fracción orgánica, ya que permite establecer la calidad que presentan los líquidos obtenidos en función de la selectividad a distintas familias de productos de interés (i.e. hidrocarburos, alcoholes, fenoles, etc.), para así poder evaluar la actividad diferenciada de los distintos catalizadores. Además, el estudiar la composición de la fracción orgánica obtenida permite encontrar algunas evidencias o

indicios sobre los mecanismos de reacción más favorecidos en función de los distintos tipos de catalizadores utilizados bajo nuestras condiciones de reacción.

Con esta idea en mente, en la Figura 7.45 se presenta la actividad observada para los distintos catalizadores evaluados en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de la fracción orgánica derivada de la despolimerización de la lignina, considerando la producción de compuestos aromáticos de tipo fenólicos directamente derivados de los oligómeros de la lignina.

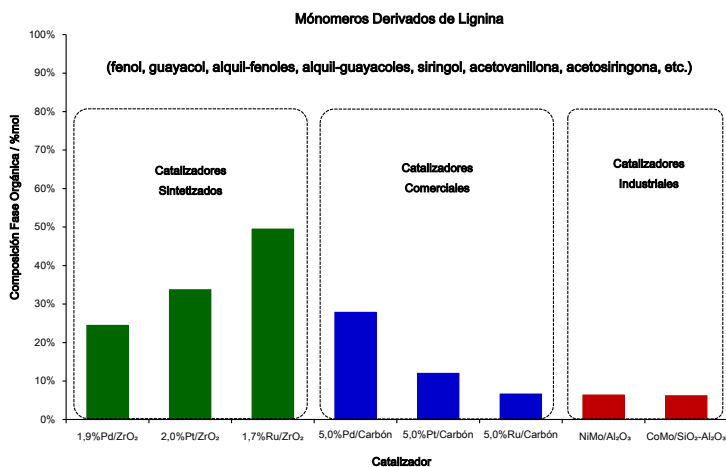


Figura 7.45 Selectividad a monómeros aromáticos derivados de lignina obtenida en la hidrogenación/hidrodesoxigenación (catalizadores: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂, y Ru/ZrO₂, vs. catalizadores comerciales: metal/C y catalizadores industriales: NiMo y CoMo) de la fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. Condiciones de reacción: mezcla de fase orgánica (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (50:50 en peso), hidróxido de sodio: 0,035 g, catalizador: 0,10 g, presión de H₂: 20 bares, temperatura: 250°C, tiempo: 5 horas.

Como puede observarse además de una buena actividad general, los catalizadores de Pd, Pt y Ru soportados en ZrO₂ resultaron activos y selectivos para la ruptura de enlaces C-O presentes en oligómeros derivados de lignina ya que los tres catalizadores alcanzaron mejores selectividades a monómeros aromáticos derivados de lignina (i.e. fenol, guayacol, vainillina, alquil-fenoles, alquil-guayacoles, siringol, siringaldehído, acetovainillona y acetosiringona) que los valores de selectividad mostrados por el grupo de catalizadores

comerciales tipo metal/carbón y por el grupo de catalizadores industriales de HDS tipo NiMo y CoMo.

A manera de resumen, en la Figura 7.46 se muestran las estructuras químicas de los principales productos formados durante y al finalizar el proceso de hidrogenación/hidrodesoxigenación catalítica (utilizando los catalizadores aquí estudiados) de la fracción orgánica obtenida a partir de una despolimerización convencional de lignina tipo Kraft mediante catálisis básica homogénea (con NaOH) en medio acuoso.

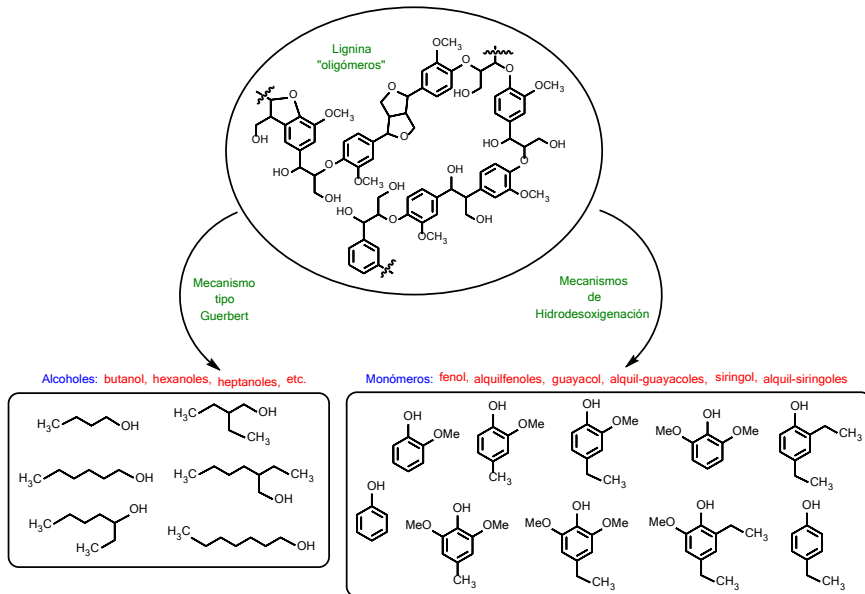


Figura 7.46 Estructura química de los productos principales obtenidos en la hidrogenación/hidrodesoxigenación (catalizadores: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂) de la fracción orgánica derivada de la despolimerización de lignina tipo Kraft.

Por último, para obtener una evidencia cualitativa y fácilmente apreciable de la mejora alcanzada con el proceso catalítico de hidrogenación/hidrodesoxigenación, hemos realizado el análisis de la fracción orgánica y de la lignina residual obtenida al finalizar el proceso catalítico mediante cromatografía líquida de alta presión con permeación por gel (HPLC-GPC), obteniendo información relativa a la distribución de pesos moleculares en las mezclas finales para cada caso. Para lo cual el equipo de HPLC-GPC fue calibrado mediante una serie de estándares de poli-estireno lineal, utilizando THF (1 mL.min⁻¹) como fase móvil y un detector de arreglo de

diodos (UV-Visible) trabajando a una longitud de onda de 270 nm (para más detalles remitirse al Capítulo 03: Procedimientos Experimentales).

En la Figura 7.47 se muestra la comparación de los perfiles cromatográficos obtenidos para el análisis HPLC-GPC de la fracción orgánica obtenida mediante el proceso de hidrogenación/hidrodesoxigenación utilizando los catalizadores sintetizados: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂, estos perfiles cromatográficos se comparan con el cromatograma de la fracción orgánica inicial antes del proceso de HDO.

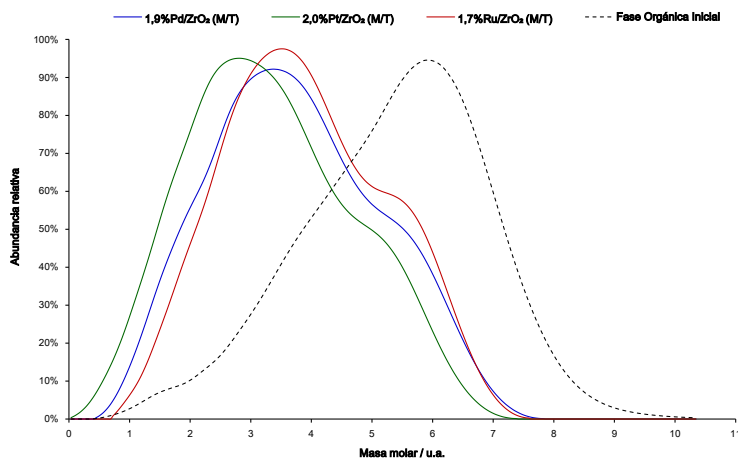


Figura 7.47 Perfil de pesos moleculares promedio en peso (Mw) para la fracción orgánica inicial derivada de la despolimerización de lignina tipo Kraft y para las fracciones orgánicas obtenidas después del proceso de hidrogenación/hidrodesoxigenación (catalizadores: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂). Condiciones de reacción: mezcla de fase orgánica (5% en peso): 7,0 g, disolvente: etanol/agua (50:50 en peso), hidróxido de sodio: 0,035 g, catalizador: 0,10 g, presión de H₂: 20 bares, temperatura: 250°C, tiempo: 5 horas.

Como puede observarse en la figura anterior el cromatograma correspondiente a la fracción orgánica inicial se encuentra desplazado hacia pesos moleculares mayores en comparación a los pesos moleculares correspondientes a los cromatogramas de las fracciones orgánicas obtenidas después del proceso catalítico de hidrogenación/hidrodesoxigenación. Así, sobre la base de una curva de calibración preparada con estándares de poliestireno lineal hemos determinado que la fracción orgánica inicial presenta pesos moleculares promedio en peso (Mw) máximos en torno a 18.000 uma, con un perfil de pesos moleculares donde el 80% corresponde a pesos moleculares promedio en peso (Mw) entre 1.000 y 6.000 uma.

Con respecto a las fracciones orgánicas obtenidas tras el proceso de hidrogenación/hidrodesoxigenación con los catalizadores de Pd, Pt y Ru sintetizados en este estudio, podemos observar que se encuentran situadas en un rango de pesos moleculares muy similares entre sí, pero evidentemente más bajas que las presentadas por la fracción orgánica inicial, lo cual indica que el proceso catalítico ha resultado en una disminución de los oligómeros de lignina presentes en la mezcla, actuando de manera eficaz sobre los enlaces éter (i.e. tipo β -O-4) presentes en los fragmentos oligoméricos derivados de lignina.

En este sentido, las fracciones orgánicas obtenidas a partir de la aplicación de los catalizadores Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂ presentan pesos moleculares promedio en peso (Mw) máximos de 2.500 uma lo cual representa una reducción de siete veces con respecto a los pesos moleculares máximos observados en la fracción orgánica inicial. En general, e independientemente del catalizador utilizado la distribución de pesos moleculares promedio en peso (Mw) de estos catalizadores presenta porcentajes relativos entre 30-35% para un rango de pesos moleculares promedio en peso entre 1.000 y 2.500 uma, y aproximadamente un 70% de pesos moleculares promedio en peso en el rango de 300-1.000 uma.

En definitiva, podemos decir que resulta evidente la significativa reducción en los pesos moleculares que presentan las fracciones orgánicas obtenidas después del proceso de hidrogenación/hidrodesoxigenación en condiciones moderadas de reacción (i.e. 250°C y 20 bares de H₂), encontrándose para los tres catalizadores sintetizados (Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂) un perfil cromatográfico bastante similar. Esta reducción en los pesos moleculares de los compuestos presentes en la fracción orgánica es una evidencia de la acción efectiva de los catalizadores en la ruptura de los enlaces C-O que actúan de unión para los distintos fragmentos oligoméricos derivados de lignina, cuya presencia es mayoritaria en la fracción orgánica obtenida tras despolimerización en medio básico de lignina tipo Kraft.

7.9. CONCLUSIONES

Se ha evaluado la actividad catalítica de materiales basados en distintos metales (Pd, Pt y Ru) soportados sobre distintos óxidos metálicos en la reacción de hidrogenación/hidrodesoxigenación de una mezcla acuosa de compuestos fenólicos derivados de lignina (i.e. guayacol, vainillina, acetovainillona, etc.). En nuestras condiciones de reacción observamos que los tres grupos de catalizadores conteniendo $\approx 2\%$ en peso de Pt, Pd y Ru soportados alcanzaron buenas conversiones totales (entre 60-80%), valores comparables a los alcanzados por catalizadores comerciales considerados como referencia 5%Pt/C, 5%Pd/C, and 5%Ru/C, respectivamente.

En general, cuando se comparan las selectividades a los productos obtenidas con cada uno de los metales estudiados podemos inferir que, para nuestras condiciones de reacción los catalizadores de paladio muestran una mayor selectividad a productos de HDO —o una mejor relación HDO/HYD— en relación a los catalizadores de platino, mientras que al comparar los catalizadores de paladio con respecto a los de rutenio encontramos una ventaja de los primeros hacia la formación de productos de HDO cuando el paladio está depositado sobre soportes ácidos (i.e. Al_2O_3) o básicos (i.e. MgO). Sin embargo, los catalizadores Ru/ CeO_2 y Ru/ TiO_2 superan significativamente a los catalizadores de paladio en la generación de productos de HDO. De cualquier manera, los catalizadores basados en Pd y Ru son capaces de alcanzar buenos rendimientos a ambos grupos de productos.

Hemos confirmado, de acuerdo con datos previos de literatura⁷² que en nuestras condiciones de trabajo se encuentran favorecidas tanto cinética como termodinámicamente las reacciones de hidrogenación (HYD) y de descarbonilación de los grupos carbonilos, en vez del proceso de hidrodesoxigenación (HDO), incluyendo también reacciones de desmetilación, desmetoxilación e hidrogenólisis.

Catalizadores sintetizados basados en los metales aquí estudiados (Pd, Pt y Ru) soportados sobre soportes como Al_2O_3 , ZrO_2 y MgO (ácido, anfótero y básico, respectivamente) mostraron la capacidad de descarbonilación de compuestos con un grupo aldehído (i.e. vainillina y siringaldehído) y en menor medida de compuestos con un grupo cetónico (i.e. acetovainillona y

acetosiringona). Esta última es una reacción colateral que debe ser controlada ya que además de eliminar oxígeno elimina átomos de carbono, favoreciendo la fragmentación de las cadenas hidrocarbonadas laterales a los anillos aromáticos y generando productos de bajo peso molecular (gases) y de poco interés para el proceso de hidrodesoxigenación/hidrogenación (i.e. CO y CO₂).

En este sentido, con respecto a la composición de las fases gaseosas analizadas en cada caso, podemos concluir que el platino es el metal que favorece mayoritariamente la reacción de descarbonilación en comparación con Pd y Ru, independientemente del tipo de soporte utilizado en el catalizador. Además de la reacción de descarbonilación, también hemos observado productos que posiblemente hayan sido formados mediante procesos como "Water-Gas-Shift" (i.e. CO₂)⁷¹ y metanación (i.e. CH₄)⁷³, que se ven favorecidos por los tres metales utilizados en este trabajo.

Para una serie de catalizadores de Pt, Pd o Ru utilizando ZrO₂ como soporte hemos identificado que el aumento del tiempo de reacción mostró, como era de esperar, mayores conversiones y rendimientos a productos totales (HDO + HYD), con un incremento mayoritario hacia productos de hidrogenación para los catalizadores de platino y rutenio, mientras que el catalizador de paladio mostró un incremento menos significativo a este tipo de productos. El aumento de la presión de hidrógeno favoreció para los tres tipos de catalizadores reacciones de hidrogenación del anillo aromático en detrimento de reacciones de desmetilación, desmetoxilación y/o hidrogenólisis, es decir reacciones de desoxigenación directa. Como consecuencia de la hidrogenación del anillo aromático y el elevado consumo de hidrógeno se produce la formación de cicloalcanos como productos, en lugar de compuestos mono-aromáticos como tolueno y xilenos.

De los resultados obtenidos, concluimos que en nuestras condiciones de reacción los catalizadores de Pd, Pt y Ru soportados sobre óxido de zirconio catalizan mayoritariamente reacciones de hidrogenación (HYD), seguidas de reacciones de descarbonilación y desmetilación. Más aún, en condiciones de mayor presión (30 bares de H₂) no se observaron reacciones de desoxigenación directa como: desmetoxilación y/o hidrogenólisis, en su lugar

el aumento de la presión favoreció la hidrogenación directa del anillo aromático.

En este trabajo, las actividades catalíticas de los catalizadores de Pt, Pd y Ru soportados sobre Al_2O_3 , ZrO_2 y MgO fueron comparadas con la actividad mostrada por los catalizadores industriales de hidro-desulfuración (HDS), tales como: NiMo y CoMo, utilizados en su forma sulfurada, observándose en prácticamente todos los casos conversiones y rendimientos similares a los obtenidos por los catalizadores de HDS. Sin embargo, los catalizadores de Pt, Pd y Ru sintetizados mostraron una mejor relación de productos de HDO vs productos de HYD, y lo más importante, valores de TON que superan más de cuatro veces los valores de TON alcanzados por los catalizadores de HDS.

Los catalizadores 1,9%Pd/ ZrO_2 , 2,0%Pt/ ZrO_2 y 1,7%Ru/ ZrO_2 se ensayaron en la hidroxigenación —“*up-grading*”— de una fracción orgánica obtenida de la despolimerización de lignina tipo Kraft. Los tres catalizadores resultaron activos para la mejora de ésta fase orgánica reduciendo significativamente (20-30%) la cantidad de oligómeros presentes al inicio de la reacción, mostrando también una mejora en el rendimiento a hidrocarburos mono-oxigenados (i.e. alcoholes tipo C4-C8), indicando que estos catalizadores son capaces de catalizar la ruptura de los enlaces que unen los oligómeros derivados de lignina. La comparación de los resultados obtenidos con catalizadores comerciales como 5,0%Pd/C, 5,0%Pt/C y 5,0%Ru/C, y también con catalizadores de HDS (NiMo/ Al_2O_3 y CoMo/ SiO_2 - Al_2O_3), muestra que nuestros catalizadores sintetizados fueron capaces de alcanzar resultados similares a los catalizadores de referencia (i.e. reducción en el contenido de oligómeros), aun presentando un contenido metálico más bajo ($\approx 2\%$ en peso de metal).

En general, nuestros catalizadores presentaron mayores contenidos de monómeros fenólicos en la fase orgánica final que los presentados por los catalizadores de referencia. Además, utilizando la cromatografía líquida de permeación en gel “HPLC-GPC”, hemos podido determinar la distribución de pesos moleculares de las fracciones orgánicas derivadas de la lignina antes y después del proceso de hidroxigenación, permitiéndonos concluir de una manera rápida sobre la efectividad del proceso y la eficiencia del catalizador.

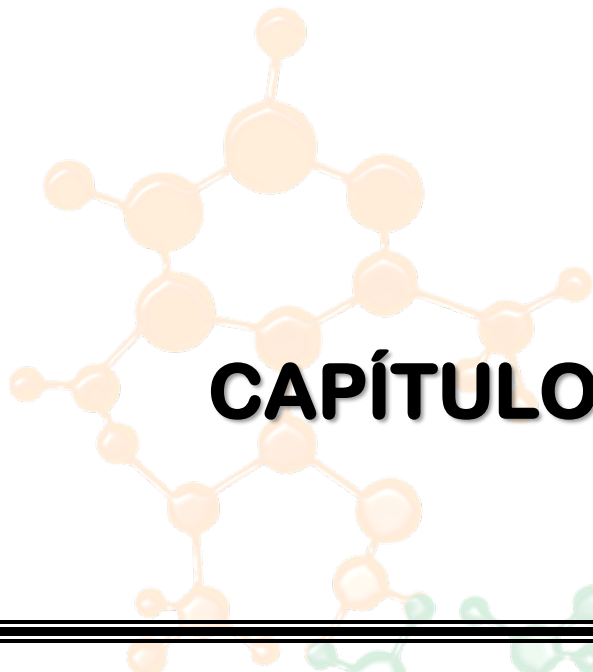
7.10. REFERENCIAS

- (1) Bajpai, P. *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production*, Springer Singapore, 2016.
- (2) Lange, J.; Solutions, S. G. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2007**, *1*, 39–48.
- (3) Chávez-Sifontes Marvin and Domine Marcelo E. *Av. en Ciencias e Ing.* **2013**, *4* (4), 15–46.
- (4) Pandey, M. P.; Kim, C. S. *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34* (1), 29–41.
- (5) Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J.-D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K. G.; Jensen, A. D. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *407* (1–2), 1–19.
- (6) Graça, I.; Lopes, J. M.; Cerqueira, H. S.; Ribeiro, M. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 275–287.
- (7) Saidi, M.; Samimi, F.; Karimipourfard, D.; Nimmanwudipong, T.; Gates, B. C.; Rahimpour, M. R. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (1), 103–129.
- (8) Shafaghat, H.; Rezaei, P. S.; Ashri Wan Daud, W. M. *RSC Adv.* **2015**, *5* (126), 103999–104042.
- (9) Bu, Q.; Lei, H.; Zacher, A. H.; Wang, L.; Ren, S.; Liang, J.; Wei, Y.; Liu, Y.; Tang, J.; Zhang, Q.; Ruan, R. *Bioresour. Technol.* **2012**, *124*, 470–477.
- (10) Laskar, D. D.; Yang, B.; Wang, H.; Lee, J. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2013**, *7* (5), 602–626.
- (11) Mu, W.; Ben, H.; Ragauskas, A.; Deng, Y. *BioEnergy Res.* **2013**, *6* (4), 1183–1204.
- (12) Zhao, C.; He, J.; Lemonidou, A. A.; Li, X.; Lercher, J. A. *J. Catal.* **2011**, *280* (1), 8–16.
- (13) Zhao, C.; Camaioni, D. M.; Lercher, J. A. *J. Catal.* **2012**, *288*, 92–103.
- (14) Zhang, X.; Wang, T.; Ma, L.; Zhang, Q.; Huang, X.; Yu, Y. *Appl. Energy* **2013**, *112*, 533–538.
- (15) Zhang, X.; Long, J.; Kong, W.; Zhang, Q.; Chen, L.; Wang, T.; Ma, L.; Li, Y. *Energy & Fuels* **2014**, *28* (4), 2562–2570.
- (16) Furimsky, E. *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *199* (2), 147–190.
- (17) Girgis, M. J.; Gates, B. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30* (9), 2021–2058.
- (18) Shuman, S. C.; Field, S. Hydrogenation of Sulfite Waste Liquor. CA Patent 851709 A, 1970.
- (19) Hurff, S. J.; Klein, M. T. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1983**, *22* (4), 426–430.
- (20) Kallury, R. K. M. R.; Restivo, W. M.; Tidwell, T. T.; Boocock, D. G. B.; Crimi, A.; Douglas, J. *J. Catal.* **1985**, *96* (2), 535–543.
- (21) Bredenberg, J. B.; Huuska, M.; Toropainen, P. *J. Catal.* **1989**, *120* (2), 401–408.
- (22) Laurent, E.; Delmon, B. *Appl. Catal. A Gen.* **1994**, *109* (1), 77–96.
- (23) Laurent, E.; Delmon, B. *Appl. Catal. A Gen.* **1994**, *109* (1), 97–115.
- (24) Wandas, R.; Surygala, J.; Śliwka, E. *Fuel* **1996**, *75* (6), 687–694.
- (25) Massoth, F. E.; Politzer, P.; Concha, M. C.; Murray, J. S.; Jakowski, J.;

- Simons, J. J. *Phys. Chem. B* **2006**, *110* (29), 14283–14291.
- (26) Romero, Y.; Richard, F.; Brunet, S. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *98* (3–4), 213–223.
- (27) Viljava, T.-R.; Komulainen, R. S.; Krause, A. O. I. *Catal. Today* **2000**, *60* (1–2), 83–92.
- (28) Viljava, T.-R.; Saari, E. R. M.; Krause, A. O. I. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *209* (1–2), 33–43.
- (29) Jongerius, A. L.; Jastrzebski, R.; Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M. J. *Catal.* **2012**, *285* (1), 315–323.
- (30) Bui, V. N.; Laurenti, D.; Afanasiev, P.; Geantet, C. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *101* (3–4), 239–245.
- (31) Bui, V. N.; Laurenti, D.; Delichère, P.; Geantet, C. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *101* (3–4), 246–255.
- (32) Loricera, C. V.; Pawelec, B.; Infantes-Molina, A.; Álvarez-Galván, M. C.; Huirache-Acuña, R.; Nava, R.; Fierro, J. L. G. *Catal. Today* **2011**, *172* (1), 103–110.
- (33) Sankaranarayanan, T. M.; Berenguer, A.; Ochoa-Hernández, C.; Moreno, I.; Jana, P.; Coronado, J. M.; Serrano, D. P.; Pizarro, P. *Catal. Today* **2015**, *243*, 163–172.
- (34) Ruiz, P. E.; Frederick, B. G.; De Sisto, W. J.; Austin, R. N.; Radovic, L. R.; Leiva, K.; García, R.; Escalona, N.; Wheeler, M. C. *Catal. Commun.* **2012**, *27*, 44–48.
- (35) Elliott, D. C. *Energy & Fuels* **2007**, *21* (3), 1792–1815.
- (36) Badawi, M.; Cristol, S.; Paul, J.-F.; Payen, E. *Comptes Rendus Chim.* **2009**, *12* (6–7), 754–761.
- (37) Şenol, O. İ.; Ryymin, E.-M.; Viljava, T.-R.; Krause, A. O. I. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *277* (1–2), 107–112.
- (38) Şenol, O. İ.; Viljava, T.-R.; Krause, A. O. I. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *326* (2), 236–244.
- (39) Gutierrez, A.; Kaila, R. K.; Honkela, M. L.; Slioor, R.; Krause, A. O. I. *Catal. Today* **2009**, *147* (3–4), 239–246.
- (40) Badawi, M.; Paul, J. F.; Cristol, S.; Payen, E.; Romero, Y.; Richard, F.; Brunet, S.; Lambert, D.; Portier, X.; Popov, A.; Kondratieva, E.; Goupil, J. M.; El Fallah, J.; Gilson, J. P.; Mariey, L.; Travert, A.; Maugé, F. *J. Catal.* **2011**, *282* (1), 155–164.
- (41) Gandarias, I.; Barrio, V. L.; Requies, J.; Arias, P. L.; Cambra, J. F.; Güemez, M. B. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33* (13), 3485–3488.
- (42) Escalona, N.; Gil Llambias, F. J.; Vrinat, M.; Nguyen, T. S.; Laurenti, D.; López Agudo, A. *Catal. Commun.* **2007**, *8* (3), 285–288.
- (43) Ruiz, P. E.; Leiva, K.; Garcia, R.; Reyes, P.; Fierro, J. L. G.; Escalona, N. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *384* (1–2), 78–83.

- (44) Leiva, K.; Sepúlveda, C.; García, R.; Fierro, J. L. G.; Escalona, N. *Catal. Commun.* **2014**, *53*, 33–37.
- (45) Zhao, C.; Kou, Y.; Lemonidou, A. A.; Li, X.; Lercher, J. A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (22), 3987–3990.
- (46) Güvenatam, B.; Kurşun, O.; Heeres, E. H. J.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M. *Catal. Today* **2014**, *233*, 83–91.
- (47) He, J.; Zhao, C.; Lercher, J. A. *J. Catal.* **2014**, *309*, 362–375.
- (48) Zhao, C.; Lercher, J. A. *ChemCatChem* **2012**, *4* (1), 64–68.
- (49) Yoon, J. S.; Lee, Y.; Ryu, J.; Kim, Y.-A.; Park, E. D.; Choi, J.-W.; Ha, J.-M.; Suh, D. J.; Lee, H. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *142–143*, 668–676.
- (50) Echeandia, S.; Pawelec, B.; Barrio, V. L.; Arias, P. L.; Cambra, J. F.; Loricera, C. V.; Fierro, J. L. G. *Fuel* **2014**, *117*, 1061–1073.
- (51) Foster, A. J.; Do, P. T. M.; Lobo, R. F. *Top. Catal.* **2012**, *55* (3), 118–128.
- (52) de Souza, P. M.; Nie, L.; Borges, L. E. P.; Noronha, F. B.; Resasco, D. E. *Catal. Letters* **2014**, *144* (12), 2005–2011.
- (53) Nie, L.; Resasco, D. E. *J. Catal.* **2014**, *317*, 22–29.
- (54) Ohta, H.; Feng, B.; Kobayashi, H.; Hara, K.; Fukuoka, A. *Catal. Today* **2014**, *234*, 139–144.
- (55) Zanuttini, M. S.; Dalla Costa, B. O.; Querini, C. A.; Peralta, M. A. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *482*, 352–361.
- (56) Zhu, X.; Mallinson, R. G.; Resasco, D. E. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *379* (1–2), 172–181.
- (57) Zhu, X.; Lobban, L. L.; Mallinson, R. G.; Resasco, D. E. *J. Catal.* **2011**, *281* (1), 21–29.
- (58) Ausavasukhi, A.; Huang, Y.; To, A. T.; Sooknoi, T.; Resasco, D. E. *J. Catal.* **2012**, *290*, 90–100.
- (59) Gao, D.; Schweitzer, C.; Hwang, H. T.; Varma, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (49), 18658–18667.
- (60) Lee, C. R.; Yoon, J. S.; Suh, Y.-W.; Choi, J.-W.; Ha, J.-M.; Suh, D. J.; Park, Y.-K. *Catal. Commun.* **2012**, *17*, 54–58.
- (61) Nimmanwudipong, T.; Runnebaum, R. C.; Block, D. E.; Gates, B. C. *Catal. Letters* **2011**, *141* (6), 779–783.
- (62) Nimmanwudipong, T.; Aydin, C.; Lu, J.; Runnebaum, R. C.; Brodwater, K. C.; Browning, N. D.; Block, D. E.; Gates, B. C. *Catal. Letters* **2012**, *142* (10), 1190–1196.
- (63) Lin, Y.-C.; Li, C.-L.; Wan, H.-P.; Lee, H.-T.; Liu, C.-F. *Energy & Fuels* **2011**, *25* (3), 890–896.
- (64) Badawi, M.; Paul, J.-F.; Payen, E.; Romero, Y.; Richard, F.; Brunet, S.; Popov, A.; Kondratieva, E.; Gilson, J.-P.; Mariey, L.; Travert, A.; Maugé, F. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies Nouv.* **2013**, *68* (5), 829–840.
- (65) Talukdar, A. K.; Bhattacharyya, K. G.; Sivasanker, S. *Appl. Catal. A Gen.*

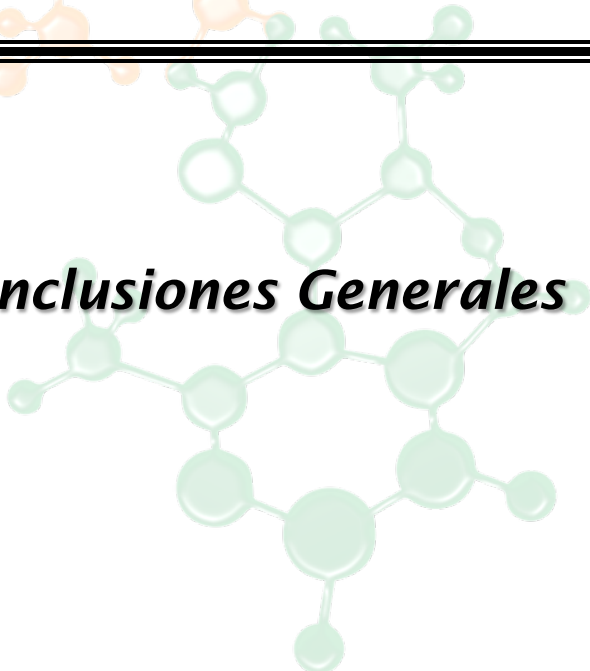
- 1993**, *96* (2), 229–239.
- (66) Zhao, C.; Kou, Y.; Lemonidou, A. A.; Li, X.; Lercher, J. A. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (3), 412–414.
- (67) Zhao, C.; Lercher, J. A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51* (24), 5935–5940.
- (68) Nie, L.; de Souza, P. M.; Noronha, F. B.; An, W.; Sooknoi, T.; Resasco, D. E. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *388–389*, 47–55.
- (69) Yang, Y.; Ochoa-Hernández, C.; de la Peña O’Shea, V. A.; Pizarro, P.; Coronado, J. M.; Serrano, D. P. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *145*, 91–100.
- (70) Jin, S.; Xiao, Z.; Li, C.; Chen, X.; Wang, L.; Xing, J.; Li, W.; Liang, C. *Catal. Today* **2014**, *234*, 125–132.
- (71) Reddy, G. K.; Smirniotis, P. G. *Water Gas Shift Reaction. Research Developments and Applications*, Elsevier B.V., 2015.
- (72) Crossley, S.; Faria, J.; Shen, M.; Resasco, D. E. *Science* **2010**, *327* (5961), 68–72.
- (73) Frontera, P.; Macario, A.; Ferraro, M.; Antonucci, P. *Catalysts* **2017**, *7* (2), 59.
- (74) de Souza, P. M.; Rabelo-Neto, R. C.; Borges, L. E. P.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Sooknoi, T.; Resasco, D. E.; Noronha, F. B. *ACS Catal.* **2015**, *5* (2), 1318–1329.
- (75) Ftouni, J.; Muñoz-Murillo, A.; Goryachev, A.; Hofmann, J. P.; Hensen, E. J. M.; Lu, L.; Kiely, C. J.; Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M. *ACS Catal.* **2016**, *6* (8), 5462–5472.
- (76) Deepa, A. K.; Dhepe, P. L. *Chempluschem* **2014**, *79* (11), 1573–1583.
- (77) Aitchison, H.; Wingad, R. L.; Wass, D. F. *ACS Catal.* **2016**, *6* (10), 7125–7132.
- (78) Huang, X.; Atay, C.; Korányi, T. I.; Boot, M. D.; Hensen, E. J. M. *ACS Catal.* **2015**, *5* (12), 7359–7370.
- (79) Wildschut, J.; Mahfud, F. H.; Venderbosch, R. H.; Heeres, H. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (23), 10324–10334.
- (80) Kumar, C. R.; Anand, N.; Kloekhorst, A.; Cannilla, C.; Bonura, G.; Frusteri, F.; Barta, K.; Heeres, H. J. *Green Chem.* **2015**, *17* (11), 4921–4930.



CAPÍTULO 08



Conclusiones Generales



En esta tesis doctoral se han preparado y estudiado una serie de catalizadores sólidos basados en metales (Pt, Pd y Ru) soportados sobre distintos óxidos metálicos, los cuales han sido aplicados en la valorización de compuestos derivados de la biomasa en productos químicos de interés para la industria. En particular, los catalizadores desarrollados han sido capaces de llevar a cabo distintas transformaciones catalíticas mediante reacciones consecutivas o en cascada realizadas en un mismo reactor (*“one-pot”*) y en condiciones moderadas de reacción, a saber:

- Hidrogenación selectiva de furfural a alcoholes furfurílico o tetrahydro-furfulíco.
- Eterificación-reductiva de furfural con alcoholes a éteres furfurílicos y tetrahydro-furfulícos.
- Hidrólisis/condensación de derivados furánicos.
- Hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos derivados de la lignina.

Las principales conclusiones extraídas para cada uno los procesos catalíticos aquí estudiados se detallan a continuación.

8.1. HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE FURFURAL

- Los resultados obtenidos con los catalizadores comerciales 5%Pt/C, 5%Ru/C y 5%Pd/C en la reacción de hidrogenación de furfural en fase líquida indican que el tipo de metal soportado incide directamente sobre la distribución de productos finales obtenidos.
- En general, los catalizadores de platino soportado sobre óxidos metálicos sintetizados resultaron altamente selectivos a alcohol furfurílico en nuestras condiciones de reacción, indicándonos que la selectividad para esta serie de sólidos es relativamente poco influenciada por las características ácido-base del soporte. El orden de actividad catalítica de los catalizadores de platino en función del rendimiento a alcohol furfurílico (FALOH) resultó ser: Pt/ZnO \approx Pt/TiO₂ > Pt/MgO > Pt/Al₂O₃ > Pt/SiO₂ > Pt/CeO₂ > Pt/ZrO₂.

- La mayoría de los catalizadores basados en rutenio soportado alcanzaron elevadas conversiones de furfural, indicándonos que este metal es activo para la hidrogenación selectiva de este compuesto, con rendimientos finales entre 85-99% referidos a la suma de ambos alcoholes: furfurílico y tetrahydro-furfurílico.
- Los resultados obtenidos con los catalizadores de rutenio que favorecen la obtención directa del alcohol tetrahydro-furfurílico nos permitieron concluir que la hidrogenación del anillo furánico debe ser función de interacciones metal-soporte que permitan la adsorción de la molécula de furfural en un modo particular, encontrándose que soportes con mayor acidez Lewis (i.e. Al_2O_3 y ZrO_2) favorecen este proceso.
- La hidrogenación del anillo furánico se ve favorecida también por factores como el aumento de la temperatura o un mayor contenido metálico en el material, pero ambos factores deben controlarse dado que para ciertos catalizadores y en determinadas condiciones de reacción pueden favorecer un incremento en el rendimiento a sub-productos.
- La acidez del soporte debe ser la adecuada, ya que además de favorecer la actividad del catalizador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la hidrogenación del anillo furánico, esta propiedad a su vez puede ser la responsable de la pérdida de selectividad al alcohol tetrahydro-furfurílico durante el primer re-uso, debido al bloqueo de los sitios metálicos por adsorción de oligómeros.
- Excelentes rendimientos al alcohol tetrahydro-furfurílico se han obtenido con el catalizador Ru/ZrO_2 , el cual resultó más estable que el catalizador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la hidrogenación de furfural manteniendo un buen nivel de conversión y rendimiento a alcohol tetrahydro-furfurílico durante varios re-usos, en dos distintos medios de reacción: 1) disolvente: 1-butanol y 2) disolvente: agua/1-butanol.
- El agua juega un papel importante en el proceso de hidrogenación de furfural, probablemente modificando las propiedades físico-químicas en la superficie del catalizador y participando en el mecanismo de

hidrogenación del anillo furánico al propiciar un aumento en la velocidad de formación de alcohol tetrahidro-furfurílico.

- Además, hemos demostrado que la actividad del catalizador Ru/ZrO₂ en la hidrogenación de furfural se encuentra influenciada por el tipo de polimorfo de ZrO₂ utilizado como soporte (i.e. monoclinico o tetragonal), hecho que se pone de manifiesto particularmente en presencia de agua en el medio de reacción.

8.2. ETERIFICACIÓN-REDUCTIVA DE FURFURAL

- Los catalizadores de paladio soportado resultaron activos tanto para la hidrogenación del grupo carbonilo como para la hidrogenación del anillo furánico del furfural, pero lo más destacado es que alguno de estos materiales (i.e. Pd/ZrO₂ y Pd/TiO₂) mostraron ser capaces de catalizar un proceso de eterificación-reductiva del furfural con alcoholes en una sola etapa, lo que nos permitió sintetizar una serie de furfural y tetrahidro-furfural éteres que presentan propiedades interesantes como aditivos de combustibles.
- Para el catalizador de Pd soportado sobre ZrO₂ hemos determinado que el incremento de la temperatura de reacción favorece el proceso de hidrogenación del anillo furánico; confirmando además que el proceso comprende la eterificación del furfural con el alcohol en una primera etapa (favorecida termodinámicamente) y la hidrogenación del anillo furánico en una etapa posterior.
- La utilización de distintos polimorfos del ZrO₂ como soporte incide en la actividad del catalizador Pd/ZrO₂, particularmente en lo que respecta a la selectividad a los distintos éteres (i.e. éter sin hidrogenar: FA-O-But vs éter hidrogenado: THFA-O-But). La presencia de agua en el medio de reacción acentúa las diferencias en el rendimiento a éteres para los distintos polimorfos de ZrO₂, siendo el catalizador Pd/ZrO₂ Monoclinico el que mostró mejor actividad en estas condiciones de reacción. Cabe destacar que en medio acuoso los tres catalizadores de paladio sobre polimorfos de ZrO₂ aquí estudiados obtuvieron mejores resultados que

los alcanzados por el catalizador de referencia 5%Pd/C, mostrando este último una caída del 50% en el rendimiento a éteres.

- El aumento del tamaño de la cadena hidrocarbonada del alcohol utilizado como reactivo/disolvente influye de manera negativa en el rendimiento a éteres, esto es debido a efectos estéricos que impiden la correcta adsorción tanto de la molécula de furfural como de la molécula de alcohol en la superficie del catalizador para poder formar el respectivo enlace C-O.
- Además del catalizador Pd/ZrO₂ demostramos que un catalizador de Pd/TiO₂ es capaz de catalizar la eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol con buenos rendimientos al alcohol tetrahydro-furfurílico; para ambos sólidos hemos determinado que el contenido metálico tiene una relación directamente proporcional con el rendimiento a éter y en particular con el rendimiento al éter hidrogenado, determinando que para nuestras condiciones de reacción el contenido metálico óptimo debe situarse entre el 1-2% en peso.
- De esta manera, utilizando como catalizadores Pd/ZrO₂ y Pd/TiO₂ hemos conseguido la obtención de éteres furfurílicos y tetrahydro-furfurílicos a través de la eterificación-reductiva de furfural con alcoholes mediante un proceso tipo "one-pot", superando incluso los resultados obtenidos con un catalizador comercial 5%Pd/C. Aunque hemos avanzado en el conocimiento de la reacción, aún será necesaria más investigación para intentar elucidar el mecanismo de reacción en la superficie del catalizador e identificar de manera adecuada el tipo de sitios activos que participan en este proceso.

8.3. HIDRÓLISIS / CONDENSACIÓN DE DERIVADOS FURÁNICOS

- En este estudio hemos dado cuenta de la versatilidad de los derivados furánicos (i.e. 2-metilfurano y furano) como moléculas plataforma para la síntesis de distintos intermedios (i.e. C₁₃H₁₄O₃, C₁₄H₁₆O₃ y C₁₅H₁₈O₃) que sirven como precursores para la obtención de productos químicos de interés industrial (i.e. fármacos y combustibles).

- De todos los catalizadores sólidos ácidos estudiados, las resinas poliméricas de intercambio iónico —particularmente Amberlyst® 15— resultaron los mejores catalizadores para llevar a cabo el proceso de reacciones en cascada que implica la hidrólisis y posterior condensación de 2-metilfurano para producir 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona con un rendimiento de $\approx 80\%$.
- Con respecto a los catalizadores zeolíticos estudiados, hemos determinado que su mayor problema radica en la rápida desactivación que ocurre durante el proceso debido a la formación de oligómeros que bloquean los sitios activos del catalizador. Esto nos indica que este tipo materiales, además de catalizar la hidrólisis del derivado furánico, tienden a favorecer cinéticamente reacciones paralelas o competitivas, como por ejemplo la polimerización de los derivados furánicos.
- Con el objetivo de mejorar los resultados obtenidos con los catalizadores zeolíticos, determinamos que mediante el control de las propiedades superficiales y de adsorción de la zeolita H-Beta (mediante la síntesis en medio F⁻) se puede mejorar el rendimiento obtenido al producto de condensación. Sin embargo, los resultados de estos catalizadores son muy inferiores a los obtenidos con la resina Amberlyst® 15.
- Hemos demostrado que el proceso de hidrólisis/condensación presenta un buen nivel de correlación con un modelo cinético de primer orden, siendo la hidrólisis del derivado furánico la etapa limitante de la velocidad del proceso. Además, hemos comprobado que el proceso de hidrólisis/condensación puede modelarse de manera sencilla mediante una ecuación cinética de *pseudo*-primer orden (Ecuación 5.9).
- Finalmente, el crudo de la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano fue sometido a un proceso de hidrogenación en condiciones moderadas de reacción (i.e. 130°C y 20 bares de H₂) obteniendo éteres saturados que pueden ser utilizados como aditivos de combustibles.

8.4. HIDROGENACIÓN / HIDRODESOXIGENACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS DERIVADOS DE LIGNINA

- En términos generales podemos decir que independientemente del metal utilizado (i.e. Pt, Pd y Ru) los catalizadores sintetizados en este estudio fueron capaces de alcanzar buenas conversiones para la hidrogenación/hidrodesoxigenación de una mezcla de compuestos fenólicos en fase acuosa; siendo estos resultados comparables a los obtenidos con catalizadores de referencia (5%Pt/C, 5%Pd/C y 5%Ru/C).
- Se ha comprobado que la selectividad referida a los productos de hidrodesoxigenación (HDO) vs hidrogenación (HYD) depende en gran medida del tipo de metal utilizado. Así, los catalizadores de platino favorecen mayoritariamente productos de hidrogenación, mientras que los catalizadores de paladio y rutenio son capaces de alcanzar buenas selectividades a ambos grupos de productos, con algunas diferencias dependiendo de la naturaleza del soporte utilizado.
- En condiciones moderadas de reacción, los tres tipos de catalizadores (Pt, Pd y Ru) mostraron capacidad para llevar a cabo la descarbonilación de los compuestos con grupo carbonilo tipo aldehído (i.e. vainillina y siringaldehído). Junto con esta reacción colateral también hemos identificado la aparición de productos como CO_2 y CH_4 , los que posiblemente se hayan formado mediante procesos de "Water-Gas-Shift" y metanación, respectivamente.
- El aumento de la temperatura de reacción produjo un aumento general en los rendimientos a productos totales, pero favoreciendo preferentemente la selectividad hacia productos de hidrogenación de los grupos carbonílicos; mientras que, el aumento de la presión favoreció la hidrogenación directa del anillo aromático. Es decir, en condiciones de reacción más drásticas (mayores presiones y temperaturas) se favorecen reacciones de hidrogenación sobre reacciones de desoxigenación directa como: desmetilación, desmetoxilación y/o hidrogenólisis.

- Al comparar nuestros catalizadores de Pt, Pd y Ru soportados sobre Al_2O_3 , ZrO_2 y MgO con catalizadores comerciales del tipo Pd/C, Pt/C y Ru/C y también con catalizadores industriales de HDS (i.e. NiMo y CoMo), nuestro grupo de catalizadores sintetizados presentó mejores actividades y mejores relaciones a productos de HDO vs HYD, así como valores de TON significativamente más elevados.
- Catalizadores del tipo Pt/ ZrO_2 , Pd/ ZrO_2 y Ru/ ZrO_2 ensayados en el tratamiento (mejoramiento) de una fracción orgánica obtenida de la despolimerización de lignina fueron capaces de alcanzar mejores rendimientos a monómeros aromáticos que los obtenidos por catalizadores de referencia comúnmente utilizados a nivel industrial (i.e. metales/carbón y catalizadores de HDS). Esto nos permiten concluir que nuestros catalizadores son capaces de fragmentar los oligómeros presentes en la fase orgánica inicial, resultando una buena alternativa para mejorar la relación O/C e H/C de estas fracciones obtenidas a partir de la despolimerización de la lignina.



CAPÍTULO 09



Anexos

9.1. ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 01: Introducción General

	Pág.
Figura 1.1 Propuesta de un ciclo sostenible para la transformación la biomasa “ligno-celulósica” en productos químicos, combustibles y energía.	2
Figura 1.2 Bio-polímeros que componen la biomasa de tipo ligno-celulósico, y los porcentajes comúnmente encontrados en la madera.	3
Figura 1.3 Diversos procesos para la transformación de biomasa ligno-celulósica y posibles productos a obtener a partir de las distintas fracciones.	8
Figura 1.4 Esquema básico de una bio-refinería para el aprovechamiento de biomasa tipo ligno-celulósica.	10
Figura 1.5 Esquema representativo de la variedad de compuestos que pueden ser obtenidos a partir de las fracciones de celulosa y hemi-celulosa.	14
Figura 1.6 Esquema con las distintas etapas involucradas en el proceso de obtención de furfural a partir de biomasa de tipo ligno-celulósica.	16
Figura 1.7 Imagen de J. W. Döbereiner descubridor del furfural. Estructura química del Furfural.	16
Figura 1.8 Furfural como compuesto plataforma para la obtención de una amplia gama de productos químicos.	19
Figura 1.9 Esquema con diferentes procesos catalíticos para la transformación del furfural en diversos productos químicos.	20
Figura 1.10 Modelo estructural propuesto para la lignina obtenida a partir de madera aserrada.	21
Figura 1.11 Esquema representativo de los diferentes procesos de transformación de la lignina en compuestos químicos de interés.	27

CAPÍTULO 03: Procedimientos Experimentales

	Pág.
Figura 3.1 Esquema del proceso de separación después de la reacción de despolimerización de lignina tipo Kraft, mediante catálisis básica (NaOH).	76
Figura 3.2 Esquema del proceso de separación después de la reacción de hidrogenación/hidrodeshidrogenación (catalizadores: Pd/ZrO ₂ , Pt/ZrO ₂ y Ru/ZrO ₂) de la fracción orgánica derivada de la despolimerización de lignina tipo Kraft.	77

CAPÍTULO 04: Hidrogenación Selectiva de Furfural

	Pág.
Figura 4.1 Esquema con los distintos productos que pueden obtenerse a través de la hidrogenación de furfural.	81
Figura 4.2 Distintos modos de adsorción de la molécula de furfural durante la reacción de hidrogenación sobre catalizadores basados en metales soportados (grupos 10 y 11).	84
Figura 4.3 Esquema de proceso industrial en dos etapas para la obtención de alcohol tetrahidro-furfurílico a partir de furfural.	86
Figura 4.4 Esquema de reacción para el proceso de descarbonilación de furfural (FAL) para producir furano (FUR) y tetra-hidrofurano (THFUR).	89
Figura 4.5 Esquema de reacción para el proceso de hidrogenólisis de los distintos alcoholes derivados del furfural (FAL) para producir 2-metilfurano (2-MeFUR) y 2-metiltetra-hidrofurano (2-MeTHFUR).	91
Figura 4.6 Difractogramas de rayos X para cada uno de los soportes utilizados para preparar los distintos catalizadores basados en platino.	96
Figura 4.7 Difractogramas de rayos X para cada uno de los catalizadores sintetizados basados en platino ($\approx 2\%$ en peso).	96
Figura 4.8 Conversiones de furfural (FAL) alcanzadas por cada uno de los catalizadores de Pt estudiados comparados con el catalizador comercial de referencia 5%Pt/C.	98
Figura 4.9 Selectividades a los principales productos de hidrogenación alcanzadas por los catalizadores de Pt soportado después de 20 horas de reacción comparadas con el catalizador de referencia 5%Pt/C.	98
Figura 4.10 Rendimiento a alcohol furfurílico (FALOH) obtenido por cada uno de los catalizadores de platino sintetizados en función del grado de avance de la reacción (h).	99
Figura 4.11 Rendimientos alcanzados después de 20 horas de reacción por distintos catalizadores de Pt soportado en la hidrogenación del FAL comparados con el catalizador de referencia 5%Pt/C.	100
Figura 4.12 Esquema de reacción y productos principales obtenidos en la hidrogenación de furfural (FAL) con catalizadores basados en Pt soportado.	101
Figura 4.13 Comparación de las conversiones de furfural (FAL) alcanzadas por catalizadores de platino sobre óxidos metálicos simples versus catalizadores de platino sobre óxidos mixtos basados en óxido de zirconio.	103
Figura 4.14 Comparación de las selectividades a los alcoholes furfurílico (FALOH) alcanzadas con catalizadores de Pt soportado sobre óxidos simples y sobre óxidos mixtos en la hidrogenación selectiva de FAL.	103

Figura 4.15 Difractogramas de rayos X para cada uno de los soportes utilizados para preparar los distintos catalizadores basados en rutenio.	106
Figura 4.16 Difractogramas de rayos X para cada uno de los catalizadores sintetizados basados en rutenio ($\approx 2\%$ en peso).	107
Figura 4.17 Conversiones de furfural (FAL) alcanzadas por cada uno de los catalizadores de Ru estudiados comparados con el catalizador comercial de referencia 5%Ru/C.	109
Figura 4.18 Rendimientos alcanzados por distintos catalizadores de Ru soportado en la hidrogenación de FAL después de 6 horas de reacción comparados con el catalizador de referencia 5%Ru/C.	109
Figura 4.19 Rendimientos a alcohol furfúrico (FALOH) y a alcohol tetra-hidrofurfúrico (THFALOH) en función del tiempo de reacción alcanzados por tres de los catalizadores basados en rutenio, comparados con el catalizador comercial de referencia 5%Ru/C.	110
Figura 4.20 Esquema de reacción y productos principales obtenidos en la hidrogenación de furfural (FAL) con catalizadores basados en Ru soportado.	111
Figura 4.21 Rendimientos alcanzados por distintos catalizadores de Ru soportado en la hidrogenación de FAL después de 20 horas de reacción comparados con el catalizador de referencia 5%Ru/C.	112
Figura 4.22 Valores de TON calculados para los distintos catalizadores de Ru soportado en la hidrogenación de FAL comparados con el catalizador comercial de referencia 5%Ru/C.	114
Figura 4.23 Rendimiento a alcohol tetrahydro-furfúrico alcanzados con los catalizadores Ru/Al ₂ O ₃ , Ru/ZrO ₂ y 5%Ru/C en función de la temperatura (100°C vs 130°C) en la hidrogenación de FAL.	117
Figura 4.24 Conversiones de furfural (FAL) alcanzadas después de 6 horas de reacción con los catalizadores Ru/Al ₂ O ₃ , Ru/ZrO ₂ y 5%Ru/C en función de la cantidad de catalizador en el sistema (% en peso = relación catalizador/FAL).	118
Figura 4.25 Rendimientos a los alcoholes FALOH y THFALOH en la hidrogenación de FAL alcanzados con los catalizadores Ru/Al ₂ O ₃ y Ru/ZrO ₂ en función de la cantidad de catalizador en el sistema (% en peso respecto al FAL).	119
Figura 4.26 Comparación de difractogramas de rayos X para los cuatro tipos de óxidos de aluminio utilizados como soportes: Al ₂ O ₃ Ácida, Al ₂ O ₃ Neutra, Al ₂ O ₃ Básica y Al ₂ O ₃ NanoPowder.	121
Figura 4.27 Comparación de difractogramas de rayos X para los cuatro distintos catalizadores de Ru/Al ₂ O ₃ : Ru/Al ₂ O ₃ Ácida, Ru/Al ₂ O ₃ Neutra, Ru/Al ₂ O ₃ Básica y Ru/Al ₂ O ₃ NanoPowder.	121
Figura 4.28 Comparación de los resultados catalíticos (conversión de FAL y rendimientos a alcoholes) obtenidos en la hidrogenación de FAL con los	122

catalizadores de Ru sobre distintos tipos de alúmina (i.e. Ácida, Neutra, Básica y NanoPowder).

Figura 4.29 Resultados de los experimentos de re-usos del catalizador Ru/ZrO₂, en la hidrogenación de furfural utilizando 1-butanol como disolvente. 127

Figura 4.30 Resultados de los experimentos de re-usos del catalizador Ru/ZrO₂, en la hidrogenación de furfural utilizando un sistema agua/1-butanol como disolvente. 130

Figura 4.31 Rendimientos a los productos principales de la reacción de hidrogenación de furfural (FALOH y THFALOH) mediante Ru/ZrO₂ utilizando como disolventes: 1-butanol vs agua/1-butanol, en función del grado de avance de la reacción. 131

Figura 4.32 Comparación de difractogramas de rayos X para los tres distintos catalizadores de Ru/ZrO₂ y de los óxidos de zirconio utilizados como soportes: ZrO₂ Tetragonal, ZrO₂ Monoclínica y ZrO₂ Mezcla (M/T). 135

Figura 4.33 Resultados de los catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos polimorfos de óxido de zirconio en la hidrogenación de FAL llevada a cabo a dos distintas temperaturas (100°C y 130°C). 136

Figura 4.34 Evolución de la conversión de FAL para los catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos polimorfos de óxido de zirconio en la hidrogenación de FAL. 138

Figura 4.35 Rendimientos a los productos principales (FALOH y THFALOH) de la reacción de hidrogenación de furfural mediante catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos polimorfos de óxido de zirconio en función del grado de avance de la reacción. 138

Figura 4.36 Rendimientos a alcohol tetrahidro-furfurílico de los catalizadores de Ru soportado sobre distintos polimorfos de óxido de zirconio para la hidrogenación de FAL en presencia y ausencia de agua en el medio. 139

Figura 4.37 Efecto del tipo de alcohol (primario, secundario y terciario) utilizado como disolvente en la hidrogenación selectiva de furfural catalizada por Ru/ZrO₂ Monoclínico. 141

Figura 4.38 Rendimientos a los alcoholes FALOH y THFALOH alcanzados por los catalizadores de Ru soportados sobre óxidos mixtos conteniendo óxido de zirconio. 143

Figura 4.39 Rendimientos a los alcoholes FALOH y THFALOH alcanzados por los catalizadores de Ru/ZrO₂-Al₂O₃, Ru/ZrO₂-MgO y Ru/ZrO₂ Mezcla en función de la temperatura de reacción (100°C y 130°C) en la hidrogenación de FAL. 143

Figura 4.40 Rendimientos a alcohol tetrahidro-furfurílico alcanzados con el catalizador Ru/ZrO₂-MgO (relación molar 1:1) en la hidrogenación del FAL en presencia y ausencia de agua. 145

CAPÍTULO 05: Eterificación-Reductiva de Furfural

	Pág.
Figura 5.1 Proceso para la eterificación-reductiva de compuestos carbonílicos con alcoholes, mediante dos etapas en "one-pot": 1) formación de un hemiacetal y 2) hidrogenólisis del hemiacetal.	156
Figura 5.2 Difractogramas de rayos X para cada uno de los soportes utilizados para preparar los distintos catalizadores basados en platino.	165
Figura 5.3. Difractogramas de rayos X para cada uno de los catalizadores sintetizados basados en paladio ($\approx 2\%$ en peso).	165
Figura 5.4 Conversiones de furfural (FAL) alcanzadas por cada uno de los catalizadores de Pd estudiados comparados con el catalizador de referencia 5%Pd/C.	167
Figura 5.5 Evolución de la conversión de furfural (FAL) alcanzadas por cada uno de los catalizadores de Pd estudiados comparados con el catalizador de referencia 5%Pd/C.	168
Figura 5.6 Resultados obtenidos en la etapa de evaluación y selección de catalizadores para la reacción de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol, comparados con el catalizador de referencia 5%Pd/C.	169
Figura 5.7 Esquema de reacción y productos principales para el proceso de hidrogenación de furfural (FAL) mediante catalizadores basados en Pd soportado.	169
Figura 5.8 Rendimientos a alcohol furfúrico (FALOH) y alcohol tetrahydrofurfúrico (THFALOH) alcanzados por distintos catalizadores de Pd soportado en la hidrogenación (eterificación reductiva) del FAL comparados con el catalizador de referencia 5%Pd/C.	170
Figura 5.9 Esquema de reacción y productos principales para el proceso de eterificación-reductiva de furfural (FAL) con 1-butanol con catalizadores basados en Pd soportado.	171
Figura 5.10 Rendimientos a productos de eterificación-reductiva alcanzados por distintos catalizadores de Pd soportado comparados con el catalizador de referencia: 5%Pd/C.	171
Figura 5.11 Difractogramas de rayos X para los catalizadores de Pd/ZrO ₂ y de los distintos tipos de óxidos de zirconio utilizados como soportes: ZrO ₂ Mezcla, ZrO ₂ Monoclínica y ZrO ₂ Tetragonal.	174
Figura 5.12 Rendimientos a productos de eterificación-reductiva alcanzados por catalizadores basados en Pd soportado sobre distintos polimorfos de ZrO ₂ comparados con el catalizador de referencia: 5%Pd/C.	176

- Figura 5.13 Rendimientos a los éteres FA-O-But y THFA-O-But con el grado de avance de la reacción para el catalizador Pd/ZrO₂-Mezcla a dos distintas temperaturas de reacción. 178
- Figura 5.14 Rendimientos alcanzados por catalizadores de 1,9%Pd/ZrO₂-Mezcla y 5%Pd/C (catalizador de referencia) en la eterificación reductiva de FAL a dos distintas temperaturas. 179
- Figura 5.15 Rendimientos a productos de eterificación-reductiva alcanzados por catalizadores basados en Pd soportado sobre distintos tipos de ZrO₂ y comparados con el catalizador de referencia: 5%Pd/C. 180
- Figura 5.16 Rendimientos a productos de eterificación-reductiva en función de la cantidad de catalizador 1,9%Pd/ZrO₂-Mezcla (% en peso respecto al FAL) comparados con el catalizador de referencia: 5%Pd/C. 181
- Figura 5.17 Rendimientos a los productos de eterificación reductiva de los catalizadores Pd/ZrO₂-Mezcla en función del contenido metálico (% en peso de Pd: 0,5; 1,0; 1,8 y 2,7) comparados con el catalizador de referencia: 5%Pd/C. 182
- Figura 5.18 Rendimientos a éter tetrahydro-furfurílico (THFA-O-But) en función de grado de avance de la reacción para los distintos catalizadores Pd/ZrO₂-Mezcla (% en peso de Pd: 0,5; 1,0; 1,8 y 2,7). 183
- Figura 5.19 Rendimientos a productos de eterificación-reductiva en función del tipo de alcohol (entre C4 y C8) utilizado con el catalizador 1,9%Pd/ZrO₂-Mezcla. 186
- Figura 5.20 Rendimiento total a éteres para el proceso de eterificación-reductiva de furfural utilizando como disolventes: 1-butanol y una mezcla H₂O/Butanol (1/3 en peso), para catalizadores basados en Pd soportado sobre distintos tipos de ZrO₂ y comparados con el catalizador de referencia: 5%Pd/C. 189
- Figura 5.21 Rendimientos a éteres (FA-O-But y THFA-O-But) para la eterificación-reductiva de furfural y 1-butanol catalizada por Pd/ZrO₂-Mezcla, utilizando como disolvente: 1-butanol, agua/1-butanol (1/6) o agua/1-butanol (1/3). 190
- Figura 5.22 Resultados obtenidos en los experimentos de re-usos consecutivos del catalizador 2,0%Pd/ZrO₂-Monoclínico en la eterificación-reductiva de furfural utilizando 1-butanol como disolvente. 192
- Figura 5.23 Resultados obtenidos en los experimentos de re-usos consecutivos del catalizador 2,0%Pd/ZrO₂-Monoclínico en la eterificación-reductiva de furfural utilizando agua/1-butanol como disolvente. 194
- Figura 5.24 Esquema de reacción y rendimiento a los productos principales para el proceso de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol catalizado por Pd/ZrO₂ Monoclínico. 196
- Figura 5.25 Esquema de reacción y rendimientos a los principales productos para la eterificación de 1-butanol con distintos alcoholes (i.e. alcohol furfurílico y alcohol tetrahydro-furfurílico catalizado por Pd/ZrO₂ Monoclínico. 197

Figura 5.26 Efecto de la presencia de agua en el medio de reacción en la eterificación-reductiva de alcohol furfurílico con 1-butanol catalizada por Pd/ZrO ₂ Monoclínico.	198
Figura 5.27 Esquema de reacción y rendimiento a los principales productos para la eterificación-reductiva de butiraldehído con alcohol tetrahidro-furfurílico (THFALOH) catalizado por Pd/ZrO ₂ Monoclínico.	199
Figura 5.28 Esquema de reacción y rendimientos a productos para la eterificación-reductiva de benzaldehído con 1-butanol catalizado por Pd/ZrO ₂ Monoclínico (Tiempo de reacción = 6 horas).	200
Figura 5.29 Rendimientos a los distintos productos de eterificación-reductiva de FAL y catalizada por Pd/ZrO ₂ en función del tipo de alcohol (1°, 2° o 3°) utilizado como disolvente.	202
Figura 5.30 Correlación existente entre la fortaleza nucleófila que presentan los iones alcóxido—formados a partir del alcohol utilizado como disolvente— y el rendimiento a éteres en la reacción de eterificación-reductiva de furfural y alcoholes de la serie C4 (catalizador Pd/ZrO ₂).	203
Figura 5.31 Mecanismo propuesto para el proceso de eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol, y catalizada por Pd/ZrO ₂ .	204
Figura 5.32 Rendimientos a productos de eterificación alcanzados por los catalizadores Pd/TiO ₂ con distintos contenidos metálicos (% en peso de Pd: 0,7; 1,2; 2,1 y 2,8) comparados con el catalizador de referencia: 5%Pd/C.	206
Figura 5.33 Rendimientos a productos para la eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol en presencia y ausencia de agua en el sistema utilizando el material 2,1%Pd/TiO ₂ y el catalizador de referencia: 5%Pd/C.	207
Figura 5.34 Resultados obtenidos en los experimentos de y re-usos consecutivos del catalizador 2,1%Pd/TiO ₂ en la eterificación-reductiva de FAL utilizando como disolvente 1-butanol.	209
Figura 5.35 Representación de los resultados obtenidos en los experimentos de estabilidad para el catalizador Pd/TiO ₂ , en la eterificación-reductiva de furfural utilizando como disolvente una mezcla agua/1-butanol.	211

CAPÍTULO 06: Hidrólisis / Condensación de Derivados Furánicos

Pág.

Figura 6.1 Esquema de reacción que muestra el proceso de condensación de derivados furánicos con compuestos carbonílicos y uno de los posibles tipos de productos químicos con aplicación industrial obtenidos.	221
---	-----

- Figura 6.2 Esquema de reacción para el proceso de condensación aldólica de furfural ($R=-H$) o 5-hidroximetil-furfural ($R=-CH_2OH$) con acetona y posterior obtención de hidrocarburos mediante hidrogenación/hidrodeseoxigenación. 222
- Figura 6.3 Esquema de reacción para el proceso de condensación reductiva de furfural y obtención de hidrocarburos mediante hidrogenación/hidrodeseoxigenación del producto de condensación. 224
- Figura 6.4 Esquema de reacción para el proceso de hidroxi-alquilación (HAA) de furfural con furano ($R=-H$) o 2-metilfurano ($R=-CH_3$) y obtención de hidrocarburos mediante hidrogenación/hidrodeseoxigenación. 225
- Figura 6.5 Esquema de reacción que muestra las potencialidades de la 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona como intermedio para la obtención de productos químicos. 227
- Figura 6.6 Esquema de reacción para el proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano (2-MF) mediante catalizadores de tipo ácido. 227
- Figura 6.7 Esquema de reacción para la formación de la 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona a través de la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano. 228
- Figura 6.8 Resultados de conversión de 2-MF y rendimiento de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en la reacción catalizada por Amberlyst® 15 en función de la concentración de agua. 230
- Figura 6.8. Resultados de conversión de 2-MF y rendimiento de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en la reacción catalizada por Amberlyst® 15 en función de la concentración de agua. 231
- Figura 6.9 Resultados de conversión de 2-MF, selectividad y rendimiento a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función de la temperatura de reacción en la hidrólisis/condensación de 2-MF. 231
- Figura 6.10 Resultados de conversión de 2-MF y rendimiento a 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona en función de la cantidad de catalizador en la hidrólisis/condensación del 2-MF. 233
- Figura 6.11 Comparación de los resultados obtenidos en la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por distintas resinas poliméricas y catalizada por la combinación de resina + H_2SO_4 . 236
- Figura 6.12 Resultados (conversión, selectividad y rendimiento al producto de condensación) obtenidos durante re-usos consecutivos del catalizador Amberlyst® 15 en la hidrólisis/condensación de 2-MF. 238
- Figura 6.13 Comparación de los resultados obtenidos en la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por Amberlyst® 15 y otros catalizadores sólidos ácidos. 239
- Figura 6.14 Resultados obtenidos en la hidrólisis/condensación de 2-MF y en la hidroxi-alquilación de 2-MF con pentanal en función del tipo de zeolita. 243

Figura 6.15 Resultados (conversión, selectividad y rendimiento al producto de condensación) obtenidos en la hidrólisis/condensación de 2-MF en función de la relación Si/Al de la zeolita Beta.	245
Figura 6.16 Esquema completo con el mecanismo de reacción propuesto para la hidrólisis/condensación de 2-MF catalizada por Amberlyst® 15.	253
Figura 6.17 Resultados de conversión de 2-MF, selectividad y rendimiento al producto de condensación, además de las velocidades iniciales de reacción en función de la velocidad de agitación.	255
Figura 6.18 Resultados de conversión de 2-MF, selectividad y rendimiento al producto de condensación, además de las velocidades iniciales de reacción en función del tamaño de partícula.	257
Figura 6.19 Resultados de conversión de 2-MF, selectividad y rendimiento al producto de condensación, además de las velocidades iniciales de reacción en función de la cantidad de catalizador.	259
Figura 6.20 Resultados de conversión de 2-MF, selectividad y rendimiento al producto de condensación, además de las velocidades iniciales de reacción en función de la cantidad de agua en el sistema de reacción.	260
Figura 6.21 Resultados de conversión de 2-MF, selectividad y rendimiento al producto de condensación, además de las velocidades iniciales de reacción en función de la cantidad inicial de 2-metilfurano.	261
Figura 6.22 Representación de la inversa de las velocidades iniciales vs la inversa de las concentraciones iniciales de 2-metilfurano ($-1/r_{0,2-MF}$ vs $1/[2-MF]_0$).	265
Figura 6.23 Correlación de los datos experimentales para el proceso de hidrólisis-condensación de 2-metilfurano con un modelo cinético de pseudo-primer orden ($\ln 1/[R]_t$ vs t).	267
Figura 6.24 Correlación entre las velocidades iniciales experimentales y las velocidades iniciales calculadas a diferentes temperaturas ($T=353,15 - 373,15$ K) y diferentes concentraciones iniciales de 2-metilfurano ($4,87 \times 10^{-03}$ mol, $6,09 \times 10^{-03}$ mol, $7,31 \times 10^{-03}$ mol y $8,53 \times 10^{-03}$ mol).	269
Figura 6.25 Determinación de la energía de activación (E_a) para la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano a diferentes concentraciones iniciales de 2-metilfurano. $[2-MF]_0 =$ a) $4,87 \times 10^{-03}$ mol, b) $6,09 \times 10^{-03}$ mol, c) $7,31 \times 10^{-03}$ mol y d) $8,53 \times 10^{-03}$ mol).	271
Figura 6.26 Esquema de reacción y productos principales para la reacción de 2-metilfurano con pentanal catalizado por Amberlyst® 15 en distintos disolventes.	273
Figura 6.27. Estructura química de los productos principales (P-1 y P-3) y el sub-producto (P-2) obtenidos en la condensación (hidroxi-alquilación) de 2-metilfurano con pentanal catalizada por Amberlyst®.	274

Figura 6.28 Rendimientos a los productos de reacción P-1, P-2 y P-3 en función del grado de avance de la reacción.	274
Figura 6.29 Rendimientos a los productos P-1, P-2 y P-3 en función de la temperatura de reacción.	276
Figura 6.30 Rendimientos a los productos P-1, P-2 y P-3 en función de la temperatura de reacción.	277
Figura 6.31 Esquema de reacción para el proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano (2-MF) con furano (FUR) catalizada por Amberlyst® 15.	278
Figura 6.32 Procesos para la transformación de los productos de hidrólisis/condensación de derivados furánicos en compuestos químicos de aplicación industrial (i.e. aditivos de combustibles).	279
Figura 6.33 Comparación de la conversión de 2-MF y FUR en función de la relación molar $[2\text{-MF}]_0/[FUR]_0$ en la reacción de hidrólisis/condensación catalizada por Amberlyst® 15.	280
Figura 6.34 Efecto de la relación molar de reactivos $[2\text{-MF}]_0/[FUR]_0$ sobre el rendimiento a productos principales de condensación (P-3, P-4 y P-5) en la reacción de hidrólisis/condensación catalizada por Amberlyst® 15.	281
Figura 6.35 Representación del ajuste de la conversión de 2-metilfurano a un modelo cinético de <i>pseudo</i> -primer orden, para tres diferentes relaciones molares 2-MF/FUR dentro del rango estudiado en la reacción de hidrólisis/condensación catalizada por Amberlyst® 15.	283
Figura 6.36 Correlación entre a) las velocidades iniciales de la reacción y b) las constantes de velocidad aparentes, en función de la relación de moles iniciales de los reactivos $[2\text{-MF}]_0/[FUR]_0$ en la reacción de hidrólisis/condensación catalizada por Amberlyst® 15.	284
Figura 6.37 Correlación entre la conversión de 2-MF y FUR en función de la temperatura de reacción, manteniendo la relación $[2\text{-MF}]_0/[FUR]_0 \approx 0,30$ en la reacción de hidrólisis/condensación catalizada por Amberlyst® 15.	285
Figura 6.38 Correlación entre el rendimiento a los tres productos principales de condensación (P-3, P-4 y P-5) en función de la temperatura de reacción, manteniendo la relación $[2\text{-MF}]_0/[FUR]_0 \approx 0,30$ en la reacción de hidrólisis/condensación catalizada por Amberlyst® 15.	286
Figura 6.39 Representación del ajuste de las constantes cinéticas aparentes con respecto a la temperatura de reacción, según la Ecuación de Arrhenius, en la hidrólisis/condensación de 2-MF y FUR catalizada por Amberlyst® 15.	287
Figura 6.40 Espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ¹ H, 300 MHz CDCl ₃) y de carbono (RMN- ¹³ C, 75 MHz CDCl ₃) para la mezcla inicial de hidrogenación, obtenida por hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por Amberlyst® 15.	290

Figura 6.41 Espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ¹ H, 300 MHz CDCl ₃) y de carbono (RMN- ¹³ C, 75 MHz CDCl ₃) para la mezcla de productos hidrogenados mediante catalizadores de paladio.	291
Figura 6.42 Espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ¹ H, 300 MHz CDCl ₃) y de carbono (RMN- ¹³ C, 75 MHz CDCl ₃) para la mezcla de productos hidrogenados mediante catalizadores de rutenio.	291
Figura 6.43 Estructura química de los tres productos principales obtenidos a partir de la hidrogenación de la mezcla de reacción conteniendo 5,5-bis(5-metil-2-furil)-pentan-2-ona con catalizadores de Paladio o Rutenio soportados.	292
Figura 6.44 Rendimientos a los productos principales de reacción en la hidrogenación de 5,5-bis(5-metil-2-furil)-pentan-2-ona utilizando dos tipos de catalizadores: paladio soportado y rutenio soportado.	292
Figura 6.45 Esquema de reacción para la reacción de hidrogenación de 5,5-bis(5-metil-2-furil)-pentan-2-ona utilizando dos tipos de catalizadores: paladio soportado y rutenio soportado, además los rendimientos a principales productos obtenidos mediante catalizadores de Pd/ZrO ₂ y Ru/ZrO ₂ .	294

CAPÍTULO 07: Hidrogenación / Hidrodesoxigenación de Compuestos Fenólicos Derivados de Lignina

	Pág.
Figura 7.1 Unidades monoméricas básicas que conforman la lignina.	301
Figura 7.2 Principales tipos de monómeros obtenidos mediante procesos de despolimerización de lignina.	302
Figura 7.3 Hidrodesoxigenación de fenol mediante catalizadores de hidrodesulfuración tipo NiMo y CoMo soportados sobre alúmina.	317
Figura 7.4 Efecto del tipo de soporte en la hidrodesoxigenación de fenol mediante catalizadores basados en metal noble soportado (i.e. Pd o Pt).	318
Figura 7.5 Mecanismo de hidrodesoxigenación de <i>m</i> -cresol en función del tipo de catalizador. Catalizador de HDS vs. Catalizadores tipo metal noble sobre soportes con distinta acidez.	318
Figura 7.6 Productos obtenidos a partir de la hidrodesoxigenación de anisol mediante catalizadores de HDS o catalizadores basados en metales nobles sobre soportes de distinta acidez.	319
Figura 7.7 Efecto del tipo de soporte en la hidrodesoxigenación de guayacol mediante catalizadores tipo CoMo soportados sobre alúmina, titanía y zirconia..	320
Figura 7.8 Hidrodesoxigenación de guayacol mediante catalizadores basados en metales nobles soportados (i.e. Pd, Pt, Ru y Rh).	321

Figura 7.9 Estructura química de los distintos grupos de productos obtenidos a partir de la hidrogenación/hidredesoxigenación de una mezcla acuosa de compuestos fenólicos derivados de lignina.	324
Figura 7.10 Conversiones alcanzadas por los catalizadores de paladio soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pd/C.	326
Figura 7.11 Rendimientos a productos de hdo y hyd alcanzados por los catalizadores de paladio soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pd/C.	327
Figura 7.12 Valores de ton de productos totales alcanzados por los catalizadores de paladio soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pd/C.	328
Figura 7.13 Relación de los rendimientos a ambos grupos de productos (HDO prod/HYD prod) alcanzados por los catalizadores de Pd soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pd/C.	329
Figura 7.14 Composición de la fase gas después en la reacción de hidrogenación/hidredesoxigenación para tres tipos de catalizadores de paladio: Pd/Al ₂ O ₃ , Pd/ZrO ₂ , Pd/MgO y 5%Pd/C (catalizador de referencia).	330
Figura 7.15 Conversiones alcanzadas por los catalizadores de platino soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pt/C.	333
Figura 7.16 Rendimientos a productos de HDO y HYD alcanzados por los catalizadores de platino soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pt/C.	334
Figura 7.17 Valores de TON a productos totales alcanzados por los catalizadores de platino soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pt/C.	335
Figura 7.18 Relación de los rendimientos a ambos grupos de productos (HDO prod/HYD prod) alcanzados por los catalizadores de platino soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Pt/C.	336
Figura 7.19 Composición de la fase gas en la reacción de hidrogenación/hidredesoxigenación para tres tipos de catalizadores de paladio: Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/ZrO ₂ , Pt/MgO y 5%Pt/C (catalizador de referencia).	337
Figura 7.20 Conversiones alcanzadas por los catalizadores de rutenio soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Ru/C.	340
Figura 7.21 Valores de TON productos totales alcanzados por los catalizadores de rutenio soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Ru/C.	340
Figura 7.22 Rendimientos a productos de HDO e HYD alcanzados por los catalizadores de rutenio soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Ru/C.	341

Figura 7.23 Relación de los rendimientos a ambos grupos de productos (HDO prod/HYD prod) alcanzados por los catalizadores de rutenio soportado sobre óxidos metálicos vs el catalizador de referencia 5%Ru/C.	342
Figura 7.24 Composición de la fase gas en la reacción de hidrogenación/hidrodesoxigenación para tres tipos de catalizadores de paladio: Ru/Al ₂ O ₃ , Ru/ZrO ₂ , Ru/MgO y 5%Ru/C (catalizadore de referencia).	343
Figura 7.25 Comparación de las conversiones alcanzadas por los catalizadores de Pd, Pt y Ru soportados sobre distintos óxidos metálicos.	344
Figura 7.26 Comparación de la relación entre rendimiento a productos de HDO vs productos de HYD para los catalizadores de Pd, Pt y Ru soportado sobre distintos óxidos metálicos.	345
Figura 7.27 Comparación de los resultados obtenidos por los catalizadores Pd/ZrO ₂ , Pt/ZrO ₂ y Ru/ZrO ₂ vs. catalizadores de referencia: Pd/C, Pt/C y Ru/C.	347
Figura 7.28 Efecto del tiempo de reacción y la presión inicial de hidrógeno sobre los resultados en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos catalizada por Pd/ZrO ₂ .	348
Figura 7.29 Efecto del tiempo de reacción y la presión inicial de hidrógeno sobre los resultados en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos catalizada por Pt/ZrO ₂ .	349
Figura 7.30 Efecto del tiempo de reacción y la presión inicial de hidrógeno sobre los resultados en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos catalizada por Ru/ZrO ₂ .	350
Figura 7.31 Resultados obtenidos para la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en mezclas acuosas con catalizadores: NiMo/Al ₂ O ₃ y CoMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , pre-activados mediante reducción o sulfuración.	352
Figura 7.32 Resultados obtenidos para la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en mezclas acuosas con catalizadores de Pd y catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ y CoMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ en su forma sulfurada.	354
Figura 7.33 Resultados obtenidos para la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en mezclas acuosas con catalizadores de Pt y catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ y CoMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ en su forma sulfurada.	355
Figura 7.34 Resultados obtenidos para la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en mezclas acuosas mediante catalizadores de Ru y catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ y CoMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ en su forma sulfurada.	357
Figura 7.35 Rendimientos a los principales productos obtenidos en la hidrogenación/hidrodesoxigenación (catalizadores: 1,9%Pd/ZrO ₂ vs 5,0%Pt/Carbón) de la fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina.	362

- Figura 7.36 Rendimientos a los principales productos obtenidos en la hidrogenación/hidrodeshidroxigenación (catalizadores: 1,9%Pt/ZrO₂ vs 5,0%Pt/Carbón) de fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. 363
- Figura 7.37 Rendimiento a los principales productos obtenidos en la hidrogenación/hidrodeshidroxigenación (catalizadores: 1,7%Ru/ZrO₂ vs 5,0%Ru/Carbón) de fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. 364
- Figura 7.38 Rendimientos a los principales productos obtenidos en la hidrogenación/hidrodeshidroxigenación (catalizadores: 1,9%Pd/ZrO₂, 1,9Pt/ZrO₂ y 1,7%Ru/ZrO₂) de la fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina 365
- Figura 7.39 Composición de la fase gas obtenida durante la hidrogenación/hidrodeshidroxigenación (atalizadores: 1,9%Pd/ZrO₂, 1,9Pt/ZrO₂, 1,7%Ru/ZrO₂) de fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. 366
- Figura 7.40 Rendimiento a los principales productos obtenidos para la hidrogenación/hidrodeshidroxigenación (catalizadores: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂. vs NiMo/Al₂O₃) de fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. 367
- Figura 7.41 Rendimiento a los principales productos obtenidos para la hidrogenación/hidrodeshidroxigenación (catalizadores: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂ vs CoMo/SiO₂-Al₂O₃) de fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. 367
- Figura 7.42 Composición de la fracción orgánica obtenida en la hidrogenación/hidrodeshidroxigenación (catalizadores: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂) de la fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. 369
- Figura 7.43 Composición de la fracción orgánica obtenida en la hidrogenación/hidrodeshidroxigenación (catalizadores: Pd/Carbón, Pt/Carbón y Ru/Carbón) de la fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. 370
- Figura 7.44 Composición de la fracción orgánica obtenida en la hidrogenación/hidrodeshidroxigenación (catalizadores: NiMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂-Al₂O₃, en su forma sulfurada) de la fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. 371
- Figura 7.45 Selectividad a monómeros derivados de lignina obtenida en la hidrogenación/hidrodeshidroxigenación (catalizadores: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂, vs. catalizadores comerciales: metal/C y catalizadores industriales: NiMo y CoMo) de la fracción orgánica derivada de despolimerización de lignina. 372
- Figura 7.46 Estructura química de los productos principales obtenidos en la hidrogenación/hidrodeshidroxigenación (catalizadores: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂) de la fracción orgánica derivada de la despolimerización de lignina tipo Kraft. 373

Figura 7.47 Perfil de pesos moleculares promedio en peso (Mw) para la fracción orgánica inicial derivada de la despolimerización de lignina tipo Kraft y para las fracciones orgánicas obtenidas después del proceso de hidrogenación/hidrodesoxigenación (catalizadores: Pd/ZrO₂, Pt/ZrO₂ y Ru/ZrO₂).

374

9.2. ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 01: Introducción General

	Pág.
Tabla 1.1 Diferentes tipos de métodos para el aislamiento de lignina.	23

CAPÍTULO 03: Procedimientos Experimentales

	Pág.
Tabla 3.1 Diferentes reactivos orgánicos utilizados durante el desarrollo de la presente tesis.	49
Tabla 3.2 Diferentes reactivos inorgánicos utilizados durante el desarrollo de la presente tesis.	50
Tabla 3.3 Diferentes resinas poliméricas de intercambio iónico —tipo protónicas— utilizadas durante el desarrollo de la presente tesis.	50
Tabla 3.4 Diversas zeolitas protónicas utilizadas durante el desarrollo de la presente tesis.	51
Tabla 3.5 Diferentes óxidos metálicos utilizados como soportes para la preparación de catalizadores durante el desarrollo de la presente tesis.	51
Tabla 3.6 Propiedades físico-químicas de los catalizadores industriales del tipo hidrodesulfuración (HDS), utilizados durante el desarrollo de la presente tesis.	52

CAPÍTULO 04: Hidrogenación Selectiva de Furfural

	Pág.
Tabla 4.1 Resumen de los resultados obtenidos en la hidrogenación de furfural (FAL) con catalizadores comerciales basados en metales como: platino, rutenio o paladio soportados sobre carbón.	93
Tabla 4.2 Propiedades físicas y texturales de los catalizadores basados en Pt soportado sobre distintos óxidos metálicos preparados en este estudio.	95
Tabla 4.3 Resumen de los resultados obtenidos en la hidrogenación de furfural (FAL) con catalizadores de Pt soportado sobre distintos óxidos metálicos.	97
Tabla 4.4 Propiedades físicas y texturales de los catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos óxidos metálicos preparados en este estudio.	105

Tabla 4.5 Resumen de los resultados obtenidos en la hidrogenación de FAL con catalizadores de Ru soportado sobre distintos óxidos metálicos.	108
Tabla 4.6 Propiedades físicas y texturales de los catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos tipos de óxido de aluminio.	120
Tabla 4.7 Resultados de las medidas de acidez mediante adsorción-desorción de piridina para los catalizadores de rutenio soportado sobre distintos tipos de alúmina.	123
Tabla 4.8 Resultados de los experimentos de re-usos del catalizador Ru/Al ₂ O ₃ , en la hidrogenación de furfural utilizando como disolvente 1-butanol.	125
Tabla 4.9 Resultados de los experimentos de re-usos del catalizador Ru/ZrO ₂ , en la hidrogenación de furfural utilizando 1-butanol como disolvente.	126
Tabla 4.10 Resultados de los experimentos de re-usos del catalizador Ru/ZrO ₂ , en la hidrogenación de furfural utilizando un sistema agua/1-butanol como disolvente.	129
Tabla 4.11 Propiedades físicas y texturales de los catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos óxidos de zirconio preparados en este estudio.	134
Tabla 4.12 Resultados obtenidos en la hidrogenación de FAL con catalizadores de Ru/ZrO ₂ utilizando una mezcla H ₂ O-Butanol como disolvente.	137
Tabla 4.13 Resultados obtenidos en la hidrogenación de furfural (FAL) con catalizadores de Ru soportado sobre distintos óxidos mixtos conteniendo zirconio.	142

CAPÍTULO 05: Eterificación-Reductiva de Furfural

	Pág.
Tabla 5.1 Propiedades físicas y texturales de los catalizadores basados en Pd soportado sobre distintos óxidos metálicos preparados en este estudio.	164
Tabla 5.2 Resumen de los resultados obtenidos en la eterificación-reductiva del FAL con catalizadores de Pd soportados sobre distintos óxidos metálicos.	166
Tabla 5.3. Propiedades físicas y texturales de los catalizadores basados en Ru soportado sobre distintos óxidos metálicos preparados en este estudio.	173
Tabla 5.4 Resumen de los resultados obtenidos para el catalizador 1,9%Pd/ZrO ₂ -Mezcla en función del tipo de alcohol utilizado en la eterificación-reductiva de furfural.	185
Tabla 5.5 Resumen de los resultados obtenidos para los distintos catalizadores Pd/ZrO ₂ comparados con el catalizador de referencia 5%Pd/C empleando como disolvente: 1-butanol.	187

Tabla 5.6 Resumen de los resultados obtenidos para los distintos catalizadores Pd/ZrO ₂ comparados con el catalizador de referencia 5%Pd/C, empleando como disolvente: H ₂ O/1-butanol (relación 1/3 en peso).	188
Tabla 5.7 Resumen de los resultados obtenidos para los experimentos de estabilidad y re-usos consecutivos del catalizador 2,1%Pd/TiO ₂ , en la eterificación reductiva de FAL utilizando 1-butanol como disolvente.	208
Tabla 5.8 Resumen de los resultados obtenidos para los experimentos de re-usos consecutivos del catalizador 2,1%Pd/TiO ₂ , en la eterificación reductiva de FAL utilizando una mezcla agua/1-butanol como disolvente.	210

CAPÍTULO 06: Hidrólisis / Condensación de Derivados Furánicos

	Pág.
Tabla 6.1 Resultados de la hidrólisis/condensación de 2-MF catalizada por Amberlyst® 15, utilizando en el sistema distintos tipos de disolventes.	229
Tabla 6.2 Efecto del tipo de resina polimérica utilizada como catalizador en la síntesis de 5,5-bis(5-metil-2-furil)pentan-2-ona.	235
Tabla 6.3 Principales propiedades físico-químicas y texturales de las zeolitas utilizadas.	241
Tabla 6.4 Resultados de la hidrólisis/condensación de 2-MF catalizada por distintos tipos de zeolitas.	242
Tabla 6.5 Principales propiedades físico-químicas y texturales de las zeolitas H-Beta sintetizadas en medio (OH ⁻) y medio (F ⁻).	245
Tabla 6.6 Resultados obtenidos en la hidrólisis/condensación de 2-MF catalizada por zeolitas H-Beta sintetizadas en medio (OH ⁻) y (F ⁻).	247
Tabla 6.7 Resultados de la evaluación del factor de transferencia interna de masa utilizando el criterio de Weisz-Prater para la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano.	256
Tabla 6.8 Valores de las diferentes constantes del proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizador por Amberlyst® 15.	266
Tabla 6.9 Valores de las constantes cinéticas aparentes para el proceso de hidrólisis-condensación de 2-metilfurano a diferentes concentraciones iniciales de 2-metilfurano y diferentes temperaturas de reacción.	268
Tabla 6.10 Valores de las diferentes energías de activación del proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano a diferentes concentraciones iniciales de 2-metilfurano.	271

CAPÍTULO 07: Hidrogenación / Hidrodesoxigenación de Compuestos Fenólicos Derivados de Lignina

	Pág.
Tabla 7.1 Comparación de las propiedades físicas y texturales de los catalizadores de paladio soportado sobre distintos óxidos metálicos preparados en este estudio.	325
Tabla 7.2 Resumen de los resultados obtenidos en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en agua con catalizadores de Pd soportado sobre distintos óxidos metálicos.	326
Tabla 7.3 Principales propiedades físico-químicas y texturales de los catalizadores de platino soportado sobre distintos óxidos metálicos preparados en este estudio.	331
Tabla 7.4 Resumen de los resultados obtenidos en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en agua con catalizadores de Pt soportado sobre distintos óxidos metálicos.	332
Tabla 7.5 Principales propiedades físico-químicas y texturales de los catalizadores de rutenio soportado sobre distintos óxidos metálicos preparados en este estudio.	338
Tabla 7.6 Resumen de los resultados obtenidos en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos en agua con catalizadores de Ru soportado sobre distintos óxidos metálicos.	339
Tabla 7.7 Principales propiedades físico-químicas y texturales de los catalizadores utilizados en la hidrogenación/hidrodesoxigenación de la fracción orgánica obtenida a partir de despolimerización de lignina tipo Kraft.	359
Tabla 7.8 Composición de la fracción orgánica obtenida por despolimerización de lignina y productos obtenidos por hidrogenación/hidrodesoxigenación de dicha fase orgánica en ausencia de catalizador (reacción blanco).	360
Tabla 7.9 Rendimientos a los principales productos obtenidos en la hidrogenación/hidrodesoxigenación (catalizadores: 1,9%Pd/ZrO ₂ vs. 5,0%Pd/C, 1,9%Pt/ZrO ₂ vs. 5,0%Pt/C y 1,7%Ru/ZrO ₂ vs. 5,0%Ru/C) de la fracción orgánica obtenida por despolimerización de lignina tipo Kraft mediante catalizadores sintetizados vs catalizadores comerciales:.	361

Procesos Catalíticos Sostenibles para la Transformación de Derivados de Biomasa en Productos Químicos

Marvin Chávez Sifontes

La biomasa de tipo ligno-celulósica proveniente de residuos agrícolas y forestales —que no compite con el uso de la tierra para otros cultivos o para la producción de alimentos— se presenta como una alternativa para la producción de productos químicos y combustibles, reduciendo así nuestra dependencia de las materias primas de origen fósil. Sin embargo, actualmente los procesos para la valorización de la biomasa resultan más costosos que los procesos petroquímicos convencionales; por ello, resulta un importante desafío para los químicos el intentar desarrollar rutas catalíticas eficientes para convertir la biomasa y/o sus derivados en productos de interés industrial, a través de procesos sostenibles y económicamente viables.

Durante esta tesis doctoral han sido desarrollados catalizadores sólidos y procesos catalíticos para llevar a cabo distintas transformaciones de compuestos derivados de biomasa mediante reacciones en cascada, obteniendo productos químicos de alto valor añadido.

Las valorizaciones de derivados de biomasa estudiadas comprendieron tanto compuestos plataforma derivados de fracciones ricas en celulosa y hemi-celulosa (i.e. furfural y 2-metilfurano) como de aquellos derivados de fracciones ricas en lignina (i.e. compuestos fenólicos: guayacol, siringaldehído, acetosiringona, etc.).

Entre los procesos investigados podemos destacar:

- Hidrogenación selectiva de furfural.
- Eterificación-reductiva de furfural con alcoholes.
- Hidrólisis/Condensación de derivados furánicos.
- Hidrogenación/Hidrodesoxigenación de mezclas de compuestos fenólicos.

En definitiva, el trabajo desarrollado en esta tesis muestra como a través del estudio de distintos catalizadores sólidos multifuncionales, con propiedades específicas y controladas, y bajo condiciones de reacción adecuadas, se pueden desarrollar procesos catalíticos para transformar compuestos plataforma derivados de la biomasa en una serie de productos químicos con diversas e interesantes aplicaciones.



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA