



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÀCNICA  
DE VALÈNCIA

**Valorización de derivados de la biomasa:**  
**Síntesis catalítica de  $\gamma$ -butirolactona a**  
**partir de ácido succínico y derivados**

Trabajo Final del Máster Universitario en Química Sostenible

*Curso 2011-2012*

**Candidato:**

José Miguel Pinazo de la Cruz  
D.N.I.: 22590833A

**Director:**

Dr. Marcelo E. Domine  
N.I.E.: X2486170P





# ÍNDICE

<b>1.- Introducción. . . . .</b>	<b>6</b>
1.1.- La biomasa como fuente renovable de compuestos químicos . . . . .	6
1.2.- El ácido succínico: Producción, usos y perspectivas. . . . .	8
1.3.- Producción de ácido succínico a partir de fuentes renovables . . . . .	11
1.4.- Producción de ácido succínico a partir de fuentes fósiles . . . . .	15
1.5.- Competitividad del ácido succínico . . . . .	17
1.6.- Procesos de reducción del ácido succínico . . . . .	19
<b>2.- Objetivos . . . . .</b>	<b>26</b>
2.1.- Objetivos generales. . . . .	26
2.2.- Objetivos particulares . . . . .	28

<b>3.- Procedimiento Experimental . . . . .</b>	<b>29</b>
3.1.- Materiales . . . . .	29
3.2.- Preparación de materiales catalíticos. . . . .	30
3.3.- Caracterización de materiales catalíticos . . . . .	34
3.4.- Experimentos catalíticos . . . . .	34
<b>4.- Resultados Experimentales y Discusión . . . . .</b>	<b>38</b>
4.1.- Caracterización de materiales catalíticos . . . . .	38
4.2.- Resultados de los experimentos catalíticos. . . . .	51
<b>5.- Conclusiones y Perspectivas . . . . .</b>	<b>68</b>
5.1.- Conclusiones . . . . .	68
5.2.- Perspectivas. . . . .	70
<b>Bibliografía . . . . .</b>	<b>71</b>
<b>Agradecimientos . . . . .</b>	<b>77</b>

*"El modo en que lo inevitable llega a pasar es a través del esfuerzo"*

Oliver Wendell Holmes

# 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1.- La biomasa como fuente renovable de compuestos químicos

El interés general en el empleo de la biomasa y sus compuestos químicos derivados como materias primas industriales crece día a día [1]. La biomasa es, junto con el CO<sub>2</sub>, una de las fuentes primarias renovables de carbono. La valorización de sus derivados se está convirtiendo en una alternativa sostenible ante el evidente y constante agotamiento de las fuentes fósiles necesarias para la producción de compuestos químicos y combustibles de automoción [2, 3, 4, 5, 6].

En este contexto, y tras un tratamiento primario (de tipo fermentativo, de hidrólisis, térmico o catalítico) de la biomasa lignocelulósica, pueden obtenerse diferentes compuestos orgánicos, como azúcares, furfural, 5-hidroximetil furfural, así como numerosos ácidos (ácido levulínico, ácido succínico, ácido itacónico, ácido

3-hidroxi propiónico, entre otros), de una manera relativamente sencilla [5, 6, 7]. Estas moléculas derivadas de la biomasa pueden emplearse como nuevos materiales de partida e intermedios (llamados "Platform Chemicals") para la síntesis de numerosos productos químicos [7], como por ejemplo componentes y aditivos para combustibles líquidos [4, 5, 6], disolventes y componentes de pinturas [6, 8, 9], o nuevas estructuras monoméricas para la industria de los polímeros [10, 11, 12], entre otros.

En el caso de la biomasa lignocelulósica (preferiblemente con un alto contenido en celulosa), tras un primer paso de separación de la lignina, la porción celulósica (es decir, almidón, celulosa, hemicelulosa, inulina, etc.) puede hidrolizarse en medio ácido para producir mono- y disacáridos. La celulosa, o sus componentes mono- y disacáridos, pueden hacerse reaccionar de manera directa con alcoholes alifáticos para sintetizar alquil-glicósidos, los cuales son útiles como surfactantes [13]. Adicionalmente, las hexosas (como glucosa, fructosa, etc.) y las pentosas pueden ser reducidas en presencia de  $H_2$  sobre catalizadores de metales nobles soportados, produciendo sorbitol, xilitol y/o arabitol [14, 15], los cuales son también compuestos muy útiles en las industrias alimentaria y de fragancias, así como excelentes componentes para la producción de surfactantes. Por otro lado, los monosacáridos pueden ser oxidados con oxígeno o aire en presencia de catalizadores metálicos, para producir ácidos derivados de los mismos, como por ejemplo ácido glucárico, ácido glucurónico, ácido glucónico, entre otros [16].

De manera más importante, los monosacáridos fermentables (principalmente glucosa) pueden ser tratados mediante procesos de fermentación aerobia y anaerobia para producir un amplio rango de ácidos bio-derivados, en función del tipo de microorganismo empleado [17, 18]. Algunos de estos ácidos derivados de los azúcares son el ácido láctico, el ácido succínico, el ácido itacónico, y el ácido 3-hidroxi propiónico, entre otros [6, 19]. Estos bio-ácidos se consideran intermedios

químicos relevantes para la producción de diversos compuestos químicos de alto valor añadido [7, 20].

## 1.2.- El ácido succínico: Producción, usos y perspectivas

La molécula derivada de la biomasa con la que se desarrollará el presente Trabajo es el ácido succínico. Éste ha sido descrito como un intermedio de importancia estratégica para la industria química basada en fuentes renovables, y se encuentra en la

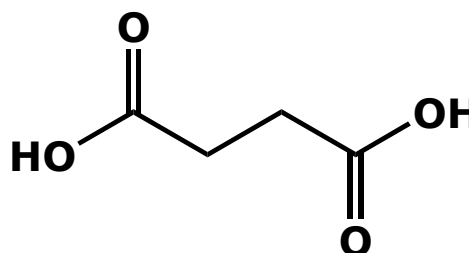


Figura 1 - Fórmula molecular del SA

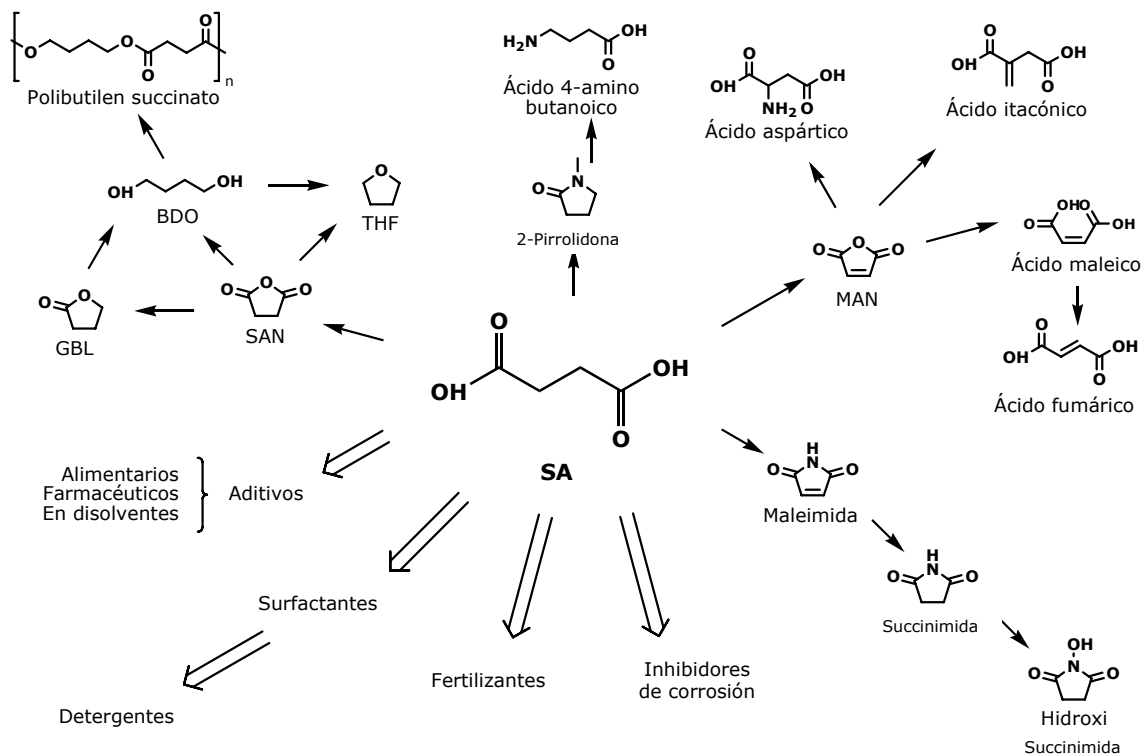
lista del "Top 10" de derivados de la biomasa de interés prioritario, elaborada por el Departamento de Energía de los Estados Unidos de América [7, 20, 21].

Ácido succínico (SA) es el nombre convencional del ácido butanodioico, cuya fórmula molecular aparece en la **Figura 1**. Este compuesto orgánico se produce comúnmente a través de fermentación microbiana, y se emplea en las industrias agrícola, alimentaria y farmacéutica [22]. De cualquier manera, la ruta convencional (petroquímica) más directa de producción del ácido succínico (desde el anhídrido maleico, MAN) es costosa [23], y en consecuencia éste no ha sido considerado nunca como un intermedio relevante en la química industrial [24].

La producción de ácido succínico a partir de la biomasa está recibiendo hoy en día una atención creciente. Esto se debe a los continuos incrementos en los precios del petróleo, las mejoras en las tecnologías involucradas en fermentación y purificación, y sobre todo, al potencial de este compuesto como el futuro compuesto C<sub>4</sub> de partida en la química orgánica industrial [25]. El ácido succínico puede ser el precursor de muchos compuestos de importancia industrial, entre los que se incluyen tetrahydrofurano (THF), 1,4-butanodiol (BDO),  $\gamma$ -butirolactona (GBL), y pirrolidinonas. La mayor parte de estos últimos se sintetizan actualmente



vía anhídrido maleico. Un esquema de los usos del SA se muestra en la **Figura 2** [26].



**Figura 2 - Usos y potenciales derivados del ácido succínico**

Al inicio de la década de los 2000, existía ya conciencia sobre la importancia futura del ácido succínico obtenido de la biomasa. A pesar de esto, su producción no era competitiva y por lo tanto, el llamado bio-SA se consideraba objeto de investigación a largo término [27]. Por ejemplo, mientras los precios históricos del succínico se encuentran entre los 6-9\$/kg [22, 23], en 2003 se reportó un coste de entre 0.55-1.10\$/kg para el ácido de biomasa [28], lo cual fue considerado cercano a la competitividad [29]. En 2006, un Proyecto Europeo sobre las métricas verdes de compuestos químicos basados en biomasa (el Proyecto BREW), concluyó que el ácido succínico sería competitivo respecto de su alternativa petroquímica, sólo en el supuesto de los máximos precios del petróleo y mínimos precios de la materia prima renovable tenidos en cuenta [30]. Desde el año 2008, inmediatamente después de los picos en los precios del petróleo del año 2007, varias empresas

comenzaron a materializar su interés por el SA en proyectos para su producción industrial [31]. Hoy, la joint venture BioAmber tiene en marcha una planta a escala de demostración en Pomacle, Francia (**Figura 3**) [32]; Myriant está concluyendo la construcción de una planta similar en Lake Providence, Louisiana, EEUU [33]; y DSM y Roquette han anunciado la construcción de su propia planta, en un proyecto conjunto, Reverdia, que llevaba varios años detenido [34]. Como consecuencia, puede decirse que el bio-SA se encuentra en una posición muy cercana al umbral de competitividad desde el punto de vista industrial. No obstante, la rentabilidad del succínico a medio plazo dependerá fuertemente de su introducción como un auténtico sustituto de las alternativas petroquímicas existentes y en uso.

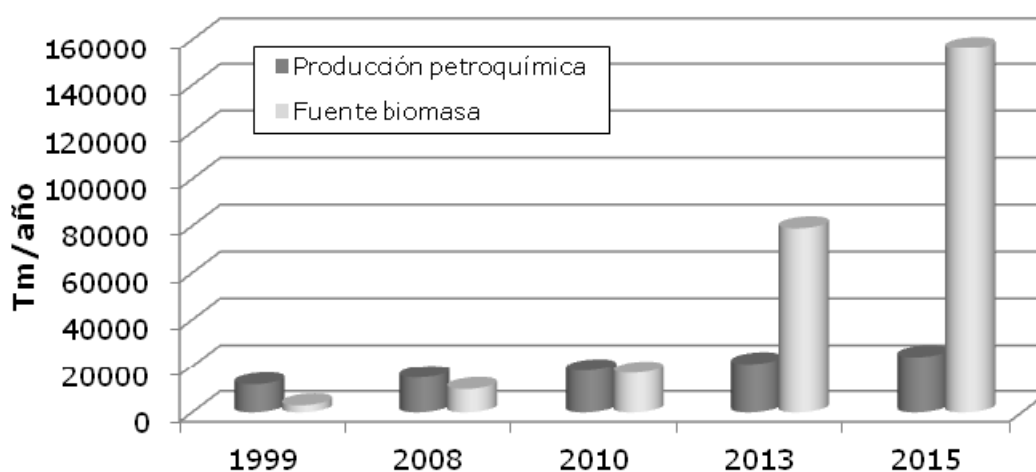
La producción mundial de ácido succínico ha crecido de las 15000 toneladas métricas anuales, básicamente de producción petroquímica, en 1999 [22], a las 35000Tm anuales de los últimos reportes, donde se habla de una tasa de crecimiento anual del 10% [35]. El motivo de este crecimiento es el paulatino incremento en la producción de bio-SA, dado que la producción petroquímica se ha mantenido estable [22, 32, 36]. La situación actual es el punto de inflexión donde la producción de ácido desde biomasa supera a la convencional, para crecer progresivamente hasta la producción total de 180000Tm/año predichas para 2015, como se muestra en la **Tabla 1** y en la **Figura 4**.



**Figura 3 - Planta demo de síntesis de ácido succínico procedente de biomasa de BioAmber en Pomacle, Francia**

<b>Año</b>	<b>Producción Mundial (Tm/año)</b>	<b>Observaciones</b>	<b>Referencia</b>
1999	15000	Básicamente petroquímica	[22]
2008	20000-30000	+10% crecimiento anual	[36]
2010	35000	Cerca del 50% de fuentes renovables	[35]
2013	70000-140000	Proyectos actuales	[24]
2015	180000	Previsiones corporativas	[24]
2020	2000000	Potencial estimado	[35]

**Tabla 1 - Evolución de la producción mundial de SA**



**Figura 4 - Evolución de la producción mundial de SA**

### 1.3.- Producción de ácido succínico a partir de fuentes renovables

Los esfuerzos realizados hasta la fecha en la obtención de ácido succínico mediante una ruta puramente química a partir de una fuente renovable incluyen un proceso catalítico heterogéneo con ácido levulínico como reactivo de partida [37]. Este proceso nunca ha sido considerado de interés industrial [27].

El proceso más importante para la producción del SA desde fuentes renovables es la fermentación microbiana de distintas fuentes de glucosa. Los microorganismos productores de succinatos incluyen, entre otros, el más común, un *Escherichia Coli* modificado genéticamente, y algunos que son objeto de investigación en la actualidad, como el *Actinobacillus Succinogenes*, y el *Anaerobiospirillum Succiniproducens* [22, 25, 26, 27, 29]. El proceso bioquímico

involucrado en la producción de succinato puede simplificarse como se muestra en la **Figura 5** [29].



**Figura 5 - Ecuación química teórica del proceso de fermentación de glucosa a succinato**

Un balance mixto material/energético para una planta industrial típica de producción de bio-SA puede encontrarse en el Estudio de Impacto Ambiental de la biorefinería de ácido succínico de Myriant, hecho público por el Departamento de Energía de los EEUU [33]. Los balances que se ofrecen se muestran en la **Tabla 2**. La biorefinería de Myriant emplea granos de sorgo como materia prima renovable, y produce ácido succínico en un proceso que incluye hidrólisis y sacarificación de la materia prima, fermentación microbiana, filtración, y purificación. Para esta planta no existen datos públicos sobre el uso y las prestaciones de los microorganismos, ni el destino final de los residuos derivados de ellos, de modo que se asumen sólo los datos ofrecidos por la fuente.

Con el objetivo de efectuar un balance económico a partir de los datos disponibles, en la **Tabla 2** se ha añadido una columna correspondiente a los precios actuales de las diversas materias primas. El criterio escogido para las materias primas de precios fuertemente fluctuantes ha sido el de tomar la media de los precios del año 2011, donde estaban disponibles. Donde las fuentes eran escasas o nulas para los promedios correspondientes a la Unión Europea, los datos se han referido al caso francés. Los costes operativos fijos de la refinería consisten en la amortización de la inversión de 139 millones de dólares americanos realizada para el proyecto y la construcción de la planta, y considerándola operativa durante 333 días al año, 24 horas al día, con un ciclo de vida hipotético de 25 años. Los costes del transporte de mercancías se calculan para camiones diesel que cumplan el estándar CAFE [38], recorriendo 200km en cada viaje de ida y vuelta.

	<b>Material</b>	<b>Cantidad/Tm SA</b>	<b>Coste unitario</b>	<b>Ref.</b>
INPUT	Grano de sorgo	2.45 Tm	193.1 €/Tm	[39]
	Agua potable	0.28 m <sup>3</sup>	2.69 €/m <sup>3</sup>	[40]
	Agua subterránea	278.06 m <sup>3</sup>	-Atribuible a la electricidad-	
	Ácido sulfúrico	1110.65 kg	0.082 €/kg	[41]
	Amoniaco anhidro	388.70 kg	0.647 €/kg	[42]
	Gas natural	187.50 st.m <sup>3</sup>	0.275 €/m <sup>3</sup>	[39]
	Diesel	0.56 L	1.433 €/L	[43]
	Electricidad	1250.00 kWh	0.066 €/kWh	[43]
OUTPUT	Sulfato amónico	1.33 Tm	141.1 €/Tm	[41]
	Agua al Dom.Púb.Hidr.	13.90 m <sup>3</sup>	-Atribuible a la electricidad-	
	Agua a saneamiento	0.28 m <sup>3</sup>	60 €/m <sup>3</sup>	[44]
OTROS	Operación de refinería	0.588 h	527.88 €/h	[33]
	Transporte mat. primas	0.245 viajes	27.97 €/viaje	[38, 43]
	Transporte productos	0.294 viajes	27.97 €/viaje	[38, 43]

**Tabla 2 - Balance Input/Output y datos complementarios para la biorefinería de SA de Myriant, y precio de los bienes contemplados**

A partir de los datos expresados en la **Tabla 2** pueden realizarse cálculos de eficiencia material. Los cálculos que se muestran en la **Tabla 3** incluyen el factor E, definido como el peso total de los residuos dividido por el peso total de los productos [45], y el ratio entre el peso de los productos entre el peso de todos los inputs.

<b>Valorizando el sulfato de amonio</b>	<b>Considerando un residuo el sulfato de amonio</b>
$E_{bioSA} = \frac{m_{residuos}}{m_{productos}} = \frac{14180kg}{2330kg} = 6.09$	$E_{bioSA} = \frac{m_{residuos}}{m_{productos}} = \frac{15510kg}{1000kg} = 15.51$
$\frac{m_{productos}}{\sum m_{input}} = \frac{2330kg}{282412.8kg} = 8.25 \cdot 10^{-3}$	$\frac{m_{productos}}{\sum m_{input}} = \frac{1000kg}{282412.8kg} = 3.54 \cdot 10^{-3}$

**Tabla 3 - Cálculos de eficiencia material para la producción de bio-SA**

Puede observarse cómo un proceso de bio-refinería de las características del aquí descrito está fuertemente penalizado por el consumo de agua y, por lo tanto, da lugar a pobres resultados de eficiencia material. El factor E de 6.09, alcanzado mediante cálculos directos con los datos disponibles, resulta ser muy pobre

comparado con el valor (cercano a la unidad) que cabe esperar en la producción de una "commodity" como la que se pretende convertir el succínico. Adicionalmente, el factor E es 2.5 veces mayor cuando el sub-producto sulfato de amonio, reivindicado como un producto valorizable por Myriant, no se considera como producto sino como residuo.

Los datos de la **Tabla 2** pueden también emplearse para el cálculo del coste del bio-SA, cálculo que se ha realizado cruzando dos tipos diferentes de criterios. En primer lugar, los costes incluyen o no la bonificación conseguida al valorizar el sulfato amónico coproducido como un bien comercializable. En segundo lugar, los cálculos se realizan tomando en consideración el balance material mas la inversión de capital mas los costes de transporte, como en la **Tabla 5**, o bien sólo el balance material, como en la **Tabla 4**.

Los resultados de los cálculos más completos realizables a partir de los datos disponibles muestran cómo el coste del ácido succínico producido a partir de biomasa se sitúa actualmente en los 1.10€/kg, muy por encima de los 0.45\$/kg establecido como umbral hipotético de competitividad en el pasado [22], y de hecho cercano al rango reportado en 2003 [28]. Puede concluirse entonces que la viabilidad del succínico de fuentes renovables no se ha conseguido por medio de mejoras sustanciales en el proceso. El motivo de que se halle en el umbral de competitividad debe, por tanto, encontrarse en el incremento del precio de las materias primas derivadas del petróleo.

**Considerando el sulfato de amonio un residuo**

$$\begin{aligned} \text{Coste} &= \sum(u_{input} \cdot \text{precio}_{input}) + \sum(u_{output} \cdot \text{precio}_{output}) = \\ &= 950.98 + 16.69 = 967.67 \text{ €/Tm SA} \end{aligned}$$

**Valorizando el sulfato de amonio**

$$\begin{aligned} \text{Coste} &= \sum(u_{input} \cdot \text{precio}_{input}) + \sum(u_{output} \cdot \text{precio}_{output}) = \\ &= 950.98 - 171.55 = 779.43 \text{ €/Tm SA} \end{aligned}$$

**Tabla 4 – Coste del bio-succínico por Tm calculado a partir del balance material**

**Considerando el sulfato de amonio un residuo**

$$\begin{aligned} \text{Coste} &= \sum (u_{input} \cdot \text{precio}_{input}) + \sum (u_{output} \cdot \text{precio}_{output}) + \sum (u_{otros} \cdot \text{precio}_{otros}) = \\ &= 950.98 + 16.69 + 325.28 = 1292.95 \text{ €/Tm SA} \end{aligned}$$

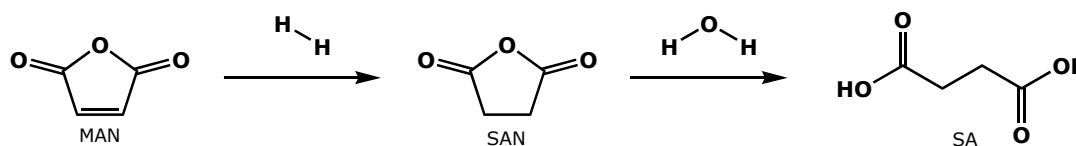
**Valorizando el sulfato de amonio**

$$\begin{aligned} \text{Coste} &= \sum (u_{input} \cdot \text{precio}_{input}) + \sum (u_{output} \cdot \text{precio}_{output}) + \sum (u_{otros} \cdot \text{precio}_{otros}) = \\ &= 950.98 - 171.55 + 325.28 = 1104.71 \text{ €/Tm SA} \end{aligned}$$

**Tabla 5 - Coste del bio-succínico por Tm calculado a partir del balance material, costes fijos y de transporte**

## 1.4.- Producción de ácido succínico a partir de fuentes fósiles

La ruta petroquímica mejor establecida hacia el ácido succínico es la hidrogenación catalítica del anhídrido maleico, y la posterior hidratación del anhídrido succínico (SAN) resultante, como puede encontrarse en la **Figura 6** [46].



**Figura 6 - Ruta petroquímica de producción de ácido succínico**

La hidrogenación del MAN tiene lugar en fase líquida, a  $T=120-180^{\circ}\text{C}$  y  $P=0.5-4\text{MPa}$ , empleando catalizadores de níquel o paladio. Los rendimientos al SAN son muy cercanos a los teóricos, encontrándose impurezas como MAN, GBL, ácido butírico o ácido propiónico, en concentraciones de hasta 2000ppm en la corriente de producto. Los inputs para la etapa de hidrogenación se cuantifican en la **Tabla 6**, por tonelada métrica de anhídrido succínico producido [46]. Los outputs de esta etapa incluyen hidrógeno al venteo de gases, sub-productos de alto y bajo punto de ebullición (separados por destilación) y catalizador desactivado en proporciones máxicas despreciables. La etapa de hidratación tiene lugar de manera directa cuando el SAN se mezcla con agua caliente. La purificación del SA de esta forma obtenido comprende cristalización, filtración, y secado.

	<b>Material</b>	<b>Cantidad/Tm SAN</b>	<b>Coste unitario</b>		<b>Ref.</b>
INPUT	Anhidrido maleico	1050 kg	1.19	€/kg	[41]
	Hidrógeno	300 st. m <sup>3</sup>	0.209	€/m <sup>3</sup>	[47]
	Vapor de agua	4500 kg	2.69	€/m <sup>3</sup>	[40]
	Agua de refrigeración	100 m <sup>3</sup>	-Atribuible a la electricidad-		
	Electricidad	350 kWh	0.066	€/kWh	[43]
	Nitrógeno	100 st. m <sup>3</sup>	0.163	€/m <sup>3</sup>	[41]
	Metano	100 st. m <sup>3</sup>	0.275	€/Tm	[39]
OUTPUT	MAN, sup-productos	50 kg			
	Hidrogeno	55.8 st. m <sup>3</sup>			
	Agua a saneamiento	4.5 m <sup>3</sup>	60	€/m <sup>3</sup>	[44]
	Gas a venteo	200 st. m <sup>3</sup>			

**Tabla 6 - Balance Input/Output para la para un proceso típico de síntesis convencional de SAN, y precio de los bienes contemplados**

Para el cálculo de la corriente de salida se emplean el 93,3% de rendimiento de MAN a SAN, y el 81.4% de conversión del hidrógeno, ambos derivados de balances de materia. Esto da lugar al output hipotético mostrado también en la **Tabla 6**. Para el cálculo del coste material, los datos disponibles se muestran de la misma manera en la **Tabla 6**. La producción de vapor se atribuye al empleo de fuentes de energía como el metano o la electricidad, de modo que se considera el agua como la materia prima y como tal se toma su precio.

La eficiencia material puede calcularse directamente a partir de los datos mostrados anteriormente, siguiendo las mismas consideraciones efectuadas para el caso del bio-SA. El agua de refrigeración se considera reciclada, y por lo tanto no se tiene en cuenta a la hora de efectuar los balances, cuyos resultados aparecen en la **Tabla 7**. El resultado del factor E, de 5,63, se encuentra en el orden de magnitud del encontrado para el succínico de biomasa, y el ratio productos/inputs es notablemente más alto al no requerir este proceso el empleo intensivo de agua necesario en los bioprocesos. Además de menor cantidad de agua, el proceso catalítico convencional emplea menos electricidad y un menor volumen de combustibles fósiles de manera directa. Puede entonces decirse que el proceso petroquímico es en realidad más eficiente ambientalmente que el bioproceso, lo que



conlleva la deducción de que los motivos del interés estratégico del ácido succínico renovable sean meramente económicos.

$$E_{\text{petrSA}} = \frac{m_{\text{residuos}}}{m_{\text{productos}}} = \frac{5633\text{kg}}{1000\text{kg}} = 5.63 \quad \frac{m_{\text{productos}}}{\sum m_{\text{input}}} = \frac{1000\text{kg}}{5754.6\text{kg}} = 0.174$$

**Tabla 7 - Cálculos de eficiencia material para la producción de anhídrido succínico mediante la vía petroquímica**

A partir del cálculo de coste operativo variable, mostrado en la **Tabla 8**, se deduce cómo el coste en materias primas asociado a la producción del anhídrido succínico es de 1.66€/kg. Este coste es mayor al análogo calculado para el bio-SA (de 0.78€/kg), y también superior a los costes calculados para todo el proceso (de 1.10€/kg), incluso para el caso más desfavorable (1.29€/kg). Debe tenerse en cuenta que, adicionalmente, pueden añadirse los costes fijos de producción del SAN, y que no se ha tenido en cuenta la etapa de hidratación a ácido succínico, que aumentaría aún más los costes. En consecuencia, efectivamente hoy en día el ácido succínico es producido de manera más rentable por la vía fermentativa que por la petroquímica.

$$\begin{aligned} \text{Coste} &= \sum (u_{\text{input}} \cdot \text{precio}_{\text{input}}) + \sum (u_{\text{output}} \cdot \text{precio}_{\text{output}}) = \\ &= 1391.21 + 270.00 = 1661.21 \text{ €/Tm SAN} \end{aligned}$$

**Tabla 8 - Coste variable por Tm del SAN obtenido por la vía petroquímica, calculado a partir del balance material**

## 1.5.- Competitividad del ácido succínico

Se ha deducido progresivamente, y verificado en una primera aproximación, que los motivos del interés de la industria química por el ácido succínico de fuentes renovables por encima del proceso convencional optimizado son fundamentalmente económicos. A pesar de eso, el succínico de por sí ha sido siempre un producto final de un interés concreto y limitado, y nunca un intermedio competitivo en química orgánica. La comparación económica verdaderamente interesante, y la que lleva a entender la situación actual del ácido succínico, es la que se hace con los precios

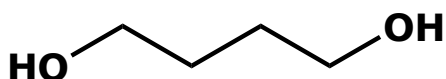
del anhídrido maleico, el intermedio C<sub>4</sub> que se pretende remplazar. Esta comparación se ha considerado crucial desde el punto de vista estratégico, y ha sido tomada en gran consideración en el pasado [22, 23, 26, 27, 28, 29, 30].

Como puede observarse en la **Tabla 6**, el precio actual del MAN, directamente relacionado con las fluctuaciones en el mercado del petróleo, es de 1.19€/kg. Éste se encuentra por encima de los umbrales para la factibilidad del bio-SA hipotetizados en el pasado en literatura [22, 30]. Además, y según los cálculos expuestos en este Trabajo, hace competitivo en costes al ácido succínico obtenido desde biomasa, siempre y cuando el sub-producto principal sea valorizado, en cuyo caso el coste se ha estimado en 1.10€/kg.

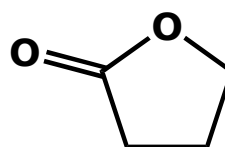
De cualquier manera, una diferencia tan escasa en el precio de la materia prima no tiene impacto alguno en la competitividad real, ya que nunca puede justificar la inversión de capital necesaria para cambiar de una molécula plataforma a la otra. La situación exige, por lo tanto, estrategias en las cuales no se trate de comercializar el ácido succínico, ya que su demanda no crecerá de manera tan ostensible como las previsiones de oferta más optimistas. La solución óptima es el acoplamiento in situ de los procesos productivos del succínico a sus procesos de transformación en productos de alto valor añadido y gran demanda, como el 1,4-butanodiol, la  $\gamma$ -butirolactona, o derivados nitrogenados de tipo pirrolidinonas, entre otros [24, 34, 35].

El 1,4-butanodiol (fórmula en **Figura 7**) es un compuesto de gran interés para la producción de films y adhesivos, además de ser el intermedio para la síntesis del tetrahidrofurano (THF) y los polímeros polibutylensuccinato (PBS) y polibutylentereftalato (PBT) [48]. Su producción mundial se estima actualmente en 500000Tm anuales [29], obtenidas fundamentalmente mediante la condensación de Reppe con acetileno y formaldehído, seguida de una hidrogenación [49, 50, 51].

La  $\gamma$ -butirolactona, cuya fórmula molecular se encuentra representada en la **Figura 8**, encuentra múltiples usos como disolvente industrial y para la remoción de pinturas, lacas y adhesivos [52]. Si bien es un posible precursor del 1,4-butanodiol, su reacción de hidrólisis da lugar al ácido  $\gamma$ -hidroxibutírico (GHB), de uso farmacéutico como anestésico [53], y con el status de droga ilegal en numerosos países [54].



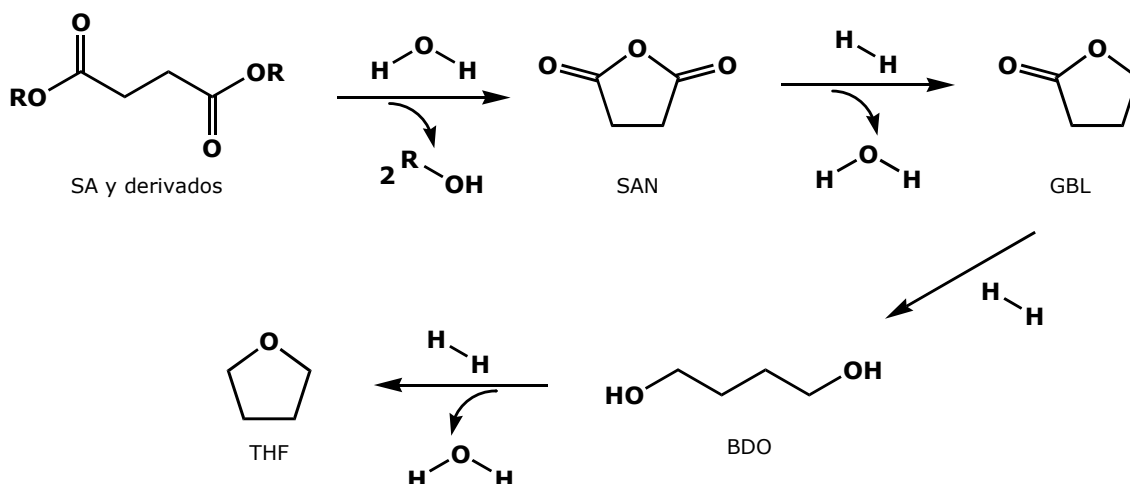
**Figura 7 – Fórmula molecular del 1,4-butanodiol**



**Figura 8 – Fórmula molecular de la  $\gamma$ -butirolactona**

La transformación in situ del ácido succínico derivado de la biomasa será el camino a seguir por la industria tras la etapa "demo" actual, de acuerdo a las noticias más recientes [55].

### 1.6. – Procesos de reducción del ácido succínico

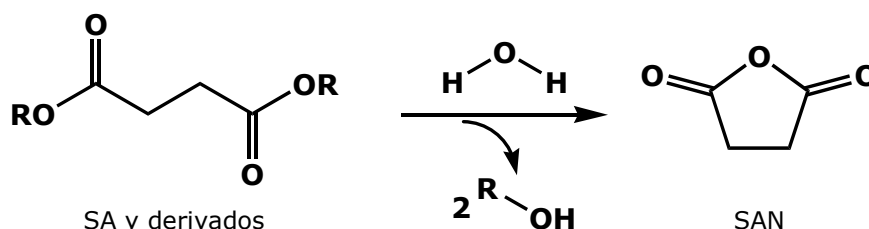


**Figura 9 - Procesos de reducción del ácido succínico y derivados**

Una de las vías más prometedoras en la valorización del ácido succínico se encuentra, como se ha visto, en los procesos de reducción del mismo para sintetizar compuestos de un mayor valor añadido. La reducción de los succinatos mediante catalizadores heterogéneos fue discutida por primera vez por Wojcik y

Adkins en 1933 [56], y la ruta sintética involucrada en estos procesos es la que se esquematiza en la **Figura 9**. A continuación se expone brevemente el estado actual del arte en relación a los mismos.

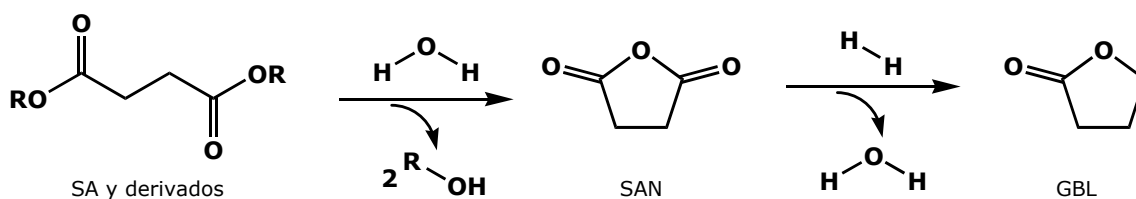
En primer lugar, cabe decir que existen pocas publicaciones dedicadas al proceso de auto-condensación del ácido succínico a su anhídrido correspondiente, proceso que se esquematiza en la **Figura 10**. El resultado más relevante ha sido publicado muy recientemente por Ishihara y col., donde se ha conseguido un rendimiento del 96% en este proceso, gracias al empleo como catalizador de un ácido arilborónico con grupos nitrogenados voluminosos como sustituyentes [57].



**Figura 10 – Producción de SAN desde SA y derivados**

La escasez de resultados hace pensar en la alta dificultad y los bajos rendimientos, sumados a un relativamente bajo interés en el proceso en años anteriores. Es probable que el anhídrido succínico sea un intermedio muy reactivo y por lo tanto difícil de obtener selectivamente mediante la auto-condensación del ácido succínico en condiciones reductoras [58]. Además, cabe recordar que el anhídrido succínico se viene obteniendo de manera competitiva mediante hidrogenación del anhídrido maleico [23, 46].

Un proceso más interesante resulta la reducción en cascada, mediante sucesivas etapas de auto-condensación del SA (previa hidrólisis si se trata de un derivado tipo éster), y de deshidratación reductiva, para obtener GBL. Este proceso de síntesis "one-pot" es el esquematizado en la **Figura 11**, y los resultados más relevantes encontrados en la literatura se resumen en la **Tabla 9**.



**Figura 11 – Producción de GBL desde SA y derivados**

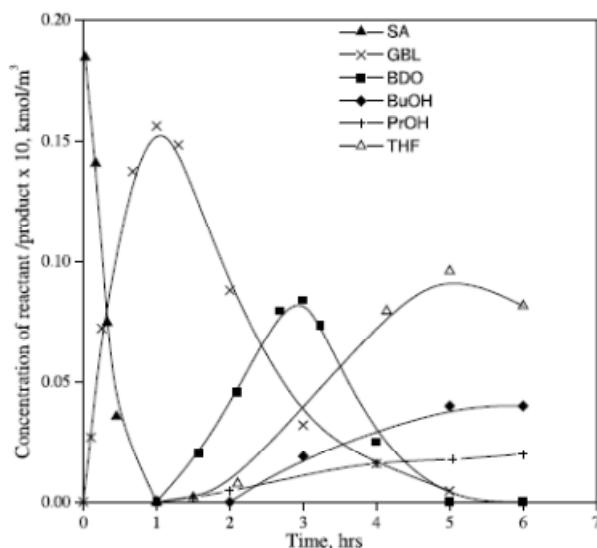
Catalizador	Conversión SA (%mol)	Rendimiento GBL (%mol)	P (bar)	T (°C)	Tipo de reactor	Autores	Ref.
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mesoporoso)	76	54	60	260	Batch, 1,4-dioxano	Hong <i>et al.</i>	[59]
Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (composite)	85	68	60	240	Batch, 1,4-dioxano	Hong <i>et al.</i>	[60]
Ru/C (mesoporoso)	90	67	60	240	Batch, 1,4-dioxano	Hong <i>et al.</i>	[61]
Pd/C, Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	88	49	180	Batch, DME	Fuchikami <i>et al.</i>	[62]
Ru/TiO <sub>2</sub>	75	68	35	150	Batch, acuoso	Primo <i>et al.</i>	[63]
Pd-Zr/C	83	82	170	225	Batch, acuoso	Werpy <i>et al.</i>	[64]
Pd/Starbon®	90	30	10	100	Batch, acuoso	Luque <i>et al.</i>	[65]
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17 <sup>a</sup>	16	138	240	Batch	Vaidya <i>et al.</i>	[66]

**Tabla 9 – Procesos y catalizadores para la síntesis en cascada de GBL a partir de SA y sus derivados. a) Conversión de dietil succinato (DES), empleado como reactivo de partida**

Estos procesos de síntesis se llevan a cabo comúnmente en un reactor de tipo batch, empleando catalizadores redox de tipo metal soportado, en condiciones de alta presión de hidrógeno (generalmente superior a 35bar) y alta temperatura (180-260°C), con rendimientos que oscilan entre el 54% y el 88%, generalmente penalizados por selectividades del 80% o menores. Son destacables los resultados de Werpy y colaboradores, quienes con un catalizador de Pd-Zr/C y bajo una muy alta presión de hidrógeno (170bar), logran una conversión del 83% del SA con una selectividad del 99% a GBL en medio acuoso. También cabe señalar que Luque y colaboradores han reportado la síntesis de GBL en medio acuoso en condiciones mucho más suaves a las habituales (10bar H<sub>2</sub>, 100°C) aunque con una selectividad a GBL pobre (33%). Adicionalmente, Hong y colaboradores han demostrado recientemente la existencia de una fuerte correlación entre las características ácido-base del soporte y la actividad catalítica del material soportado [67].

Cabe decir que los procesos de reducción del SA pueden continuar en cascada hacia productos más reducidos que la  $\gamma$ -butirolactona, como el 1,4-butanodiol o el tetrahydrofurano, ya que la GBL puede comportarse como un intermedio inestable

en función de la actividad del catalizador, o las condiciones operativas de presión de hidrógeno y temperatura [68, 69]. Bajo unas condiciones suficientemente fuertes y/o en tiempos suficientemente largos, en un reactor por lotes pueden aparecer todos los compuestos de la ruta mostrada en la **Figura 9**, como puede verse en la **Figura 12** [70].



**Figura 12** – Evolución de la mezcla reactiva en una reducción “one-pot” de SA con catalizador de Ru-Co, a 103.5bar de hidrógeno y 250°C, según Deshpande y colaboradores

Catalizador	Conversión SA (%mol)	Rendimiento (%mol)	P (bar)	T (°C)	Tipo de reactor	Autores	Ref.
Pd/SBA-15	65	16 (THF)	100	250	Batch, etanol/agua	Chung <i>et al.</i>	[71]
		25 (GBL)					
		23 (BDO)					
RuCl <sub>2</sub> (TPP) <sub>3</sub> + fosfina	88	33 (THF)	67	250	Batch, acuoso	Wood <i>et al.</i>	[72]
		43 (GBL)					
		10 (BDO)					
Ru/Starbon®	95	86 (THF)	10	100	Batch, acuoso	Luque <i>et al.</i>	[73]
Re/C (mesoporoso)	100	38 (THF)	80	240	Batch, 1,4-dioxano	Hong <i>et al.</i>	[74]
Cu/SiO <sub>2</sub>	- <sup>a</sup>	90 (THF)	42	270	Fase vapor	Varadajan <i>et al.</i>	[75]
Cu/SiO <sub>2</sub>	- <sup>a</sup>	80 (BDO)	84	270	Fase vapor	Varadajan <i>et al.</i>	[75]
CuO-ZnO/HY	96 <sup>b</sup>	90 (THF)	40	190	Fase vapor	Ding <i>et al.</i>	[76]
Ru-Co-Ni-Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (baja área superficial)	22 <sup>c</sup>	20 (BDO)	90	215	Fase vapor	Budge <i>et al.</i>	[77]

**Tabla 10** – Procesos y catalizadores para la reducción en cascada de SA y sus derivados.

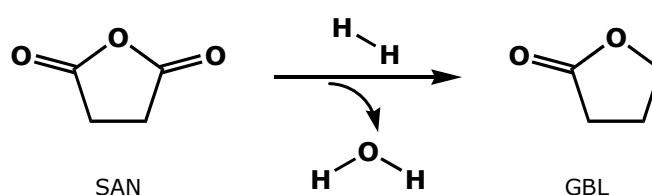
a) Empleo de dimetil succinato (DMS) como reactivo de partida

b) Conversión de dietil succinato (DES), empleado como reactivo de partida

c) Conversión de anhídrido succínico (SAN), empleado como reactivo de partida

La existencia de un esquema de reacciones en serie es el motivo de las bajas selectividades generalmente obtenidas en la síntesis "one-pot" de GBL a partir de SA y sus derivados. De la misma manera, este fenómeno explica la obtención de mezclas de productos como GBL, BDO y THF en algunos de los procesos reportados en la literatura [71, 72], así como el hecho de que los catalizadores más activos para la reducción de estos compuestos produzcan selectivamente THF, como en los ejemplos mostrados en la **Tabla 10**.

Un proceso más conocido y optimizado es el de obtención de la  $\gamma$ -butirolactona desde anhídrido succínico, proceso esquematizado en la **Figura 13**. Un resumen de la literatura disponible al respecto de esta reacción se encuentra en la **Tabla 11**.



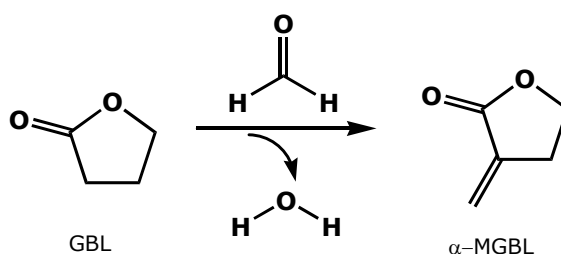
**Figura 13 – Producción de GBL desde SAN**

Catalizador	Conversión SAN (%mol)	Rendimiento GBL (%mol)	P (bar)	T (°C)	Tipo de reactor	Autores	Ref.
RuCl <sub>2</sub> (TPP) <sub>3</sub> + fosfina	67	66	10	200	Semi-batch, tetraglima + ác. p-toluensulfónico	Wada <i>et al.</i>	[78]
Pd-Sn/SiO <sub>2</sub>	-	75	52	240	Batch, 1,4-dioxano	Jung <i>et al.</i>	[79]
Ni-Co/SiO <sub>2</sub>	93	85	62	216	Fase vapor	Bjornson <i>et al.</i>	[80]
RuCl <sub>2</sub> (TPP) <sub>3</sub>	87	86	140	200	Batch, CO <sub>2</sub> supercrítico	Wang <i>et al.</i>	[81]
Ni/ALPO	99	90	103	227	Fase vapor	Drake <i>et al.</i>	[82]
Au/TiO <sub>2</sub>	97	94	50	240	Batch, 1,4-dioxano	Budroni <i>et al.</i>	[83]
RuHX(TPP) <sub>3</sub> + fosfina	97	95	30	200	Semi-batch, tetraglima + ác. p-toluensulfónico	Hara <i>et al.</i>	[84]
Ni-Zr/SiO <sub>2</sub>	100	97	103	210	Fase vapor	Drake	[85]
Pd/C, Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	98	49	180	Batch, DME	Fuchikami <i>et al.</i>	[62]
Ni/H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	100	99	69	250	Batch, sin disolvente	Woskow <i>et al.</i>	[86]

**Tabla 11 – Procesos y catalizadores para la síntesis de GBL a partir de SAN**

La reacción puede realizarse en batch y fase líquida, a temperaturas de entre 200-250°C, y bajo presión de hidrógeno raramente inferiores a 30bar. En 2002, Hara y colaboradores lograron obtener una conversión del 97% y una selectividad a GBL del 98% empleando complejos de rutenio como catalizador con promotores de wolframio y boro [84]. Un resultado comparable fue obtenido por Budroni y Corma utilizando oro y platino soportados sobre óxido de titanio como catalizador, con conversiones del 97% y selectividades a GBL del 97% [83]. El proceso de deshidratación reductiva de SAN para obtener GBL puede llevarse a cabo también en fase vapor de acuerdo con los trabajos de Drake [85, 82], con la asistencia de fluidos supercríticos [81], y, de una manera más interesante, en ausencia sin disolvente, como fue reportado por Woskow y colaboradores en el año 1967 [86]. En su patente, estos autores muestran un excelente resultado, con conversiones cuantitativas a pesar de emplear grandes cantidades de catalizador, y abren una vía (la operación en ausencia de disolvente) que parece haber sido poco estudiada con posterioridad.

La GBL puede también ser utilizada como intermedio para la producción de otros compuestos con alto valor añadido. Uno de estos productos es la  $\alpha$ -metileno- $\gamma$ -butirolactona ( $\alpha$ -MGBL). En este sentido, la condensación directa de formaldehído en la posición  $\alpha$  del GBL con deshidratación, mostrada en la **Figura 14**, fue ampliamente estudiada por la compañía DuPont entre 2002 y 2006 [87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95].



**Figura 14 - Producción de  $\alpha$ -MGBL a partir de GBL**



Esta reacción puede tener lugar en un reactor batch, a temperaturas superiores a los 200°C, y presiones entre 60-200bar. Así, se consiguieron rendimientos del 65% utilizando metales como Zr o Rb soportados sobre sílice como catalizador. Según se reivindica en las patentes de DuPont, esta reacción puede llevarse a cabo en un reactor de lecho fijo y en un extenso rango de condiciones operativas, incluyendo también procesos en fase gaseosa, y la utilización de fluidos supercríticos, y también un amplio espectro de catalizadores mono- y bi-funcionales.

En resumen, la auto-condensación de ácido succínico a su anhídrido tiene un interés limitado, aunque por otra parte la reducción del anhídrido succínico a  $\gamma$ -butirolactona está bien estudiada. Un proceso más interesante y con márgenes de mejora es la obtención directa de GBL desde SA. Por otro lado, la producción de  $\alpha$ -metilen- $\gamma$ -butirolactona a partir de GBL es un proceso que, aunque estudiado, necesita la previa y eficiente transformación del succínico o uno de sus derivados a la GBL como producto intermedio.

# 2

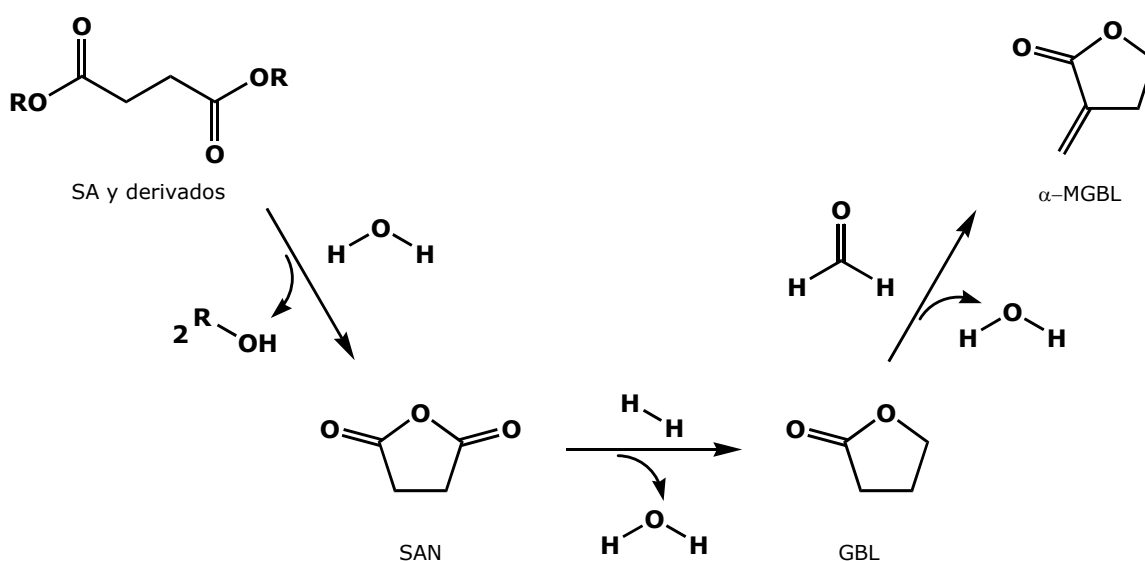
## OBJETIVOS

### 2.1.- Objetivos generales

El presente Trabajo de Fin de Máster forma parte de un plan de trabajo general que lleva por título: "Catalizadores y procesos catalíticos para la producción de nuevos monómeros de interés industrial a partir de derivados de la biomasa", el cual a su vez se engloba dentro de un Proyecto del Plan Nacional de I+D denominado "Transformación Catalítica de la Biomasa en Diesel y Productos Químicos" (CTQ2011-27550). Está previsto que, a la finalización de sus estudios en este Máster, el candidato desarrolle su actividad durante su etapa pre-doctoral en el ámbito de este Proyecto.

El objetivo principal del plan de trabajo general es estudiar la transformación del ácido succínico y sus derivados en productos de alto valor añadido, como las metilen-lactonas. Esta transformación se abordará según la ruta de síntesis

detallada en la **Figura 15**, que se basa en la deshidratación del ácido succínico a su correspondiente anhídrido, y la posterior reducción, con eliminación de agua, de este último. La  $\gamma$ -butirolactona resultante se haría reaccionar a continuación con una molécula de formaldehído mediante condensación selectiva en la posición alfa, para dar la  $\alpha$ -metilen- $\gamma$ -butirolactona tras la eliminación de una molécula adicional de agua.



**Figura 15 - Esquema de la ruta de síntesis de  $\alpha$ -MGBL a partir de ácido succínico y derivados**

Sería muy interesante desarrollar un proceso de transformación del SA a la  $\alpha$ -MGBL, a través de la producción de GBL como intermediario, basado en reacciones consecutivas o en cascada, mediante una estrategia que incluiría el empleo de catalizadores heterogéneos multifuncionales (con la combinación adecuada de sitios ácidos y básicos para catalizar la deshidratación, y sitios metálicos para la reducción). En paralelo se podría optimizar el sistema para la condensación de formaldehído con GBL y producir metilen-lactona, aunque teniendo en cuenta que el éxito en esta etapa sólo se conseguiría acoplando ambos procesos en serie. En este Trabajo, se intentará avanzar en las etapas de obtención del anhídrido y su posterior deshidratación a GBL, mejorando rendimientos y/o selectividades, y sobre todo trabajando en condiciones operativas más moderadas.

## 2.2. – Objetivos particulares

El objeto del presente Trabajo de Fin de Máster en Química Sostenible es el de estudiar la producción catalítica selectiva de  $\gamma$ -butirolactona a partir del SA y sus derivados. Se intentará, de acuerdo con los principios de la Química Sostenible, mejorar los procesos existentes en cuanto a rendimientos al producto deseado, la necesidad de pasos intermedios de síntesis, la generación de residuos, el consumo energético y los costes del catalizador.

Los objetivos particulares a satisfacer durante el desarrollo de dicho Trabajo son:

- Sintetizar y caracterizar catalizadores heterogéneos simples, basados en metales soportados sobre óxidos metálicos, adecuados para los procesos de reducción del ácido succínico y sus derivados.
- Ensayar la síntesis de  $\gamma$ -butirolactona preferentemente en un proceso en cascada con ácido succínico o sus ésteres como reactivo de partida, con especial énfasis en la selectividad al producto deseado.
- Reducir variables operativas del proceso como la presión y la temperatura a valores menores a los encontrados habitualmente en la literatura, trabajando preferentemente por debajo de 220°C y por debajo de 50bar.
- Explorar la síntesis selectiva de  $\gamma$ -butirolactona a partir SA y sus derivados en ausencia de disolvente.

# 3

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1.- Materiales

Como precursores en la preparación de materiales catalíticos, se han adquirido de Sigma-Aldrich y se han empleado tal cual recibidos: Nitrato de magnesio hexahidratado ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%), nitrato de aluminio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98%), nitrato de zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%), carbonato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\geq 99\%$ ), hidróxido de sodio (NaOH, 97%), óxido de propileno (mezcla de isómeros, 99.5+%), cloruro de rutenio (III) hidrato ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , ReagentPlus) y cloruro de tetraaminopaladio (II) monohidratado ( $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , >99,99%). Adicionalmente, en la síntesis de materiales catalíticos se han utilizado: agua osmotizada de calidad MilliQ (Millipore), cloruro de aluminio hexahidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Fluka), etanol (absoluto 99.9%,

Scharlau) y solución de nitrato de tetraaminopaladio (II) ( $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ , 5%wt.Pd, Strem Chemicals).

Se han usado como soportes óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ , >95% NanoActive, NanoScale Corp.), óxido de zirconio (IV) ( $\text{ZrO}_2$ , soporte/fase tetragonal, Chempur), óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , activado, básico, Brockmann I, 150 mesh, Sigma-Aldrich), óxido de cerio (IV) ( $\text{CeO}_2$ , 99% Nanopowder, Sigma-Aldrich), óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ , >99.999% amorfo, NanoActive, NanoScale Corp., área superficial >500m<sup>2</sup>/g), óxido de calcio ( $\text{CaO}$ , 98% Nanopowder, Sigma-Aldrich) y óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ , 99.5% Nanopowder, Sigma-Aldrich).

Se han adquirido, también a Sigma-Aldrich, paladio sobre carbono activado ( $\text{Pd}(5\% \text{wt})/\text{C}$ ), rutenio sobre carbono activado ( $\text{Ru}(5\% \text{wt})/\text{C}$ ), platino sobre carbono activado ( $\text{Pt}(5\% \text{wt})/\text{C}$ ) y paladio sobre alúmina ( $\text{Pd}(5\% \text{wt})/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y se han empleado como catalizadores tal cual recibidos.

Los experimentos catalíticos se han llevado a cabo con ácido succínico (SA, 99%), anhídrido succínico (SAN, 99%), y 1,4-dioxano (99%), de Sigma-Aldrich, además de con dimetil succinato (DMS, 99.5%) de ACROS. Por otra parte, se han empleado acetona (99.5%, Scharlau), acetonitrilo (ACN, 99.99%, Scharlau) y clorobenceno (99%, Sigma-Aldrich) en la preparación de muestras. Finalmente, se han utilizado 1,4-butanodiol (BDO, 99%) y  $\gamma$ -butirolactona (GBL, 99%), ambas de Sigma-Aldrich, como referencia en la identificación de productos.

## 3.2.- Preparación de materiales catalíticos

**Síntesis del óxido mixto Mg/Al derivado de hidrotalcita (HT-Mg):** Se preparó un material de tipo hidrotalcita por co-precipitación a pH constante, controlada mediante la adición lenta de dos disoluciones diluidas, una ácida y la otra básica [96]. La disolución ácida contenía  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 1.5

M en Al + Mg, con Al/(Al + Mg) en una relación molar de 0.33. La solución básica se preparó disolviendo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y NaOH de modo que el ratio molar  $\text{CO}_3^{=} / (\text{Al} + \text{Mg})$  fuera igual a 0.66.

**Síntesis del óxido mixto Zn/Al derivado de hidrotalcita (HT-Zn):** El material se preparó de manera similar a la de HT-Mg, empleando una disolución ácida conteniendo  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en cantidades tales que se respetó la relación molar Al/(Al + Mg) igual a 0.33.

En ambos casos se obtuvo un gel que fue envejecido en estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 14h, tras lo cual se filtró y lavó el precipitado con abundante agua. La torta de filtración se secó en estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 14h, tras lo cual se recogió el material tipo hidrotalcita, denominado como HT-Mg, o HT-Zn y se procedió a su caracterización.

Los materiales se calcinaron antes de su uso a  $450^\circ\text{C}$  durante 6h en atmósfera de nitrógeno, para obtener el óxido mixto correspondiente, llamado HTc-Mg o HTc-Zn. En este estado, los materiales también fueron debidamente caracterizados.

**Síntesis del óxido de aluminio de alta área específica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -HS):** El material se preparó disolviendo 0.05mol  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en una solución al 50% v/v de etanol y agua. A la mezcla se le añadieron 0.55mol de óxido de propileno mientras permanecía bajo refrigeración y agitación mecánica. Seguidamente, la mezcla resultante se dejó gelificar en recipiente cerrado durante 24h, tras las cuales se añadió 1L de etanol al recipiente, se volvió a cubrir y se dejó en reposo durante otras 24h. A continuación el gel se rompió con ayuda de una espátula, y fue filtrado y lavado con otros 2L de etanol fresco. El gel resultante fue calcinado a  $500^\circ\text{C}$  en aire durante 2h para obtener el material catalítico [97, 98]. Éste será denominado  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -HS para distinguirlo de la alúmina básica comercial, que será nombrada  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -B en lo sucesivo.

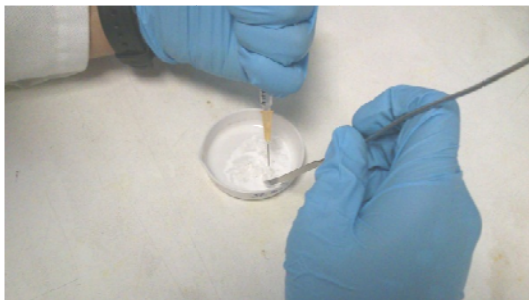
**Síntesis de catalizadores de paladio soportados sobre óxidos**

**metálicos (Pd/MO<sub>x</sub>):** Los materiales se prepararon mediante impregnación a volumen incipiente (o a volumen de poro), sea de los óxidos simples y mixtos sintetizados en el laboratorio, como de los óxidos simples comerciales disponibles. El procedimiento incluyó en primer lugar la medida del volumen específico de agua retenido por cada soporte. En la **Tabla 12** figura una relación de los óxidos metálicos empleados como soporte, junto con el volumen retenido por cada uno de ellos.

<b>Soporte</b>	<b>Volumen esp. retenido (ml/g)</b>	<b>Soporte</b>	<b>Volumen esp. retenido (ml/g)</b>
SiO <sub>2</sub>	3.44	ZrO <sub>2</sub>	0.52
TiO <sub>2</sub>	1.71	CeO <sub>2</sub>	1.86
MgO	1.86	HT-Mg	1.04
CaO	1.57	HT-Zn	0.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	0.80	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HS	0.88

**Tabla 12 - Relación de soportes de tipo óxido metálico empleados y volúmenes de retención de los mismos**

A continuación, cada soporte se impregnó a volumen de poro con una solución acuosa de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (o, alternativamente, de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O), de la manera que se ilustra en la **Figura 16**. La cantidad de precursor fue tal que la proporción másica teórica de paladio en el material resultante fuese del 1.5% (o, alternativamente, del 4.0, del 3.0% o del 0.75%). Tras la impregnación, cada material se dejó secar en estufa a 100°C durante toda la noche, tras lo cual tenía el aspecto mostrado en la **Figura 17**.



**Figura 16 - Metodología de impregnación por humedad incipiente**



**Figura 17 - Muestra de 1.5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B sin calcinar**



El catalizador se calcinó entonces a 450°C bajo corriente de aire durante 3h para formar óxidos de paladio; tras este paso cada material quedó oscurecido, como aparece en la **Figura 18**. Por último, se activó cada material a 450°C bajo corriente de hidrógeno para formar partículas de paladio metálico soportadas. Los materiales quedaron más oscurecidos tras este tratamiento, de modo similar al ejemplo en la **Figura 19**.



**Figura 18 - Muestras de 0.75%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B (izq.) y 1.5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B (der.) calcinadas**



**Figura 19 - Muestra de 1.5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B activada en atmósfera reductora**

### **Síntesis de catalizadores de rutenio soportados sobre óxidos**

**metálicos (Ru/MO<sub>x</sub>):** Los materiales se sintetizaron por impregnación húmeda. En cada caso se preparó una solución acuosa con la cantidad deseada del precursor del metal (RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O), y se subió el pH de la misma por encima de 5 con una solución diluida de NaOH. El soporte fue dispersado en agua en otro recipiente, para después añadir esta mezcla sobre la solución de rutenio. El líquido resultante fue posteriormente neutralizado hasta pH=7 con NaOH(aq), y el recipiente se cerró, y se mantuvo bajo agitación durante 18h. Tras este período se filtró el sólido y se lavó con agua hasta la ausencia de cloruros en el efluente. A continuación la torta de filtración fue secada en estufa a 100°C durante la noche, y el material resultante calcinado en aire a 450°C durante 3h, y activado en hidrógeno a 450°C durante 3h, como en el caso de los catalizadores de paladio.

### 3.3.- Caracterización de materiales catalíticos

Los catalizadores preparados se han caracterizado mediante difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro Philips X'Pert MPD, equipado con un goniómetro PW3050 (Radiación Cu-K $\alpha$ , monocromador de grafito) provisto de ranura de divergencia variable, y trabajando en el modo de área irradiada fija. Adicionalmente, el área superficial y el volumen de poro de los sólidos empleados como soporte (200mg) se han calculado según el método BET, tras llevar a cabo experimentos de adsorción de nitrógeno a 77 y 85K, respectivamente, en un equipo Micromeritics Flowsorb. Por otra parte, la composición química de los catalizadores preparados se ha determinado empleando un espectrofotómetro de emisión de plasma inductivamente acoplado (ICP) modelo Varian 715-ES. El tamaño y distribución de las partículas metálicas en los sólidos fueron determinados por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un microscopio Phillips CM-10 operando a 100KV. Las muestras fueron dispersadas por ultrasonidos en etanol y transferidas a una rejilla de Cu recubierta con carbón.

### 3.4.- Experimentos catalíticos

Se han estudiado los procesos de reducción en cascada de distintas fuentes de succinato de manera acorde a lo discutido en secciones anteriores. Para ello se han empleado dos tipos de reactores tipo batch a escala de laboratorio:

**Micro-reactor de vidrio de 2.5ml:** Se trata de un reactor como el de la **Figura 20**, preparado para llevar a cabo reacciones por lotes con volúmenes reducidos de reactantes, en condiciones moderadas de presión y temperatura. Está equipado con un agitador magnético, medidor lectura de presión, y una válvula de entrada/salida que permite tanto la carga de gases como la toma de muestras líquidas a diferentes intervalos de tiempo. En condiciones de trabajo se sitúa sobre

un soporte con control de temperatura en lazo cerrado, que además permite llevar a cabo numerosas reacciones en paralelo, como se muestra en la **Figura 21**.



**Figura 20 - Micro-reactor de vidrio de 2.5ml**



**Figura 21 - Montaje con 4 reacciones batch en paralelo**

En un experimento típico, se cargaron en un micro-reactor 75mg de ácido succínico (alternativamente, una cantidad equimolar de dimetil succinato, o bien 100mg de anhídrido succínico), que fueron posteriormente disueltos en 1.5g de 1,4-dioxano. A la mezcla de reactivos se añadió a continuación catalizador en una cantidad másica del 50% respecto de la fuente de succinato. Tras una carga de nitrógeno a presión de 15bar y la verificación de posibles fugas, se purgó el reactor tres veces con hidrógeno antes de cargarlo a 20bar con  $H_2$ . Inmediatamente después se inició la reacción al calentar el reactor a 185°C (alternativamente, a 220°C). Una vez la presión se hubo estabilizado, ésta fue aumentada con hidrógeno a 25bar, valor que fue mantenido a lo largo de todo el proceso. Se han tomado alícuotas de unos 50 $\mu$ l a distintos tiempos de reacción, las cuales se han disuelto en 0.5g de una disolución patrón interno preparada con clorobenceno al 2% en peso en acetonitrilo. La duración típica de una reacción fue de 7h.

Adicionalmente, se ensayaron reacciones catalíticas con 750mg de anhídrido succínico y 50mg de catalizador en ausencia de disolvente, a 185°C y 25bar de

hidrógeno. En estas condiciones el reactivo, inicialmente sólido, se encuentra en estado líquido. Tras 7h de reacción, todo el contenido del reactor fue dispersado en 30g de acetona, dando lugar a una solución de reactivo no reaccionado y productos, de la cual se tomó una alícuota de manera similar a como se ha descrito anteriormente.

**Reactor autoclave de acero de 15ml:** Este reactor, mostrado en la **Figura 22**, posee un contenedor interno de teflón y está preparado para operar a presiones mayores que el micro-reactor de vidrio antes mencionado. De manera análoga, está equipado con un agitador magnético, medidor de presión, y una válvula de entrada/salida tanto de gases como de muestras líquidas. Por otra parte, cuenta con un disco de ruptura como elemento de seguridad en caso de sobrepresiones. En condiciones de trabajo, se sitúa sobre un soporte individual tipo camisa de acero, con control de temperatura en lazo cerrado, como aparece en la **Figura 23**.



**Figura 22 - Reactor autoclave de acero de 15ml**



**Figura 23 - Reactor autoclave sobre soporte tipo camisa**

En el reactor autoclave se llevaron a cabo reacciones con 300mg de anhídrido succínico, 4.5g de 1,4-dioxano, y 150mg de catalizador, a 185°C y con una carga inicial de hidrógeno a 40bar tras un procedimiento de verificación de fugas y purga

de gases análogo al efectuado con micro-reactores. Tras la estabilización de la temperatura, la presión fue aumentada y mantenida a 48bar con hidrógeno durante las 7h de reacción. El proceso de toma de muestras fue también análogo al descrito con anterioridad.

Las muestras líquidas se analizaron en un cromatógrafo de gases Bruker 430, equipado con un detector FID y una columna capilar TRB-624 de Teknokroma. Para el análisis de ácido succínico, se disolvieron alícuotas de la reacción de aproximadamente 100µl en 0.5g de agua, y estas muestras se analizaron cromatográficamente en un HPLC Waters equipado con una bomba binaria Waters 1525, una columna Tracer Carbohydrat (5µm, 25\*0.4 mm) y un detector de Índice de Refracción (RI) Waters 2410, utilizando una solución  $4 \cdot 10^{-3}M$  de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) como eluyente a un flujo constante de 0.5 ml/min, y trabajando a 67°C. Los productos se identificaron por GC-MS en un equipo Agilent 6890N acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N.

# 4

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

### 4.1.- Caracterización de materiales catalíticos

**Caracterización físico-química de los materiales catalíticos:** Todos los materiales utilizados en este trabajo fueron adecuadamente caracterizados por las técnicas disponibles en el ITQ antes y después de la incorporación (por impregnación) de los distintos metales aquí estudiados. Las principales propiedades físicas y texturales de los diferentes óxidos metálicos comerciales y sintetizados en el laboratorio utilizados como soportes se encuentran detallados en la **Tabla 13**. Asimismo, tras el proceso de impregnación de los soportes anteriormente descritos, se ha procedido a su análisis elemental para la determinación del metal efectivamente incorporado a los mismos. Los resultados de esta caracterización, así

como los contenidos en metal nominales de los catalizadores comerciales, se muestran en la **Tabla 14**.

<b>Material</b>	<b>Relación molar M<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> medida</b>	<b>Área específica (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volumen total de poro (cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>
SiO <sub>2</sub>	---	193.0	0.260
TiO <sub>2</sub>	---	(>500)*	(>0.400)*
MgO	---	263.7	0.564
CaO	---	40.8	0.223
CeO <sub>2</sub>	---	44.8	0.218
ZrO <sub>2</sub>	---	99.4	0.208
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	---	169.7	0.322
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HS	---	213.3	0.399
HTc-Mg/Al	2.19	209.2	0.619
HTc-Zn/Al	2.48	26.7	0.199

**Tabla 13 - Composición química (medida mediante ICP) y características texturales (medidas mediante adsorción de N<sub>2</sub>) de los óxidos metálicos preparados y comerciales**  
\*: Especificación del producto comercial

<b>Material</b>	<b>Contenido en metal (%wt)</b>	<b>Material</b>	<b>Contenido en metal (%wt)</b>
1.5%Pd/SiO <sub>2</sub>	1.65	1.5%Ru/SiO <sub>2</sub>	1.31
1.5%Pd/CeO <sub>2</sub>	1.41	1.5%Ru/CeO <sub>2</sub>	1.26
1.5%Pd/ZrO <sub>2</sub>	1.54	1.5%Ru/ZrO <sub>2</sub>	1.32
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	1.43	1.5%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	1.23
3.0%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	2.55	0.75%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	0.69
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HS	1.41	4.0%Pd/CaO	N/A
4.0%Pd/MgO	N/A	4.0%Pd/TiO <sub>2</sub>	N/A
1.5%Pd/HTc-Mg/Al	1.41	1.5%Ru/HTc-Mg/Al	1.15
1.5%Pd/HTc-Zn/Al	1.43	1.5%Ru/HTc-Zn/Al	1.19
5.0%Pd/C	---	5.0%Ru/C	---
5.0%Pt/C	---	5.0%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---

**Tabla 14 - Composición química teórica y real (medida mediante ICP) de los catalizadores metálicos soportados**

### **Caracterización estructural de los soportes derivados de hidrotalcitas:**

Los difractogramas de los materiales tipo hidrotalcita obtenidos antes y después del tratamiento de calcinación de los mismos se encuentran en la **Figura 24**, para el material basado en magnesio, y en la **Figura 25**, para el material basado en zinc. En ambas figuras puede observarse cómo estos materiales alcanzan una estructura

cristalina de tipo hidrotalcita antes del proceso de calcinación, tal y como ha sido descrito en la referencia bibliográfica [96]. Por otra parte, los espectros muestran también que, tras la calcinación, los materiales han perdido su estructura cristalina convirtiéndose en óxidos mixtos amorfos, de acuerdo también a lo esperado [96, 99].

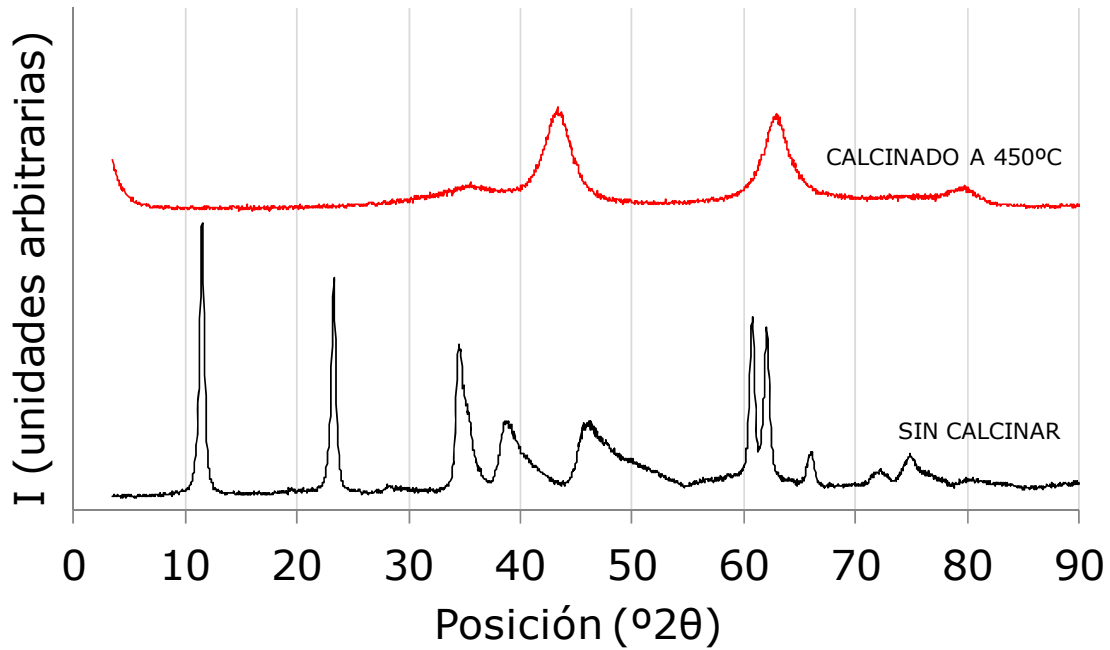


Figura 24 - Espectros de difracción de rayos X de la HT-Mg antes y después de la calcinación

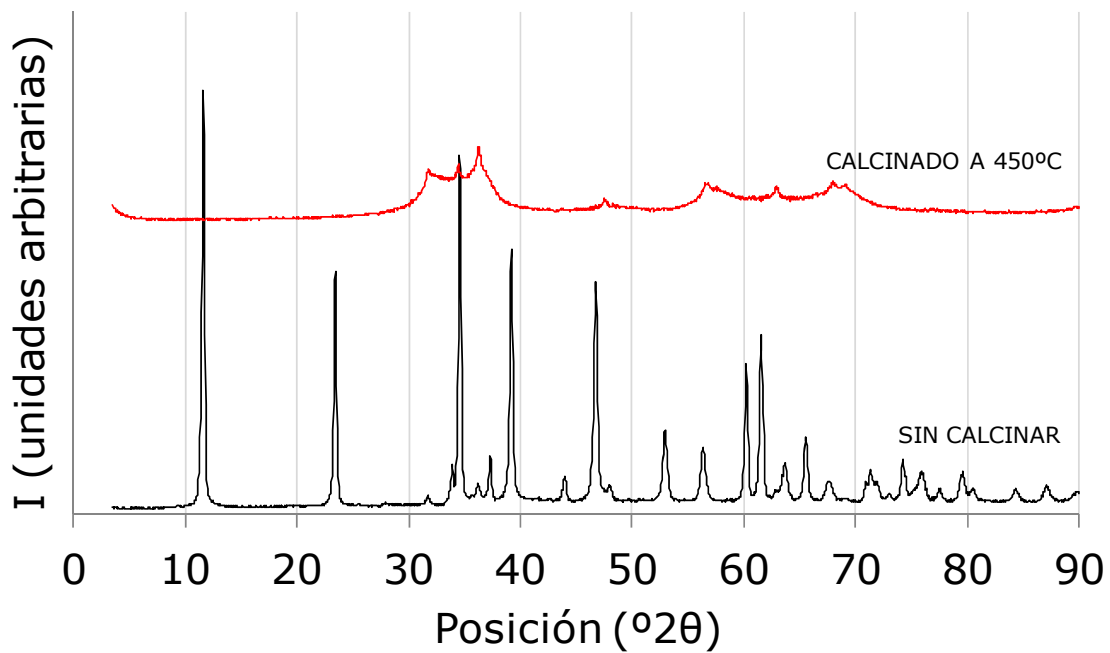
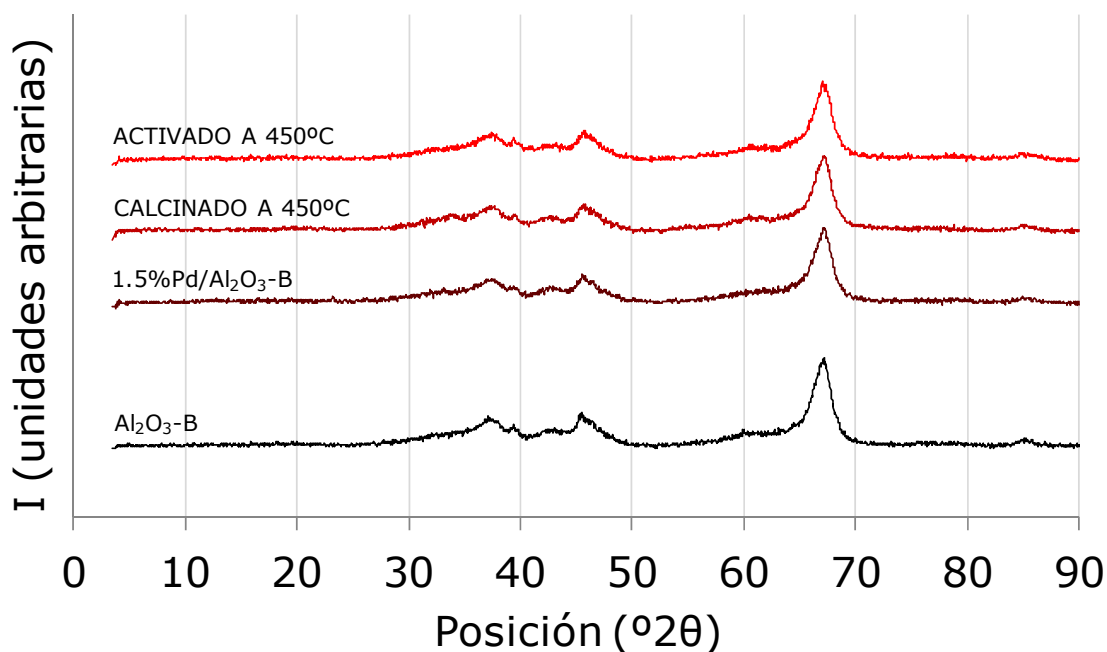


Figura 25 - Espectros de difracción de rayos X de la HT-Zn antes y después de la calcinación

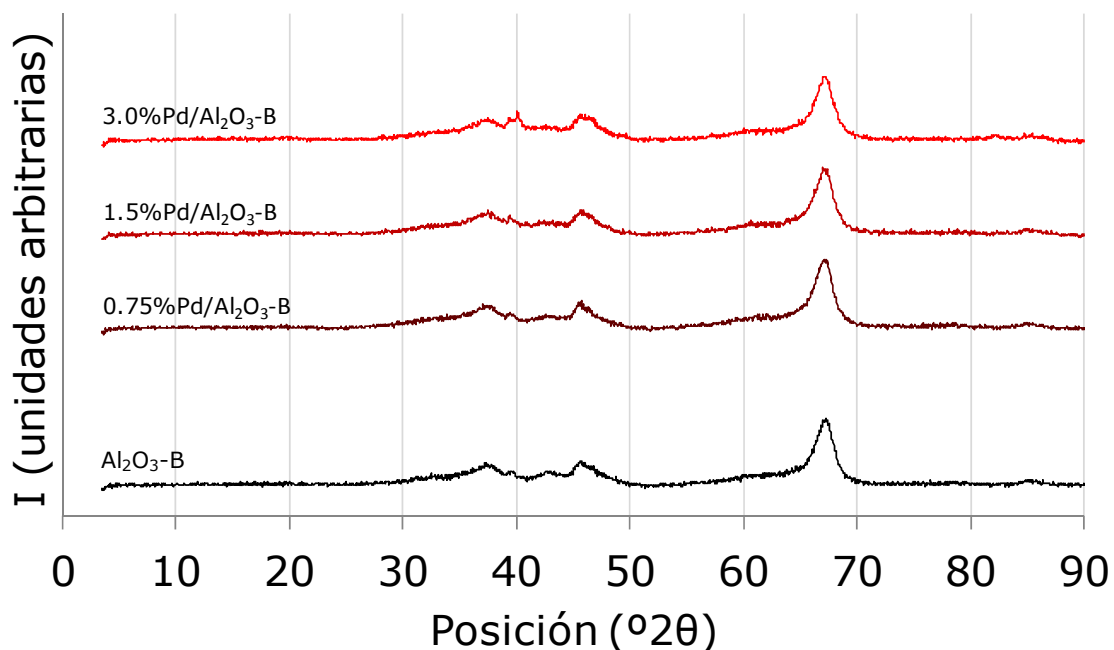


**Caracterización estructural de los materiales catalíticos:** Se estudió la influencia de los diferentes pasos del procedimiento de impregnación y activación sobre la estructura de los catalizadores. A modo de ejemplo, en la **Figura 26** se muestran, de abajo a arriba, los espectros de difracción de rayos X correspondientes a la alúmina básica comercial tal cual recibida, y sometida sucesivamente a los procesos de impregnación y secado, calcinación y activación. Puede verse cómo la estructura original del soporte, una fase de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [100], permanece inalterada a lo largo del tratamiento, y que no aparecen (o al menos no se observan de manera evidente) contribuciones de las especies de paladio. Esto significa que el paladio soportado posee una alta dispersión y/o una baja cristalinidad. En lo sucesivo se mostrarán los espectros de difracción de rayos X de los catalizadores soportados sólo tras la conclusión de todo su proceso de preparación.



**Figura 26 – Espectros de difracción de rayos X del óxido de aluminio básico comercial y del catalizador 1.5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B en las distintas etapas de su preparación**

De la misma forma que se ha visto para el caso con 1.5% de paladio en peso teórico, la impregnación de este soporte con cantidades variables de paladio no afecta de forma apreciable a la estructura presentada por el material según los difractogramas en la **Figura 27**.



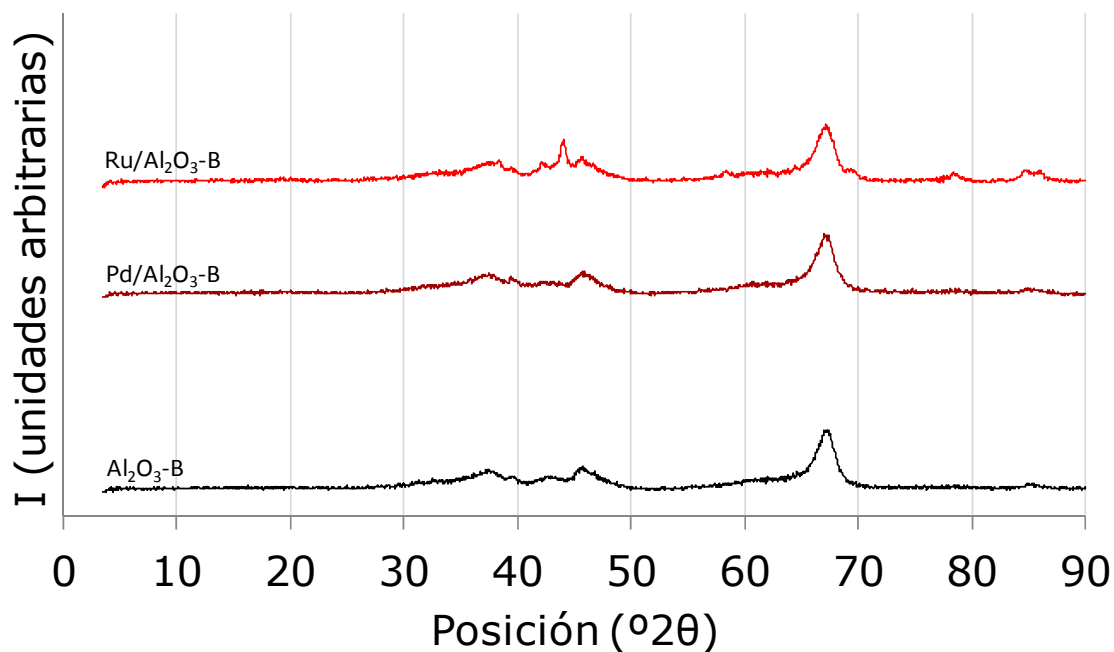
**Figura 27 - Espectros de difracción de rayos X del óxido de aluminio básico, y de los catalizadores con paladio en distintas proporciones obtenidos con este soporte**

Puede efectuarse una comparación entre los espectros pertenecientes a un mismo soporte impregnado sea con paladio o con rutenio, como se hace en la **Figura 28** para la alúmina básica. Se observa que, a diferencia de lo discutido para el paladio, la incorporación de rutenio sí produce una variación apreciable en las señales del espectro de rayos X. Si bien la fase de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se ha visto alterada a lo largo del proceso, aparecen nuevos picos, atribuibles a la formación de agregados cristalinos de rutenio metálico pobremente disperso sobre el material.

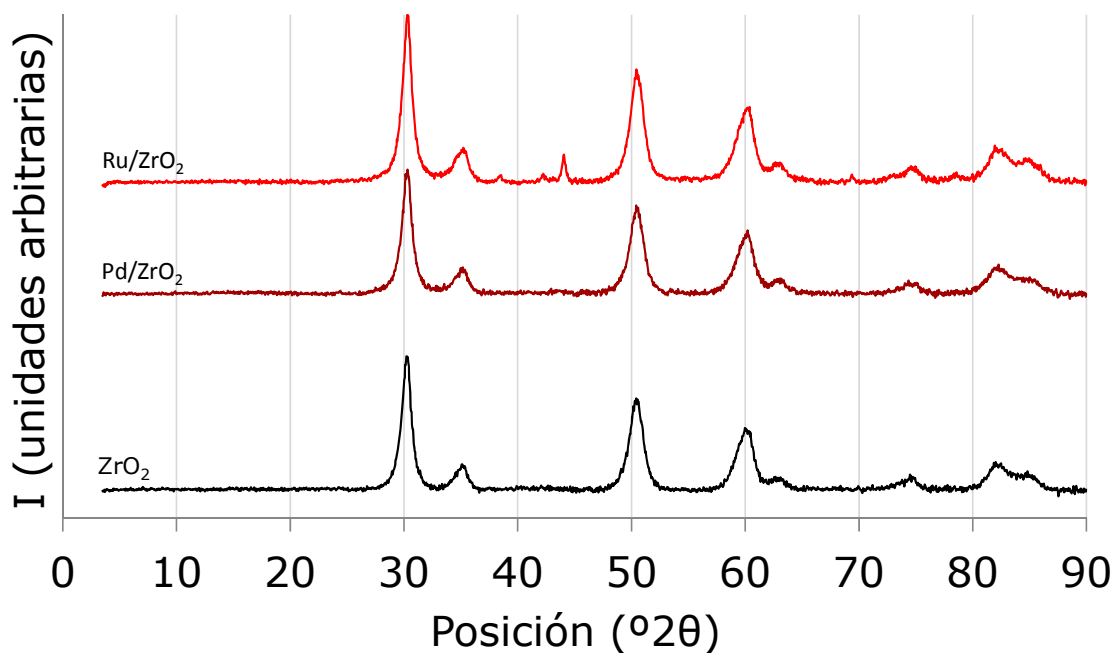
La comparación se realizó de forma análoga para el resto de catalizadores sintetizados en el laboratorio. Para el caso de los materiales basados en óxido de zirconio, los difractogramas mostrados en la **Figura 29** muestran cómo el soporte se corresponde con zirconia de fase tetragonal [101], estructura que permanece sin alteraciones tras el proceso de impregnación. De cualquier modo, si bien el paladio parece bien dispersado sobre el soporte, el rutenio da lugar a señales indicativas de la formación de agregados.

Los espectros correspondientes a los materiales basados óxido de silicio aparecen en la **Figura 30**. Puede observarse como este soporte es amorfo por la

ausencia de picos de difracción en el espectro de rayos X correspondiente. Por otro lado, y como se ha visto en casos anteriores, el paladio parece quedar bien dispersado sobre el soporte, mientras que la presencia de especies cristalinas de rutenio se hace evidente mediante esta técnica.



**Figura 28 - Espectros de difracción de rayos X del óxido de aluminio básico, y de los catalizadores de paladio y rutenio obtenidos con este soporte**



**Figura 29 - Espectros de difracción de rayos X del óxido de zirconio, y de los catalizadores de paladio y rutenio obtenidos con este soporte**



Figura 30 - Espectros de difracción de rayos X del óxido de silicio, y de los catalizadores de paladio y rutenio obtenidos con este soporte

Los espectros de difracción de rayos X del soporte basado en ceria, y de los catalizadores con él preparados, se muestran en la **Figura 31**. Puede identificarse en primer lugar la estructura cristalina del soporte, de fase cúbica centrada en las

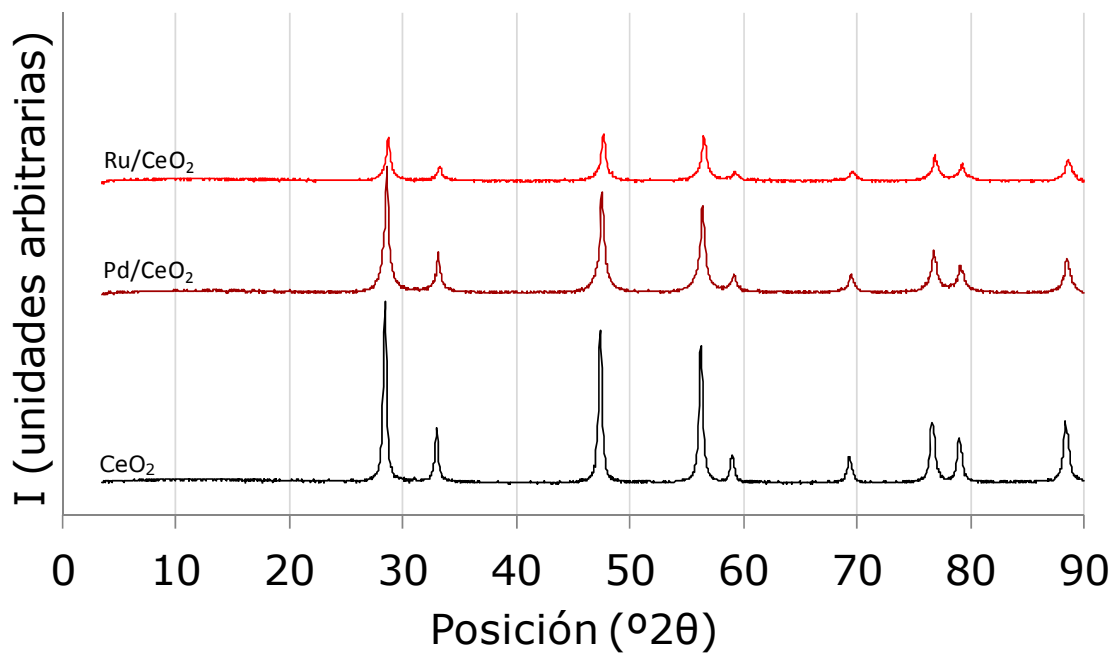
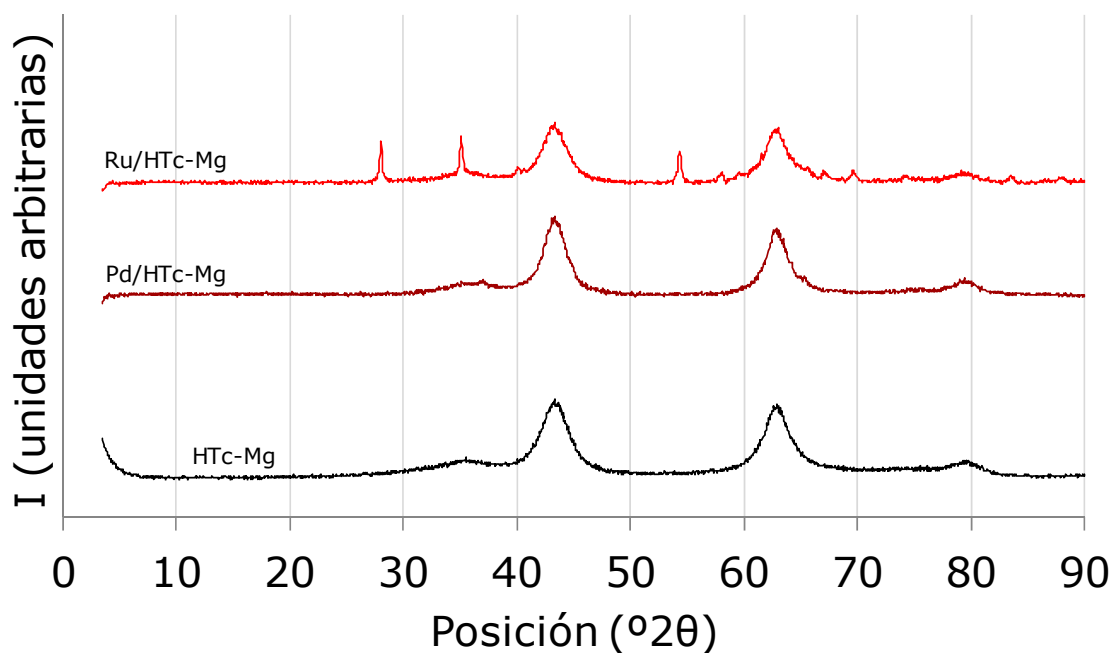
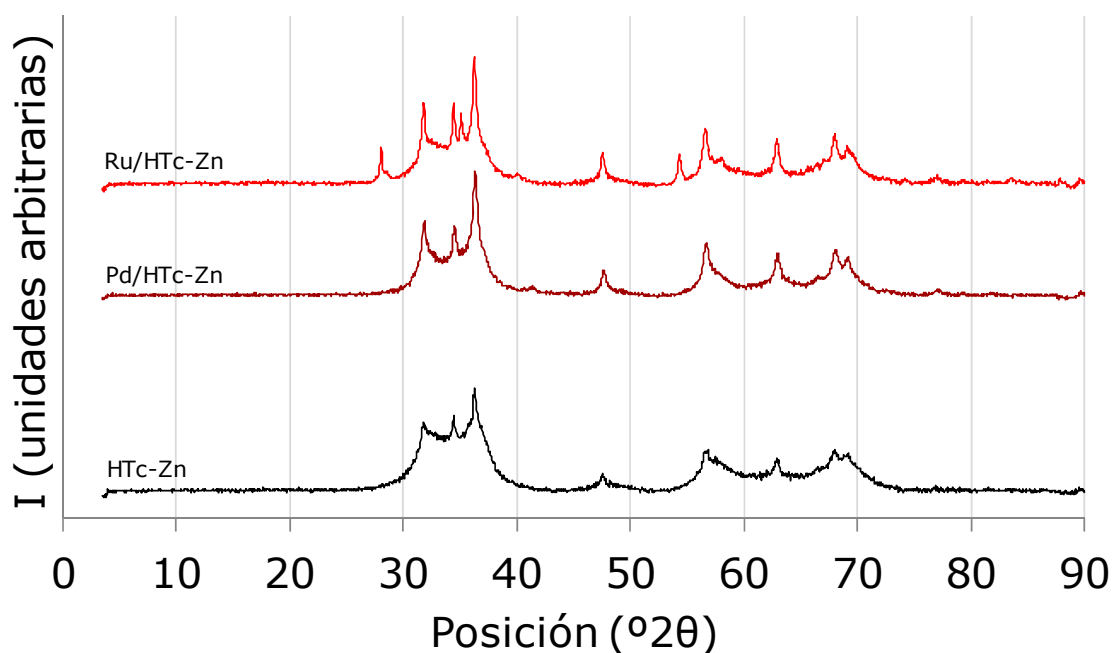


Figura 31 - Espectros de difracción de rayos X del óxido de cerio, y de los catalizadores de paladio y rutenio obtenidos con este soporte

caras [102]. La estructura se mantiene a lo largo del proceso de incorporación de metales, pero la caída de intensidad de los picos sugiere una pérdida de cristalinidad. Es remarcable que ni las especies de paladio ni las de rutenio soportadas originan nuevas señales difractométricas, esto implica una buena dispersión de ambos metales sobre el soporte de óxido de cerio.



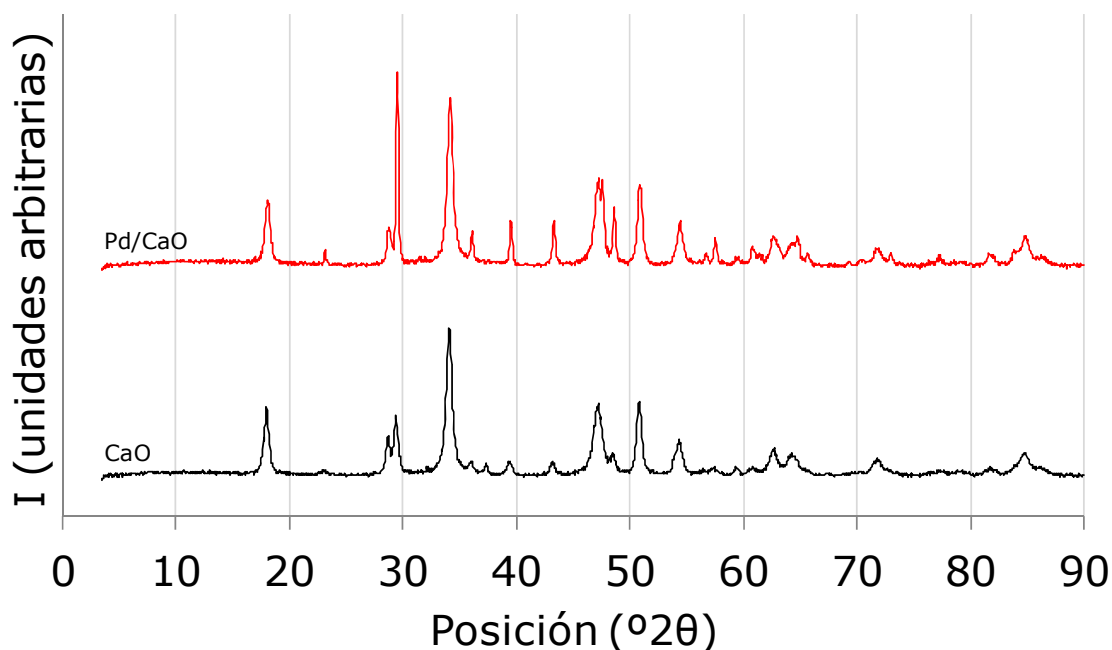
**Figura 32 - Espectros de difracción de rayos X del óxido mixto derivado de hidrotalcita de magnesio/aluminio, y de los catalizadores de paladio y rutenio obtenidos con este soporte**



**Figura 33 - Espectros de difracción de rayos X del óxido mixto derivado de hidrotalcita de zinc/aluminio, y de los catalizadores de paladio y rutenio obtenidos con este soporte**

Los casos de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas basados en magnesio y zinc se encuentran respectivamente en la **Figura 32** y en la **Figura 33**. De manera similar a como se ha comentado para otros óxidos, las estructuras de estos soportes permanecen inalteradas, el paladio soportado queda bien dispersado y no ofrece ninguna señal apreciable, y el rutenio metálico forma partículas capaces de ser detectadas por el difractor.

Además, también se ha verificado que las estructuras del resto de óxidos empleados para la preparación de catalizadores soportados han permanecido inalterados después de la incorporación del metal en los mismos. La **Figura 34** muestra los difractogramas de los materiales basados en óxido de calcio, la **Figura 35** los de óxido de titanio, la **Figura 36** los de óxido de magnesio, y la **Figura 37** los de óxido de aluminio de alta área específica. En todos los casos el paladio ha quedado aparentemente bien dispersado sobre el óxido metálico, como puede deducirse de los espectros de difracción de rayos X antes enumerados.



**Figura 34 - Espectros de difracción de rayos X del óxido de calcio, y del catalizador de paladio obtenido con este soporte**

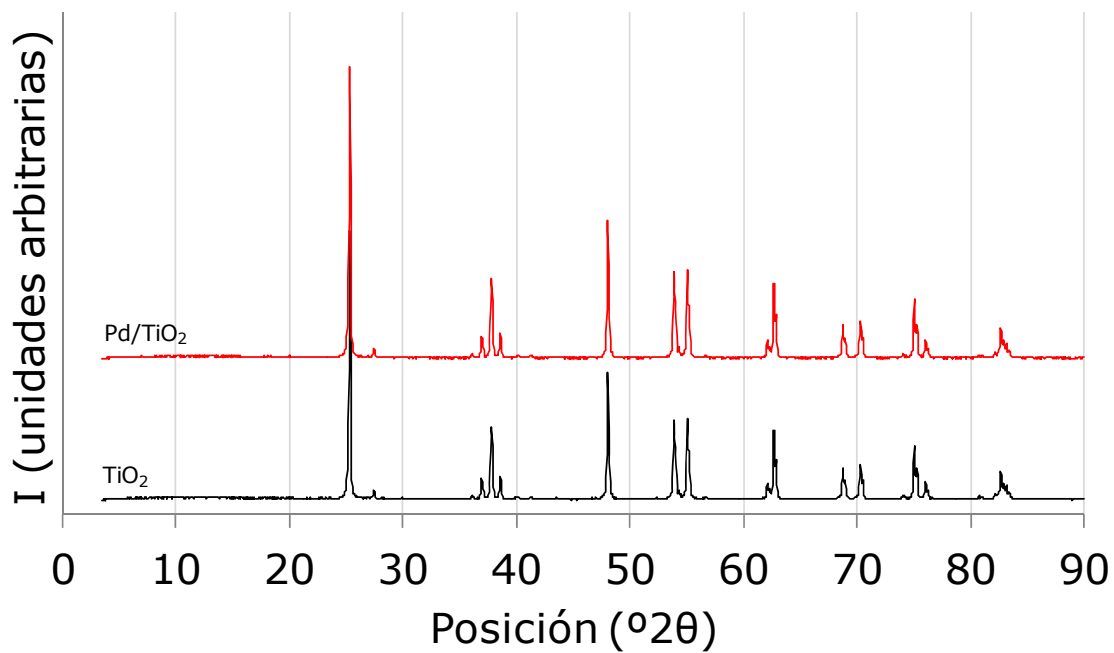


Figura 35 - Espectros de difracción de rayos X del óxido de titanio, y del catalizador de paladio obtenido con este soporte

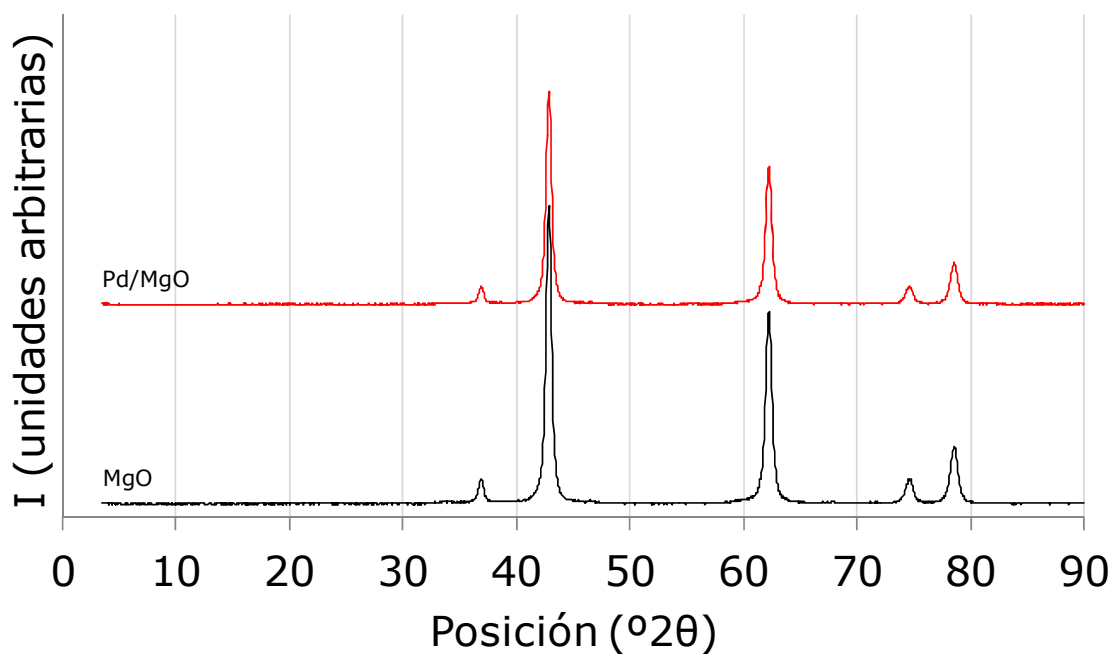
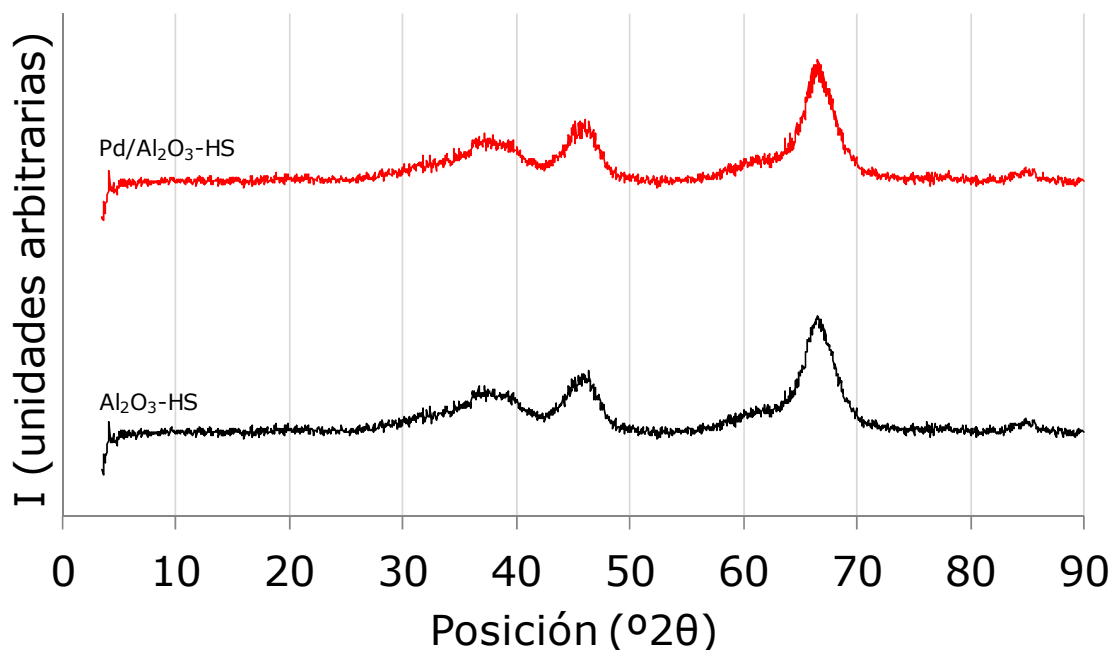


Figura 36 - Espectros de difracción de rayos X del óxido de magnesio, y del catalizador de paladio obtenido con este soporte



**Figura 37 - Espectros de difracción de rayos X del óxido de aluminio de alta área, y del catalizador de paladio obtenido con este soporte**

**Caracterización de las partículas de metal soportado:** Se obtuvieron imágenes mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), con el objetivo de identificar y medir el tamaño de las nanopartículas de metal incorporado en cada catalizador. A modo de ejemplo, se muestran imágenes obtenidas para el catalizador 1.5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B en la **Figura 38**, para el 4%Pd/CaO en la **Figura 39**, y para el 4%Pd/MgO en la **Figura 40**.

En las imágenes puede verificarse la existencia de partículas de paladio, de dimensiones nanométricas, depositadas sobre los diferentes óxidos. El tamaño (promedio), medido por esta técnica microscópica, de dichas partículas en los casos de los catalizadores de paladio sobre alúmina básica, se muestra en la **Tabla 15**.

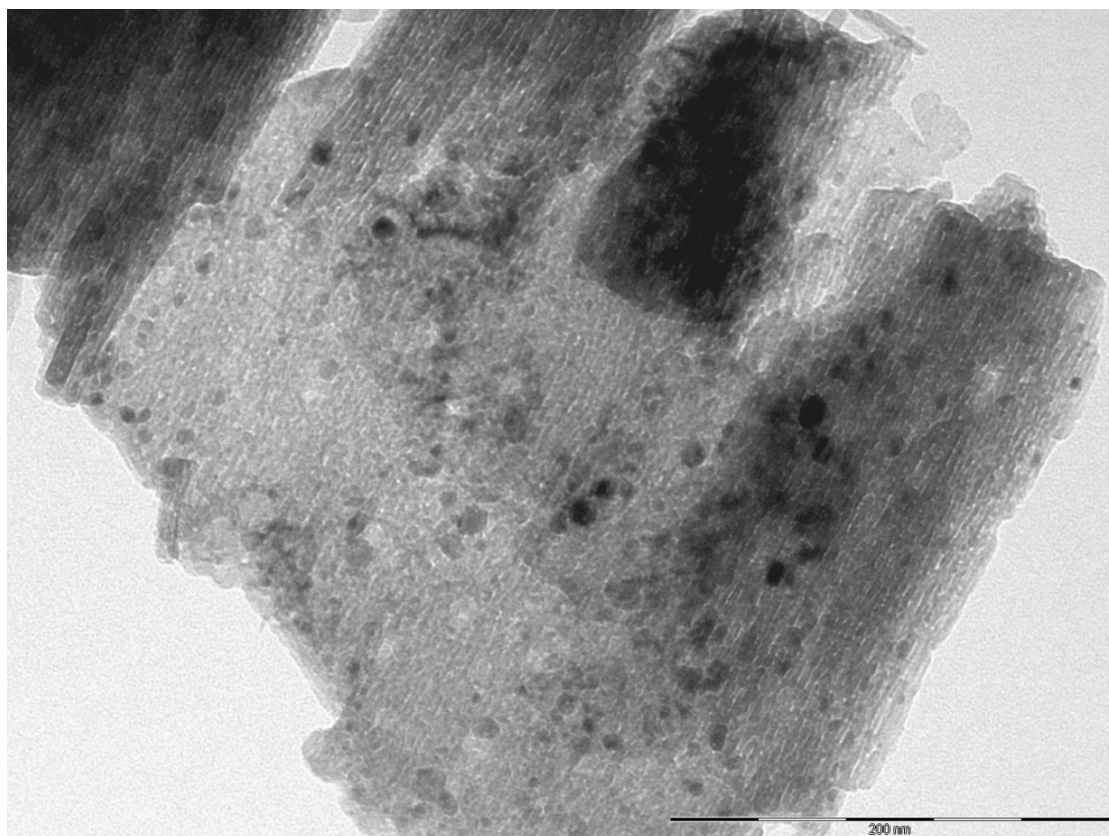
<b>Catalizador</b>	<b>Tamaño de partículas</b>
0.75%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	--
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	5-7nm
3.0%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	7-9nm

**Tabla 15 - Tamaños de las nanopartículas de paladio soportadas en los catalizadores basados en alúmina básica medidos mediante TEM**

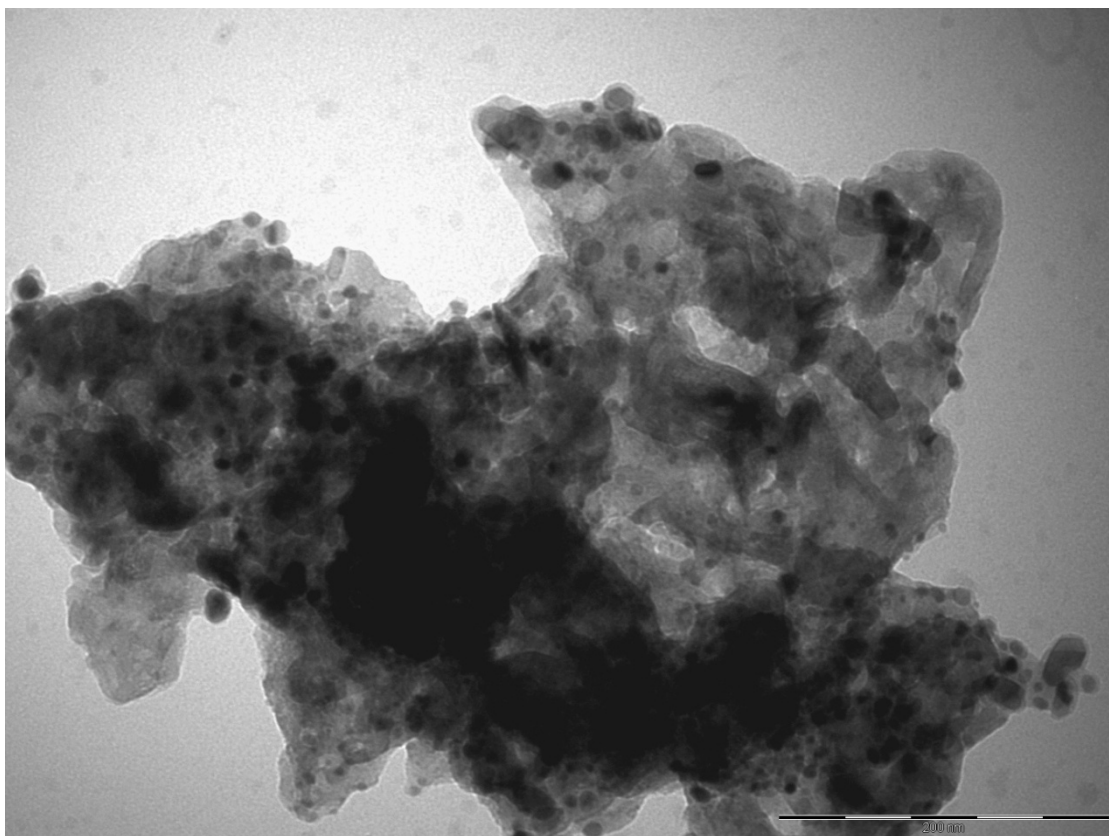


Cabe destacar la aparente presencia de dos distribuciones de partículas de paladio en el catalizador con un 1.5% de contenido teórico en peso de este metal. Si bien la mayoría de partículas caen en el intervalo de los 5-7nm de diámetro, puede observarse en las imágenes microscópicas un número menor de partículas de mayor tamaño, hasta de 14nm en ciertos casos.

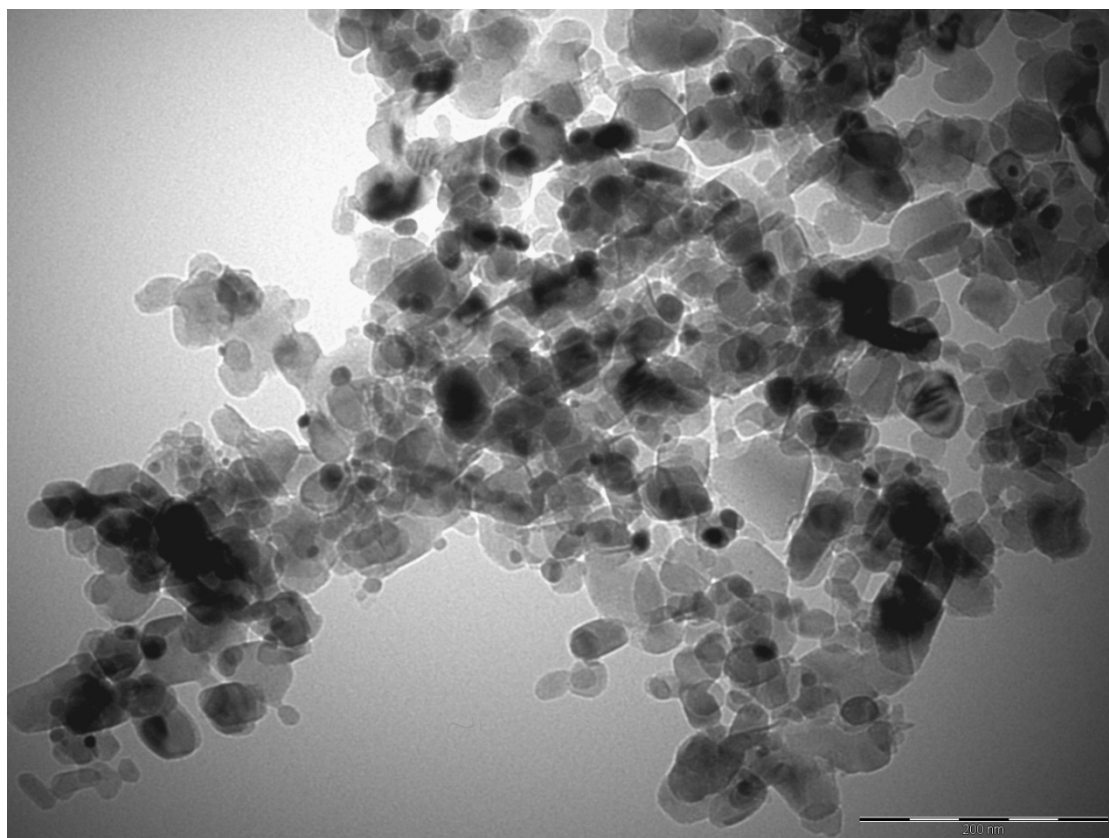
Por otra parte, las imágenes sugieren un crecimiento en el tamaño de las partículas de metal soportado con el aumento del contenido teórico del mismo. Esto implica que la mayor presencia de metal soportado provoca una caída en la dispersión del mismo, debida a su progresiva agregación.



**Figura 38 – Imagen obtenida por TEM a 52000 aumentos del material 1.5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B**



**Figura 39 - Imagen obtenida por TEM a 39000 aumentos del material 4%Pd/CaO**



**Figura 40 - - Imagen obtenida por TEM a 28500 aumentos del material 4%Pd/MgO**

## 4.2.- Resultados de los experimentos catalíticos

**Reducción catalítica de dimetil succinato (DMS):** En primer lugar se intentó la reducción del diéster metílico del ácido succínico. Este compuesto es interesante por ser menos peligroso que el diácido, y ser más fácil de manejar a nivel de laboratorio. La reducción del succinato en forma de diéster debe comprender las etapas de hidrólisis y posterior reducción del diácido libre en cascada.

Se efectuó un screening catalítico con distintos catalizadores de paladio soportados. Entre los catalizadores probados se incluyeron aquellos basados en óxidos mixtos procedentes de hidrotalcitas, siguiendo la hipótesis de que la combinación de sitios ácidos y básicos de estos soportes pueden ser adecuados para las reacciones de hidrólisis. Como puede verse en los resultados catalíticos de la **Tabla 16**, no se consiguió convertir dimetil succinato en las condiciones de trabajo, sea con un catalizador comercial, o con catalizadores basados en óxidos simples o mixtos. Esto puede deberse a una insuficiente fuerza ácido/base de los catalizadores empleados, o de las condiciones de operación (presión y temperatura demasiado suaves).

Catalizador	Conversión		Selectividad			Rendimiento TON	
	DMS (%mol)	SA (%mol)	SAN (%mol)	GBL (%mol)	Otros (%mol)	GBL (%mol)	(mol/mol)
Blanco	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	---
5.0%Pd/C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4.0%Pd/MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5%Pd/HTc-Mg/Al	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5%Pd/HTc-Zn/Al	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

**Tabla 16 - Reacciones de síntesis de GBL desde DMS en micro-reactor de vidrio, con 0.63mmol de DMS, 17mmol de 1,4-dioxano, y 37.5mg de catalizador, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h**

Por lo tanto, para procesos en los que deba efectuarse sucesivamente una hidrólisis y una reducción, deben emplearse catalizadores o condiciones de presión y temperaturas más elevadas, capaces de conseguir el paso de hidrólisis de los grupos éster.

**Reducción catalítica de ácido succínico (SA):** La reducción del SA sólo comprende etapas sucesivas de auto-condensación/reducción se realizó incluyendo catalizadores comerciales basados en metales soportados sobre carbono activado. Los resultados de estos experimentos, junto con los del experimento en blanco, aparecen en la **Tabla 17**.

Catalizador	Conversión	Selectividad			Rendimiento	
	SA (%mol)	SAN (%mol)	GBL (%mol)	Otros (%mol)	GBL (%mol)	TON (mol/mol)
Blanco	26.6	100.0	0.0	0.0	0.0	---
5.0%Pt/C	40.6	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5.0%Pd/C	30.5	70.8	29.1	0.0	8.9	3.2
5.0%Ru/C	32.8	56.8	43.2	0.0	14.2	5.2

**Tabla 17 - Reacciones de síntesis de GBL desde SA en micro-reactor de vidrio, con 0.63mmol de SA, 17mmol de 1,4-dioxano, y 37.5mg de catalizador, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h**

En las condiciones empleadas, la reacción procede en cascada y de manera selectiva mediante auto-condensación del ácido succínico a su anhídrido, y posterior deshidratación reductiva de éste a  $\gamma$ -butirolactona. Puede verse también que el catalizador de platino, si bien es el más activo para la etapa de auto-condensación, no consigue producir GBL en cascada bajo estas condiciones de reacción. Por otro lado, los catalizadores de paladio y rutenio sí dan lugar a la correspondiente lactona.

Los bajos rendimientos y TON obtenidos en estos experimentos hacen pensar que se trabaja en condiciones en las que la actividad es baja, y sólo los catalizadores verdaderamente activos son capaces de rendir producto. En consecuencia, se descartó continuar trabajando con catalizadores de platino, y se realizó el barrido catalítico con catalizadores de rutenio y paladio soportados sobre óxidos metálicos, obteniendo los resultados experimentales de la **Tabla 18**. De estos resultados se deduce que los catalizadores de rutenio soportado sobre óxidos metálicos, si bien son activos y selectivos para la auto-condensación del SA, no consiguen llevar a cabo la síntesis de GBL en cascada en las condiciones operativas estudiadas. Por otra parte, los catalizadores de paladio soportados sobre alúmina,

zirconia o sílice sí produjeron selectivamente GBL en cascada desde ácido succínico. En particular, el catalizador de paladio sobre alúmina básica fue el más activo para este proceso, con una conversión del 53.2%, y una selectividad a GBL del 19.0% en el tiempo de reacción. La evolución de las distintas especies presentes en la mezcla reactiva para este experimento se muestra en la **Figura 41**. Es importante remarcar que en estas condiciones de reacción la transformación del SA al anhídrido resulta incompleta, y la concentración del anhídrido parece alcanzar una concentración máxima que se estabiliza. De cualquier modo, la producción de GBL en cascada continúa, actuando como fuerza impulsora para la transformación del ácido. Cabría estudiar el comportamiento de esta reacción a tiempos más largos (o mayores temperaturas) para dilucidar si la generación de GBL puede ser aumentada o se estabiliza con el tiempo.

Catalizador	Conversión	Selectividad			Rendimiento	
	SA (%mol)	SAN (%mol)	GBL (%mol)	Otros (%mol)	GBL (%mol)	TON (mol/mol)
5.0%Pd/C	30.5	70.8	29.1	0.0	8.9	3.2
1.5%Pd/SiO <sub>2</sub>	43.9	88.8	11.2	0.0	4.9	5.6
1.5%Pd/CeO <sub>2</sub>	31.8	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5%Pd/ZrO <sub>2</sub>	30.1	75.0	25.0	0.0	7.5	8.4
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	53.2	81.0	19.0	0.0	10.1	12.2
4.0%Pd/CaO	18.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4.0%Pd/TiO <sub>2</sub>	38.8	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4.0%Pd/MgO	26.1	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5%Pd/HTc-Mg/Al	35.3	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5%Pd/HTc-Zn/Al	24.4	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5.0%Ru/C	32.8	56.8	43.2	0.0	14.2	5.2
1.5%Ru/SiO <sub>2</sub>	34.5	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5%Ru/CeO <sub>2</sub>	43.8	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5%Ru/ZrO <sub>2</sub>	49.9	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	34.7	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5%Ru/HTc-Mg/Al	32.9	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5%Ru/HTc-Zn/Al	13.5	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0

**Tabla 18 - Reacciones de síntesis de GBL desde SA en micro-reactor de vidrio, con 0.63mmol de SA, 17mmol de 1,4-dioxano, y 37.5mg de catalizador, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h**

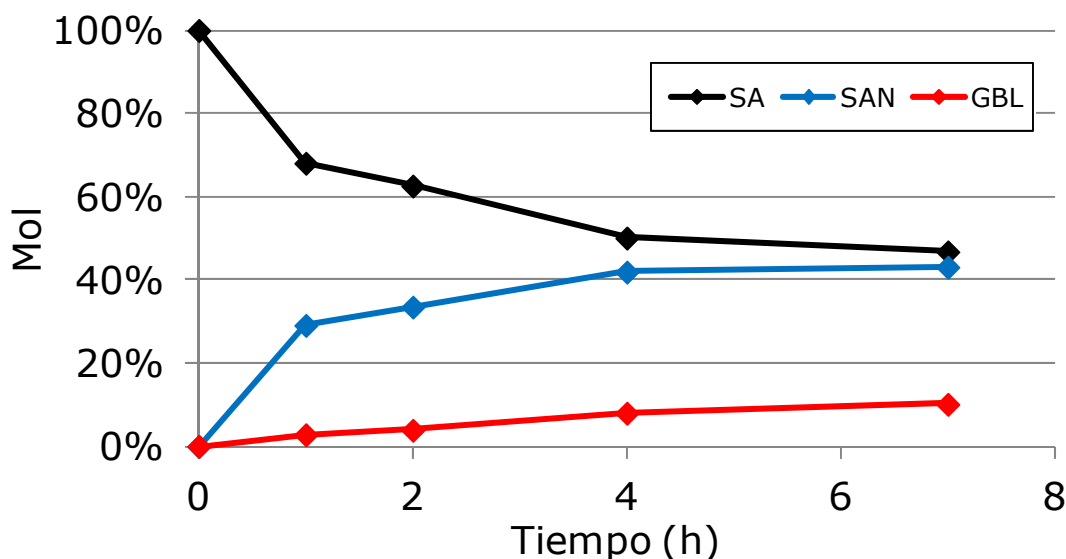


Figura 41 - Síntesis de GBL desde SA en micro-reactor de vidrio, con 0.63mmol de SA, 17mmol de 1,4-dioxano, y 37.5mg de 1.5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar

A continuación se llevó a cabo un estudio más profundo de los catalizadores de paladio soportado sobre alúmina. En las mismas condiciones operativas, se probaron adicionalmente el catalizador comercial con 5% de metal en peso, el soporte de alúmina de alta área, y el efecto del empleo de un precursor diferente de paladio con el soporte de óxido de aluminio básico. Los resultados obtenidos aparecen en la **Tabla 19**.

Catalizador	Conversión	Selectividad			Rendimiento	TON (mol/mol)
	SA (%mol)	SAN (%mol)	GBL (%mol)	Otros (%mol)	GBL (%mol)	
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	53.2	81.0	19.0	0.0	10.1	12.2
1.5%Pd*/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	44.1	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5.0%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HS	33.8	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabla 19 - Reacciones de síntesis de GBL desde SA en micro-reactor de vidrio, con 0.63mmol de SA, 17mmol de 1,4-dioxano, y 37.5mg de catalizador, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h  
\*: Precursor Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O en lugar de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Esta serie de resultados muestra cómo los nuevos catalizadores de paladio sobre alúmina sintetizados en el laboratorio son activos y selectivos para la autocondensación del diácido de partida, pero no forman lactona en cascada a partir del

anhídrido producido. Por otra parte, el material catalítico comercial no mejora los resultados obtenidos para la reacción en blanco, en estas condiciones operativas.

Teniendo en cuenta que los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B, se procedió a estudiar la influencia del contenido de paladio sobre el catalizador de óxido de aluminio básico, con los resultados de la **Tabla 20**.

Catalizador	Conversión	Selectividad			Rendimiento	
	SA (%mol)	SAN (%mol)	GBL (%mol)	Otros (%mol)	GBL (%mol)	TON (mol/mol)
0.75%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	74.1	82.5	17.5	0.0	13.0	30.9
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	53.2	81.0	19.0	0.0	10.1	12.2
3.0%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	53.5	69.8	30.2	0.0	16.2	11.0

**Tabla 20 - Reacciones de síntesis de GBL desde SA en micro-reactor de vidrio, con 0.63mmol de SA, 17mmol de 1,4-dioxano, y 37.5mg de catalizador, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h**

Los resultados confirman que el catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B es activo y selectivo para la reacción consecutiva deseada. En concreto, éstos sugieren que la auto-condensación del ácido succínico se favorece con la presencia de sitios metálicos muy dispersos y homogéneos, lo cual redundaría en una mayor actividad catalítica, mientras que la selectividad a la lactona aumenta con la concentración de fase metálica en el catalizador. La evolución de la composición de la mezcla reactiva para el experimento con el catalizador 3.0%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B aparece en la **Figura 42**. En ella puede verse que la auto-condensación del SA es inicialmente más lenta que en el caso del catalizador de 1.5%Pd (En la **Figura 41**), la concentración de SAN se estabiliza a tiempos intermedios, mientras que la producción de GBL aumenta progresivamente en presencia de dicho anhídrido.

Resulta interesante la comparación de las selectividades en función de las conversiones obtenidas para los productos SAN y GBL en estas reacciones al utilizar catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B con distintos contenidos de Pd. Dicho análisis se muestra en la **Figura 43** para el caso del catalizador con 0.75%Pd, en la **Figura 44** para el catalizador con 1.5%Pd, y en la **Figura 45** para el catalizador con 3%Pd en peso teórico. En los tres casos las selectividades a GBL son crecientes con la conversión

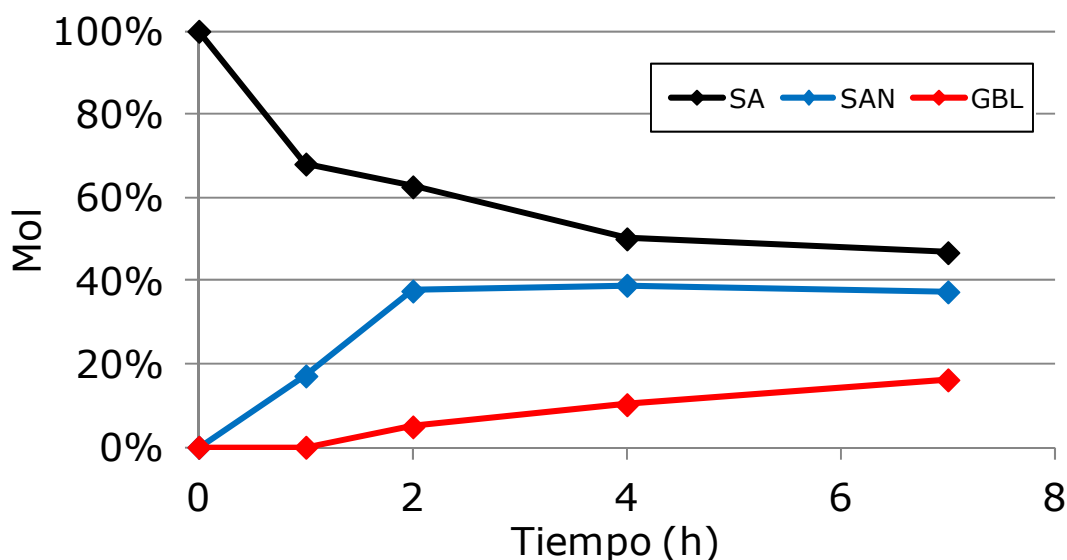


Figura 42 - Síntesis de GBL desde SA en micro-reactor de vidrio, con 0.63mmol de SA, 17mmol de 1,4-dioxano, y 37.5mg de 3.0%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar

de SA, sin observarse máximos en los rangos estudiados. Este resultado sugiere que no se ha alcanzado la optimización de la síntesis en cascada de GBL bajo estas condiciones operativas, y que la reacción podría continuar en tiempos más prolongados (o a mayores temperaturas), lo cual puede ser objeto de estudio en el futuro.

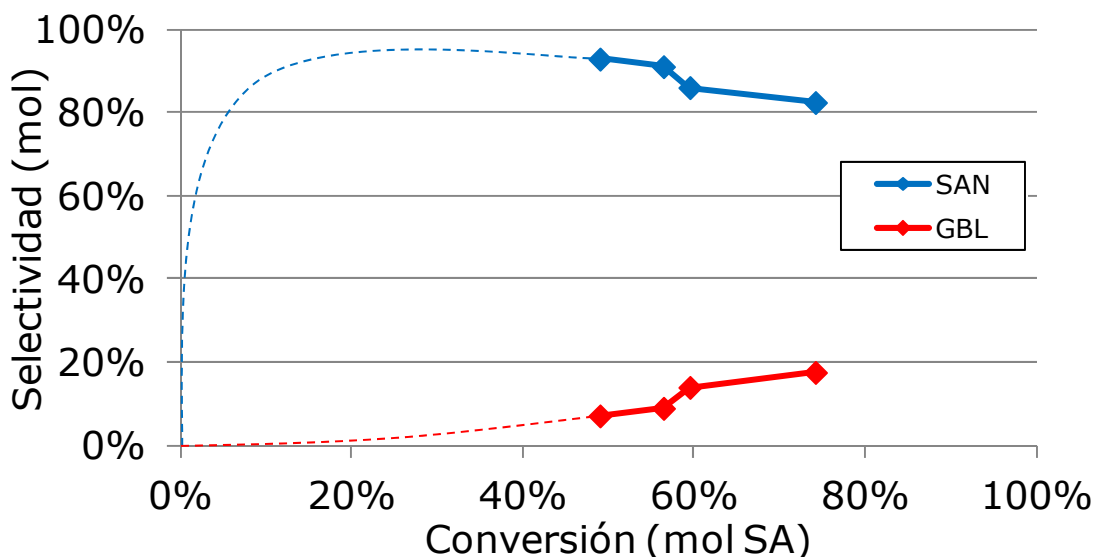


Figura 43 - Selectividades a productos en función de la conversión de ácido succínico para la reacción de síntesis de GBL desde SA en micro-reactor de vidrio, con 0.63mmol de SA, 17mmol de 1,4-dioxano, y 37.5mg de 0.75%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h



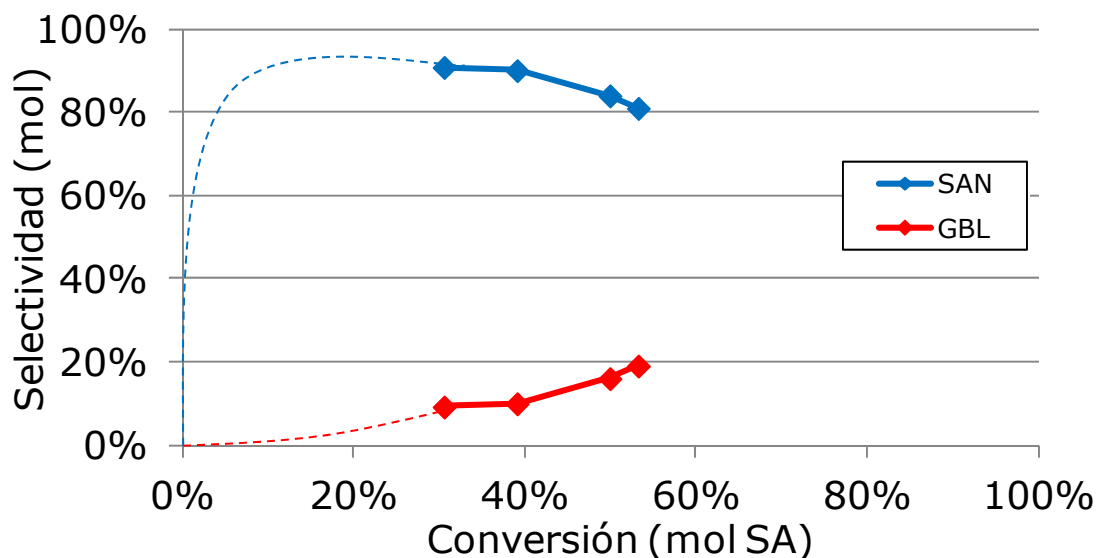


Figura 44 – Selectividades a productos en función de la conversión de ácido succínico para la reacción de síntesis de GBL desde SA en micro-reactor de vidrio, con 0.63mmol de SA, 17mmol de 1,4-dioxano, y 37.5mg de 1.5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h

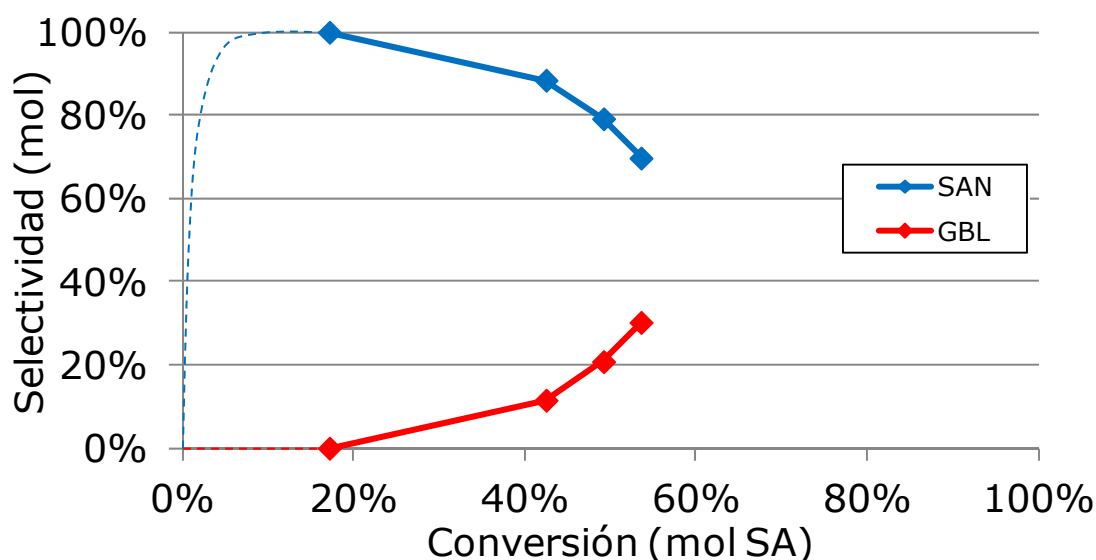
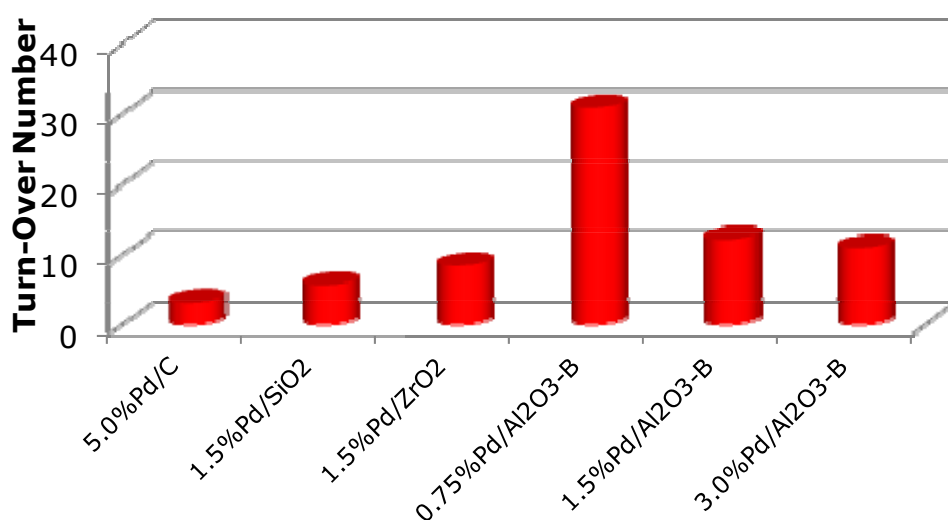


Figura 45 – Selectividades a productos en función de la conversión de ácido succínico para la reacción de síntesis de GBL desde SA en micro-reactor de vidrio, con 0.63mmol de SA, 17mmol de 1,4-dioxano, y 37.5mg de 3.0%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h

Es importante remarcar, que el SAN producido en las primeras horas de reacción se transforma (como era de esperar), en la correspondiente lactona. Así, y tal y como puede observarse principalmente en la **Figura 43** y en la **Figura 44**, el compuesto SAN es un producto primario de reacción e inestable en el tiempo, mientras que la GBL es un producto secundario y estable. En este sentido, se corrobora que en las suaves condiciones de reacción utilizadas (bajas presiones de

H<sub>2</sub> y temperaturas <200°C), la GBL no sufre reducciones posteriores para dar, por ejemplo, el correspondiente 1,4-butanodiol.

Cabe destacar que el catalizador de menor contenido en paladio (con el 0.75% en peso nominal de metal, 0.69% en peso medido por ICP), al dar un rendimiento a GBL de un orden de magnitud análogo al de los catalizadores con más metal, supera al resto en términos de TON ("Turn-Over Number"), como se muestra en la **Figura 46**.



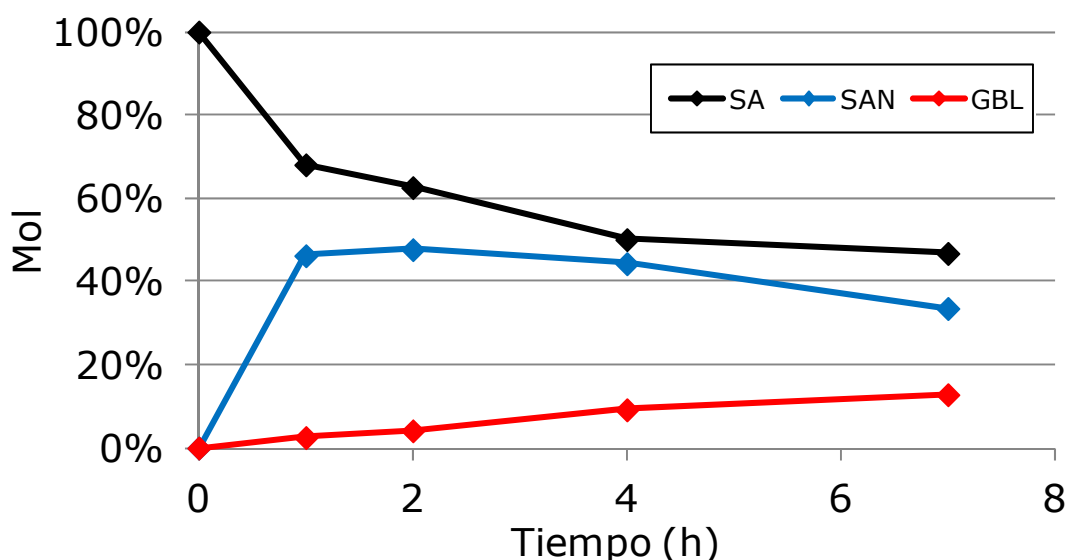
**Figura 46** – TON en la síntesis de GBL desde SA en micro-reactor de vidrio, con 0.63mmol de SA, 17mmol de 1,4-dioxano, y 37.5mg de catalizador, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h

Los tres catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B antes evaluados se probaron también en similares condiciones de reacción, pero aumentando la temperatura hasta los 220°C, con los resultados que se muestran en la **Tabla 21**.

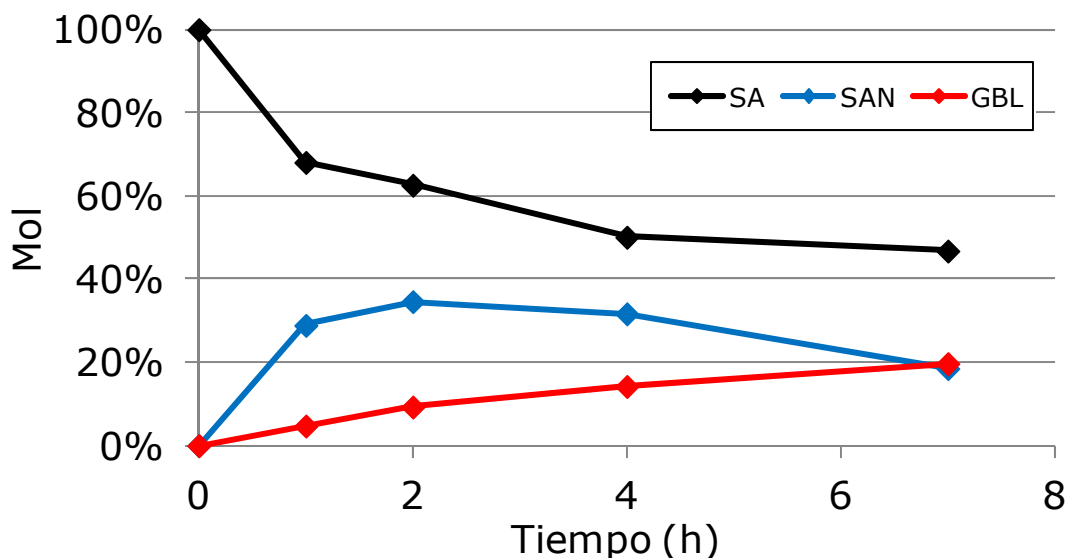
Catalizador	Conversión		Selectividad			Rendimiento	
	SA (%mol)	SAN (%mol)	GBL (%mol)	Otros (%mol)	GBL (%mol)	TON (mol/mol)	
0.75%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	46.3	72.4	27.6	0.0	12.8	34.0	
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	50.6	56.7	43.3	0.0	21.9	26.0	
3.0%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	38.2	48.4	51.6	0.0	19.7	13.8	

**Tabla 21** - Reacciones de síntesis de GBL desde SA en micro-reactor de vidrio, con 0.63mmol de SA, 17mmol de 1,4-dioxano, y 37.5mg de catalizador, a T=220°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h

Como puede observarse, las conversiones alcanzadas han resultado menores en todos los casos a las obtenidas a la temperatura de 185°C (**Tabla 20**), oscilando entre el 38% y el 50%. Por otro lado, las selectividades a GBL han aumentado hasta el 51.6% observado en el caso del catalizador con el 3.0% teórico de Pd. La evolución de las mezclas reactivas para los experimentos con los catalizadores del 0.75% y 3.0%Pd aparecen en la **Figura 47** y en la **Figura 48**, respectivamente. Los resultados sugieren que, si bien la velocidad de síntesis de GBL a partir del SAN aumenta con la temperatura, el SAN se encuentra en un equilibrio con el SA, y el valor al que se estabiliza la concentración del anhídrido es posiblemente menor a una temperatura mayor. Este efecto tiene impacto sobre la conversión del ácido succínico observada, sobre todo en el catalizador con un menor contenido en paladio, cuya actividad catalítica parece ser mayor para la reacción de autocondensación del SA para formar el anhídrido. En el caso del catalizador con el mayor contenido (3.0% en peso teórico) de paladio, la mayor actividad catalítica para la deshidratación reductiva del SAN provoca una caída en la concentración de esta especie a tiempos de reacción más largos.



**Figura 47 - Síntesis de GBL desde SA en micro-reactor de vidrio, con 0.63mmol de SA, 17mmol de 1,4-dioxano, y 37.5mg de 0.75%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B, a T=220°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar**



**Figura 48 - Síntesis de GBL desde SA en micro-reactor de vidrio, con 0.63mmol de SA, 17mmol de 1,4-dioxano, y 37.5mg de 3.0%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B, a T=220°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar**

Los efectos contrapuestos observados, de disminución en la velocidad de auto-condensación de SA y aumento en la velocidad de la deshidratación reductiva de SAN, sugieren un estudio más detallado de la influencia de la temperatura en este proceso de síntesis consecutiva de GBL a partir de ácido succínico.

**Reducción catalítica de anhídrido succínico (SAN):** De la misma manera que en el caso del ácido succínico, se estudió la transformación directa de SAN a GBL sin catalizador y sobre catalizadores metálicos comerciales soportados sobre carbón activado. Los resultados de estos experimentos preliminares se muestran en la **Tabla 22**.

Catalizador	Conversión		Selectividad		Rendimiento	
	SAN (%mol)	GBL (%mol)	GBL (%mol)	Otros (%mol)	GBL (%mol)	TON (mol/mol)
Blanco	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	---
5.0%Pt/C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5.0%Pd/C	51.2	100.0	0.0	0.0	51.2	21.4
5.0%Ru/C	31.2	100.0	0.0	0.0	31.2	12.0

**Tabla 22 - Reacciones de síntesis de GBL desde SAN en micro-reactor de vidrio, con 1mmol de SAN, 17mmol de 1,4-dioxano, y 50mg de catalizador, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h**

Los resultados apuntan en la dirección de lo antes observado para los distintos metales estudiados: el catalizador de platino no es activo para la síntesis

de GBL en condiciones suaves de reacción empleadas, mientras que los catalizadores de paladio y rutenio sí consiguen llevarla a cabo selectivamente. Es posible que el catalizador de platino requiera de condiciones más elevadas de presión y temperatura.

Tras descartar el trabajo con catalizadores de platino, se efectuó un barrido catalítico con los catalizadores de rutenio y paladio sobre óxidos metálicos preparados en este estudio, en analogía a lo tratado en el caso de la reacción "one-pot" a partir de SAN. Los resultados de este rápido screening figuran en la **Tabla 23**.

Catalizador	Conversión	Selectividad		Rendimiento	
	SAN (%mol)	GBL (%mol)	Otros (%mol)	GBL (%mol)	TON (mol/mol)
5.0%Pd/C	51.2	100.0	0.0	51.2	21.4
1.5%Pd/SiO <sub>2</sub>	14.4	100.0	0.0	14.4	17.3
1.5%Pd/CeO <sub>2</sub>	12.4	100.0	0.0	12.4	19.1
1.5%Pd/ZrO <sub>2</sub>	16.5	100.0	0.0	16.5	22.4
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	19.5	100.0	0.0	19.5	28.5
1.5%Pd/HTc-Mg/Al	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5%Pd/HTc-Zn/Al	2.7	100.0	0.0	2.7	4.0
5.0%Ru/C	31.2	100.0	0.0	31.2	12.0
1.5%Ru/SiO <sub>2</sub>	4.7	100.0	0.0	4.7	7.5
1.5%Ru/CeO <sub>2</sub>	2.6	100.0	0.0	2.6	4.1
1.5%Ru/ZrO <sub>2</sub>	6.9	100.0	0.0	6.9	10.2
1.5%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	4.7	100.0	0.0	4.7	7.7
1.5%Ru/HTc-Mg/Al	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.5%Ru/HTc-Zn/Al	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

**Tabla 23 - Reacciones de síntesis de GBL desde SAN en micro-reactor de vidrio, con 1mmol de SAN, 17mmol de 1,4-dioxano, y 50mg de catalizador, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h**

Como se desprende de esta serie de resultados experimentales, los catalizadores metálicos soportados sobre óxidos derivados de hidrotalcitas no son adecuados para la síntesis de  $\gamma$ -butirolactona bajo las condiciones estudiadas. Por otra parte, se ve cómo los catalizadores de paladio sobre óxidos simples son activos y selectivos a GBL en estas condiciones, y en todos los casos dan un rendimiento mayor al de sus análogos de rutenio. Estos últimos producen selectivamente la

lactona en pequeñas cantidades, a pesar de no haberla producido en los experimentos catalíticos en "one-pot" utilizando SA como reactivo de partida.

El mejor catalizador para este proceso y en estas condiciones operativas, resulta ser el paladio soportado sobre alúmina. Del mismo modo que se hizo en los experimentos con SA como reactivo de partida, se probaron las prestaciones catalíticas del catalizador comercial con 5% de metal en peso, el catalizador de paladio sobre alúmina de alta área, y el precursor de paladio alternativo sobre el soporte de alúmina básica. Se obtuvieron los resultados experimentales mostrados en la **Tabla 24**.

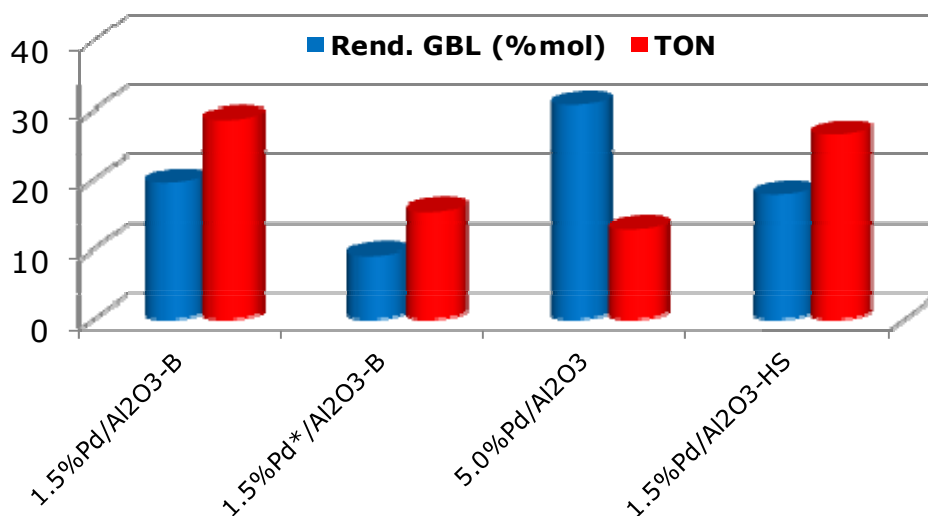
Catalizador	Conversión	Selectividad		Rendimiento	
	SAN (%mol)	GBL (%mol)	Otros (%mol)	GBL (%mol)	TON (mol/mol)
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	19.5	100.0	0.0	19.5	28.5
1.5%Pd*/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	9.0	100.0	0.0	9.0	15.3
5.0%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.6	100.0	0.0	30.6	12.8
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HS	17.7	100.0	0.0	17.7	26.4

**Tabla 24 - Reacciones de síntesis de GBL desde SAN en micro-reactor de vidrio, con 1mmol de SAN, 17mmol de 1,4-dioxano, y 50mg de catalizador, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h**  
\*: Precursor Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O en lugar de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Si bien las prestaciones de los catalizadores de paladio sobre alúmina alternativos eran pobres para la síntesis de lactona a partir del ácido succínico, trabajando con anhídrido como compuesto de partida, en ausencia del diácido, todos los catalizadores probados producen selectivamente GBL. Sin embargo, se observa claramente que al utilizar el nuevo precursor de Pd, el catalizador obtenido fue mucho menos activo que su análogo preparado con la fuente de Pd estándar.

El catalizador que presenta mayor conversión de SAN para esta etapa resulta ser el paladio sobre alúmina comercial. No obstante, este catalizador posee el TON más bajo por su alto contenido en metal, como se muestra en la **Figura 49**, y cabe subrayar que ha resultado ineficaz en el proceso en cascada utilizando SA como reactivo de partida. Este hecho demuestra que, para realizar efectivamente el proceso completo de deshidratación de SA a SAN y su posterior reducción a GBL,

son tan necesarios los sitios activos de tipo ácido/base para producir el anhídrido como los sitios metálicos redox para obtener el producto GBL final.



**Figura 49** – Rendimientos y TON en la síntesis de GBL desde SAN en micro-reactor de vidrio, con 1mmol de SAN, 17mmol de 1,4-dioxano, y 50mg de catalizador, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h. \*: Precursor Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O en lugar de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

A continuación se probó el catalizador de mejores prestaciones, paladio sobre alúmina, con muestras con distintos contenidos en metal soportado. Como se muestra en la **Tabla 25**, los tres materiales probados convierten selectivamente SAN en GBL, produciendo rendimientos que aumentan de manera prácticamente proporcional con el contenido metálico (hasta el 42% para un 3% teórico, 2.55% en peso medido por ICP) y TON (“Turn-Over Number”) entre 28.5 y 35.7.

Catalizador	Conversión	Selectividad		Rendimiento	
	SAN (%mol)	GBL (%mol)	Otros (%mol)	GBL (%mol)	TON (mol/mol)
0.75%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	11.6	100.0	0.0	11.6	34.2
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	19.5	100.0	0.0	19.5	28.5
3.0%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	42.0	100.0	0.0	42.0	35.7

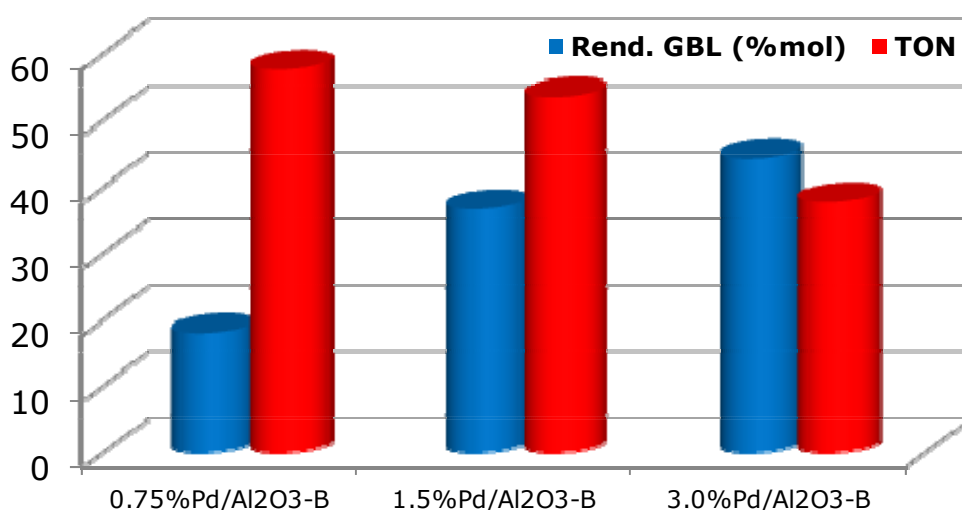
**Tabla 25** - Reacciones de síntesis de GBL desde SAN en micro-reactor de vidrio, con 1mmol de SAN, 17mmol de 1,4-dioxano, y 50mg de catalizador, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h

Con el objetivo de evaluar la influencia de las condiciones operativas sobre la actividad catalítica de estos materiales, los mismos fueron probados aumentando la presión de hidrógeno o la temperatura del sistema, dejando fijo el resto de condiciones operativas. En primer lugar se consiguieron los resultados de la **Tabla**

**26**, donde la temperatura de reacción fue aumentada de 185 a 220°C. De dichos resultados se deduce que la reacción se ve favorecida por el incremento de la temperatura cuando se utilizan los catalizadores de menor contenido teórico de metal (0.75% y 1.5%, respectivamente), aunque el efecto no es tan acusado en el caso del catalizador con un contenido del 3.0% en peso teórico. Los rendimientos y TON ("Turn-Over Number") obtenidos se ilustran en la **Figura 50**.

Catalizador	Conversión	Selectividad		Rendimiento	
	SAN (%mol)	GBL (%mol)	Otros (%mol)	GBL (%mol)	TON (mol/mol)
0.75%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	18.0	100.0	0.0	18.0	57.6
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	36.7	100.0	0.0	36.7	53.5
3.0%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	44.3	100.0	0.0	44.3	37.8

**Tabla 26 - Reacciones de síntesis de GBL desde SAN en micro-reactor de vidrio, con 1mmol de SAN, 17mmol de 1,4-dioxano, y 50mg de catalizador, a T=220°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h**



**Figura 50 – Rendimientos y TON en la síntesis de GBL desde SAN en micro-reactor de vidrio, con 1mmol de SAN, 17mmol de 1,4-dioxano, y 50mg de catalizador, a T=220°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h.**

Por otra parte, se realizaron experimentos con los tres catalizadores llevando la presión de hidrógeno hasta 48bar, en vez de 25bar, para lo cual se emplearon los reactores tipo autoclave. El resto de condiciones operativas se mantuvieron fijas, y la cantidad de reactivo, disolvente y catalizador se escaló en un factor de 3, como se ha descrito en el Procedimiento Experimental. Los resultados experimentales se muestran en la **Tabla 27**.



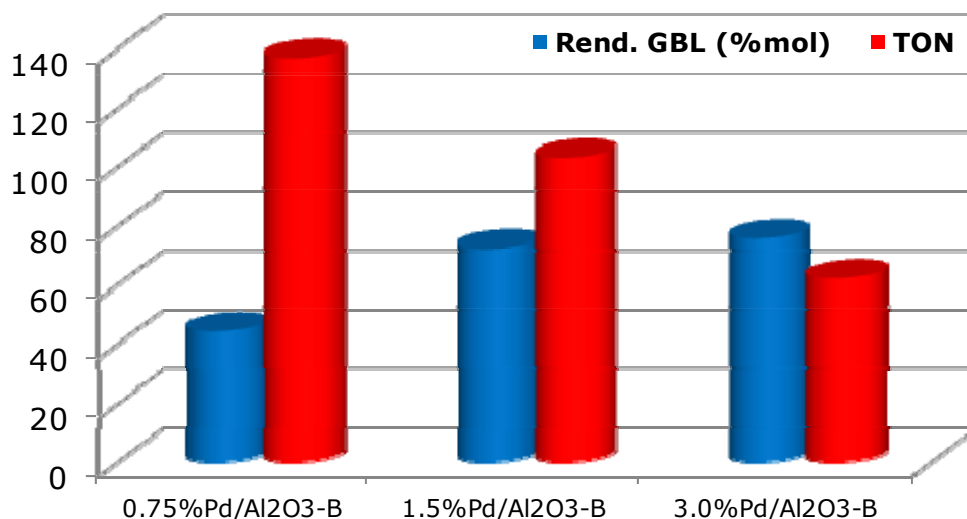
Catalizador	Conversión	Selectividad		Rendimiento	
	SAN (%mol)	GBL (%mol)	Otros (%mol)	GBL (%mol)	TON (mol/mol)
0.75%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	53.9	82.2	17.8	44.3	136.6
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	88.5	81.6	18.4	72.2	103.0
3.0%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	90.4	83.7	16.3	75.6	62.1

**Tabla 27 - Reacciones de síntesis de GBL desde SAN en micro-reactor de vidrio, con 3mmol de SAN, 51mmol de 1,4-dioxano, y 150mg de catalizador, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=48bar, t=7h**

Puede verse que la actividad ha crecido ostensiblemente bajo una mayor presión de hidrógeno, de acuerdo con lo encontrado en literatura. En concreto, se han alcanzado conversiones de entre el 53.9% y el 90.4%, con selectividades a GBL de alrededor del 82%. Cabe destacar que GBL ha sido el único producto detectado en los líquidos, y que los productos denominados como "Otros" en la **Tabla 27**, son productos no identificados, posiblemente especies adsorbidas sobre el catalizador, como ha sido descrito con anterioridad en bibliografía [69].

Siendo la GBL el único producto detectado en la mezcla líquida de reacción, el rendimiento observado puede considerarse altamente selectivo. Estos rendimientos oscilaron entre el 44.3% para el catalizador con un contenido teórico del 0.75% de Pd, y el 75.6% para el material con un 3% teórico de paladio. Los TON ("Turn-Over Number") también se incrementaron notablemente alcanzando un valor de 136.6 para el material con menor contenido de paladio, como se muestra en la **Figura 51**.

En resumen, puede decirse que los catalizadores de paladio soportado sobre alúmina básica son activos y selectivos para la síntesis de GBL a partir de SAN en las condiciones operativas relativamente suaves estudiadas (185°C, 25bar), y que tal actividad se ve incrementada con la temperatura al trabajar a 220°C sin pérdida de selectividad. Por otro lado, se ha observado que la variable operativa más influyente en el rendimiento del proceso es la presión de hidrógeno, que al ser incrementada de 25 a 48bar llega a dar lugar a una conversión del 90% y un rendimiento a GBL del 75%.



**Figura 51** – Rendimientos y TON en la síntesis de GBL desde SAN en micro-reactor de vidrio, con 1mmol de SAN, 17mmol de 1,4-dioxano, y 50mg de catalizador, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=48bar, t=7h.

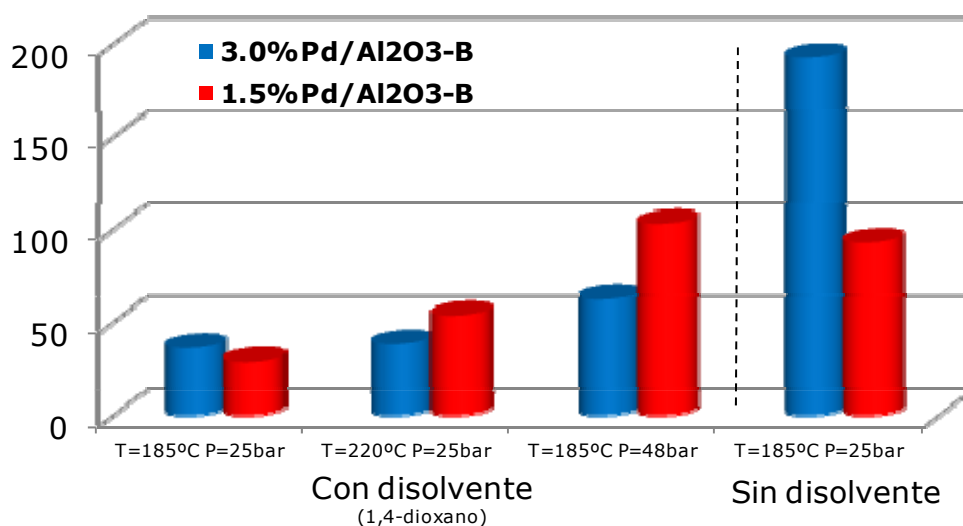
**Reducción catalítica de anhídrido succínico (SAN) en ausencia de disolvente:** Según los principios de la química sostenible, el trabajo sin disolvente tiene las ventajas de reducir o eliminar el consumo del mismo, ahorrar etapas de separación y simplificar la gestión de residuos, además de tener el potencial de aumentar las velocidades de reacción.

Se explotaron las características del anhídrido succínico, compuesto que es líquido en las condiciones operativas fijadas como estándar en este Trabajo, para intentar la síntesis de GBL en ausencia de dioxano. Para ello se probaron algunos de los catalizadores que resultaron más activos en etapas anteriores de la investigación, consiguiéndose los resultados mostrados en la **Tabla 28**. Estos resultados demuestran que es posible la síntesis selectiva de  $\gamma$ -butirolactona a partir de anhídrido succínico en ausencia de disolvente, con una variedad de catalizadores de tipo metal soportado. En particular, en estas condiciones de trabajo el catalizador de rutenio sobre carbono ha sido el que más SAN ha convertido con un rendimiento del 65% a la correspondiente GBL, y también el más activo (por sitio de metal en el sólido) con un TON de 195.3.

Catalizador	Conversión	Selectividad		Rendimiento	
	SAN (%mol)	GBL (%mol)	Otros (%mol)	GBL (%mol)	TON (mol/mol)
5.0%Pd/C	23.2	100.0	0.0	23.2	72.1
1.5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	8.4	100.0	0.0	8.4	92.7
3.0%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	31.1	100.0	0.0	31.1	192.3
5.0%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.0	100.0	0.0	26.0	78.7
1.5%Pd/ZrO <sub>2</sub>	5.2	100.0	0.0	5.2	54.3
5.0%Ru/C	65.3	100.0	0.0	65.3	195.3

**Tabla 28 - Reacciones de síntesis de GBL desde SAN en micro-reactor de vidrio, con 7.5mmol de SAN, sin disolvente, con 50mg de catalizador, a T=185°C y P(H<sub>2</sub>)=25bar, t=7h**

Es subrayable el gran incremento de actividad catalítica experimentado en las reacciones sin disolvente. A modo ilustrativo, en la **Figura 52** se ofrece la comparación entre los TON ("Turn-Over Number") obtenidos tras 7h de reacción, en las distintas condiciones operativas empleadas, para los dos catalizadores que se han probado en todas ellas, es decir, óxido de aluminio básico con 1.5% y 3% en peso de paladio. Los valores de actividad obtenidos con estos catalizadores resultan comparables a los obtenidos con el catalizador de 5%Ru/C comercial, así como similares o incluso superiores a los encontrados con otros catalizadores reportados en la literatura [63].



**Figura 52 – TON de los catalizadores de paladio sobre alúmina básica en reacciones de síntesis de GBL desde SAN bajo distintas condiciones operativas**

# 5

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### 5.1.- Conclusiones

En el presente Trabajo de Fin de Máster en Química Sostenible se ha estudiado la actividad de diferentes catalizadores heterogéneos de tipo metal soportado en las reacciones de reducción selectiva de ácido succínico y derivados a  $\gamma$ -butirolactona, en condiciones operativas más suaves que las encontradas en literatura.

Las conclusiones más importantes alcanzadas a lo largo de este estudio son:

- Se ha conseguido la deshidratación reductiva de ácido succínico en "one-pot" a GBL con catalizadores de paladio soportado preparados por impregnación de óxidos metálicos simples. El mejor resultado se obtuvo

con el catalizador de 3.0%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B (2.55%Pd en peso, medido por ICP) alcanzando una conversión del 53%, con una selectividad del 30% a GBL, operando a 185°C y a 25bar de hidrógeno, en presencia de 1,4-dioxano como disolvente. Se ha estudiado, asimismo, la influencia del contenido metálico del catalizador en la velocidad de cada una de las etapas del proceso (auto-condensación / deshidratación reductiva) en cascada.

- Se ha conseguido la síntesis selectiva de GBL a partir de SAN con catalizadores de paladio o rutenio soportados a 185°C y 25bar de presión hidrógeno. Con el catalizador de 3.0%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B (2.55%Pd medido) se obtuvo el mejor resultado (42% de rendimiento a GBL). Por otra parte, se ha estudiado la influencia de la presión y la temperatura sobre la actividad catalítica, alcanzándose una alta actividad con el aumento de la presión de hidrógeno a 48bar, y obteniendo un 90% de conversión del SAN con 75% de rendimiento a GBL.
- Se ha determinado que los catalizadores de Pd soportado son más activos que los análogos de Pt o Ru en las condiciones suaves de reacción estudiadas.
- Se ha conseguido la síntesis selectiva de GBL a partir de SAN en ausencia de disolvente empleando tanto catalizadores de Ru como de Pd soportados. El catalizador 3.0%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B presenta una actividad catalítica (medida en TON) similar que la del catalizador comercial Ru/C. Dicha actividad catalítica aumentó notablemente en ausencia de disolvente en todos los casos estudiados.

En resumen, se ha encontrado que es posible sintetizar selectivamente GBL a partir de SA o SAN en condiciones operativas más suaves que las encontradas en la literatura, y que en estas mismas condiciones, es posible emplear anhídrido succínico como reactivo para la síntesis selectiva de  $\gamma$ -butirolactona en ausencia de disolvente.

## 5.2.- Perspectivas

En el desarrollo futuro del Proyecto en el que se enmarca el presente Trabajo, se estudiará la síntesis de la  $\alpha$ -metileno- $\gamma$ -butirolactona a partir de  $\gamma$ -butirolactona, a la que se tratará de acoplar, en un solo proceso en cascada, la síntesis de esta última a partir de diversos derivados del succínico. Para conseguir este objetivo, las conclusiones alcanzadas a lo largo de este Trabajo sugieren un estudio más profundo en los siguientes puntos:

- Aumentar los rendimientos a GBL en las reacciones con SA o SAN como reactivo de partida, sin disminuir la selectividad.
- Estudiar y optimizar las condiciones operativas (suaves) para el proceso global de síntesis de GBL.
- Estudiar nuevos catalizadores de tipo redox que mantengan o mejoren las características de actividad catalítica, selectividad a GBL y compatibilidad con la etapa de condensación de formaldehído que se añadirá al futuro proceso en cascada.
- Investigar el potencial de la síntesis selectiva de GBL a partir de SAN, así como de otros derivados del SA, en ausencia de disolvente.

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Gallezot, «Catalytic conversion of biomass: challenges and issues» *ChemSusChem*, vol. 1, nº 8-9, p. 734, 2008.
- [2] M. Stöcker, «Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, nº 48, p. 9200, 2008.
- [3] G. Huber y A. Corma, «Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, nº 38, p. 7184, 2007.
- [4] G. Huber, S. Iborra y A. Corma, «Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering» *Chem. Rev.*, vol. 106, p. 4044, 2006.
- [5] J. Chheda, G. Huber y J. Dumesic, «Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, nº 38, p. 7164, 2007.
- [6] A. Corma, S. Iborra y A. Velty, «Chemical routes for the Transformation of Biomass into Chemicals» *Chem. Rev.*, vol. 107, p. 2411, 2007.
- [7] J. Bozell y G. Petersen, «Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - the US Department of Energy's "Top 10" revisited» *Green Chem.*, vol. 12, p. 539, 2010.
- [8] W. De Thomas, P. Taylor y F. Tomfohrde, «Process for the production of gamma butyrolactone and THF in predetermined amounts». Patente US 5149836, 1992.

- [9] J. Budge, T. Attig y S. Pedersen, «Process for the hydrogenation of maleic acid to 1,4-butanediol». Patente US 5473086, 1995.
- [10] R. Puts, C. Brandenburg y K. Tarburton, «Process for the preparation of  $\alpha$ -methylene-lactones and  $\alpha$ -substituted hydrocarbylidene lactones». Patente US 2002143195, 2002.
- [11] D. Coulson, D. Thorn y M. Scialdone, «Process for the preparation of  $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -butyrolactone and  $\alpha$ -acetoxymethyl- $\gamma$ -butyrolactone». Patente US 6362346 B1, 2002.
- [12] L. Manzer, «Catalytic synthesis of  $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer» *Appl. Cat. A*, vol. 272, p. 249, 2004.
- [13] N. Villandier y A. Corma, «Transformation of cellulose into biodegradable alkyl glycosides by following two different chemical routes» *ChemSusChem*, vol. 4, nº 4, p. 508, 2011.
- [14] A. Perrard, P. Gallezot, J.-P. Joly, R. Durand, C. Baljou, B. Coq y P. Trens, «Highly efficient metal catalysts supported on activated carbon cloths: A catalytic application for the hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol» *Appl. Cat. A*, vol. 331, p. 100, 2007.
- [15] H. Baudel, C. de Abreu y C. Zaror, «Xylitol production via catalytic hydrogenation of sugarcane bagasse dissolving pulp liquid effluent over Ru/C catalyst» *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 80, p. 230, 2005.
- [16] M. Besson y P. Gallezot, *From Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, 2001.
- [17] D. Dodds y R. Gross, «Chemicals from Biomass» *Science*, vol. 318, nº 5854, p. 1250, 2007.
- [18] H. Danner y R. Braun, «Biotechnology for the production of commodity chemicals from biomass» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 28, nº 6, p. 395, 1999.
- [19] J. van Haveren, L. Elinor y J. Sanders, «Bulk Chemicals from Biomass» *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, vol. 2, nº 1, p. 41, 2008.
- [20] T. Werpy y G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, U.S. Department of Energy, 2004.
- [21] H. Kidwell, «Bio-Succinic acid to go commercial», In-PharmaTechnologist.com, 2008.
- [22] J. Zeikus, M. Jain y P. Elankovan, «Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products» *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 51, p. 545, 1999.
- [23] I. Bechtold, K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopitzky y A. Springer, «Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources» *Chem. Eng. Technol.*, vol. 31, nº 5, p. 647, 2008.
- [24] P. Taylor, «Biosuccinic acid ready for take off?» *Chemistry World*, nº 7, p. 2, 2010.
- [25] J. Beauprez, M. De Mey y W. Soetaert, «Microbial succinic acid production: Natural versus metabolic engineered producers» *Process Biochem.*, vol. 45, p. 1103, 2010.
- [26] H. Song y S. Lee, «Production of succinic acid by bacterial fermentation» *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 39, p. 352, 2006.
- [27] A. Cukalovic y C. Stevens, «Feasibility of production methods for succinic acid derivatives: a marriage of renewable resources and chemical technology» *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, vol. 2, p. 505, 2008.
- [28] M. Paster, J. Pellegrino y T. Carole, *Industrial bio-products: today and tomorrow*, Columbia, MD: Energetics, Incorporated, 2003.
- [29] J. McKinlay, C. Vieille y J. Zeikus, «Prospects for a bio-based succinate



- industry» *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 76, p. 727, 2007.
- [30] M. Patel, M. Crank, V. Dornburg, B. Hermann, B. Hüsing, L. Overbeek, F. Terragni y E. Recchia, «Medium and Long-Term Opportunities and Risks of the Biotechnological Production of Bulk Chemicals from Renewable Resources – The Potential of White Biotechnology: The Brew Project» European Commission's GROWTH Programme (DG Research), 2006.
- [31] A. Higson, «Succinic Acid Factsheet» NNFCC, 2010.
- [32] J. Ebert, «The Quest to Commercialize Biobased Succinic Acid» *biomassmagazine.com*, 2008.
- [33] «Environmental assessment for the Myriant succinic acid biorefinery» U.S. Department of Energy, 2010.
- [34] R. Coons, «BIO 2011: Succinic Acid Dominates Early Discussions» *chemweek.com*, 2011.
- [35] A. Kundu, «BioSuccinic Acid: Rising Bioplastic and Feedstock for Green Chemicals» *InnovativeIndustry.net*, 2011.
- [36] C. Delhomme, D. Weuster-Botz y F. Kühn, «Succinic acid from renewable resources as a C<sub>4</sub> building-block chemical - a review of the catalytic possibilities in aqueous media» *Green Chem.*, vol. 11, p. 13, 2009.
- [37] A. Dunlop y S. Shelbert, «Preparation of Succinic Acid». Patente US 2676186, 1954.
- [38] «CAFE 2011 Summary of Fuel Economy Performance» NHTSA, 2011.
- [39] «Historical commodity prices» *indexmundi.com*, 2011.
- [40] «The water we drink» *dardel.info*, 2011.
- [41] «Chemical Compounds Prices» *alibaba.com*, 2012.
- [42] «Relationship Between Anhydrous Ammonia And Natural Gas Prices» *cornandsoybeandigest.com*, 2011.
- [43] «Fuel Prices, Rates for Power & Natural Gas» Europe's Energy Portal, 2012.
- [44] «Epuramat sells Box4Water to an Industrial Company in France» *epuramat.com*, 2009.
- [45] R. Sheldon, «The E Factor: Fifteen years on» *Green Chem.*, vol. 9, p. 1273, 2007.
- [46] «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology» Wiley, 1991.
- [47] «Vehicle Technologies Program: Fact #205: February 25, 2002 Hydrogen Cost and Worldwide Production» *eere.energy.gov*, 2002.
- [48] H. Grafje, W. Kormig, H.-M. Weitz, W. Reiss, G. Steffan, H. Diehl, H. Bosche y K. Schneider, «Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry» VCH Verlagsgesellschaft, 2007.
- [49] T. Haas, B. Jaeger, R. Weber, S. Mitchell y C. King, «New diol processes: 1,3-propanediol and 1,4-butanediol» *Appl. Cat. A*, vol. 280, p. 83, 2005.
- [50] M. Chiddix, «Process of producing a distilled butanediol product of high quality in high yield». Patente US 4371723, 1983.
- [51] M. Irgang, V. Menger, E. Miesen, P. Stops y F. Graf. Patente DE 4423738 A1 19960111, 1996.
- [52] T. Ichiki, S. Suzuki, M. Asami, T. Kimura y H. Ueno, «Aqueous  $\gamma$ -butyrolactone for removal of uncured epoxy resins and hardeners». Patente JP 07228894 A 19950829, 1995.
- [53] G. Mayer, «The use of sodium oxybate to treat narcolepsy» *Expert Review of Neurotherapeutics*, vol. 12, nº 5, p. 519, 2012.
- [54] L. Schep, K. Knudsen, R. Slaughter, J. Vale y B. Megarbane, «The clinical toxicology of gamma-hydroxybutyrate, gamma-butyrolactone and 1,4-butanediol» *Clinical Toxicology*, vol. 50, nº 6, p. 458, 2012.

- [55] D. de Guzmán, «Chemical industry awaits for bio-succinic acid potential» ICIS Chemical Business, 2012.
- [56] B. Wojcik y H. Adkins, «Hydrogenolysis of Succinates and Glutarates» *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 55, p. 4939, 1933.
- [57] A. Sakakura, T. Ohkubo, R. Yamashita, M. Akahura y K. Ishihara, «Brønsted Base-Assisted Boronic Acid Catalysis for the Dehydrative Intramolecular Condensation of Dicarboxylic Acids» *Org. Lett.*, vol. 13, nº 5, p. 892, 2011.
- [58] O. Levenspiel, «Ingeniería de las Reacciones Químicas» Reverté, 1990.
- [59] U. Hong, S. Hwang, J. Seo, J. Yi y I. Song, «Hydrogenation of Succinic Acid to  $\gamma$ -Butyrolactone over Palladium Catalyst Supported on Mesoporous Alumina Xerogel» *Catal. Lett.*, vol. 138, p. 28, 2010.
- [60] U. Hong, J. Lee, S. Hwang y I. Song, «Hydrogenation of Succinic Acid to  $\gamma$ -Butyrolactone (GBL) Over Palladium-Alumina Composite Catalyst Prepared by a Single-Step Sol-Gel Method» *Catal. Lett.*, vol. 141, p. 332, 2011.
- [61] U. Hong, H. Park, J. Lee, S. Hwang y I. Song, «Hydrogenation of succinic acid to  $\gamma$ -butyrolactone (GBL) over ruthenium catalyst supported on surfactant-templated mesoporous carbon» *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, p. 462, 2012.
- [62] T. Fuchikami, N. Wakasa, D.-H. He, T. Miyake, T. Okada, A. Fujimura, H. Sasakibara, Y. Kanou y T. Saito, «Process for preparing lactones». Patente US 5502217, 1996.
- [63] A. Primo, P. Concepción y A. Corma, «Synergy between the metal nanoparticles and the support for the hydrogenation of functionalized carboxylic acids to diols on Ru/TiO<sub>2</sub>» *Chem. Commun.*, vol. 47, p. 3613, 2011.
- [64] T. Werpy, J. Frye Jr., W. Y. y A. Zacher, «Textured catalysts comprising catalyst metal and metal oxide on carbon support, methods of making textured catalysts, and use in hydrogenation reactions conducted in hydrothermal conditions». Patente WO 02/102511, 2002.
- [65] R. Luque, J. Clark, K. Yoshida y P. Gai, «Efficient aqueous hydrogenation of biomass platform molecules using supported metal nanoparticles on Starbons®» *Chem. Commun.*, p. 5303, 2009.
- [66] S. Vaidya, C. Rode y R. Chaudhari, «Bimetallic Pt-Sn/ $\gamma$ -alumina catalyst for highly selective liquid phase hydrogenation of diethyl succinate to  $\gamma$ -butyrolactone» *Cat. Commun.*, vol. 8, p. 340, 2007.
- [67] U. Hong, S. Hwang, J. Seo, J. Lee y I. Song, «Hydrogenation of succinic acid to  $\gamma$ -butyrolactone (GBL) over palladium catalyst supported on alumina xerogel: Effect of acid density of the catalyst» *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 17, p. 316, 2011.
- [68] D. Pham Minh, M. Besson, C. Pinel, P. Fuertes y C. Petitjean, «Aqueous-Phase Hydrogenation of Biomass-Based Succinic Acid to 1,4-butanediol Over Supported Bimetallic Catalysts» *Top. Catal.*, vol. 53, p. 1270, 2010.
- [69] A. Küksal, E. Klemm y G. Emig, «Reaction kinetics of the liquid-phase hydrogenation of succinic anhydride on CuZnO-catalysts with varying copper-to-zinc ratios in a three-phase slurry reactor» *Appl. Cat. A*, vol. 228, p. 237, 2002.
- [70] R. Deshpande, V. Buwa, C. Rode, R. Chaudhari y P. Mills, «Tailoring of the activity and selectivity using bimetallic catalyst in hydrogenation of succinic acid» *Cat. Commun.*, vol. 3, p. 269, 2002.
- [71] S.-H. Chung, Y.-M. Park, M.-S. Kim y K.-Y. Lee, «The effect of textural properties on the hydrogenation of succinic acid using palladium incorporated mesoporous supports» *Cat. Today*, vol. 185, p. 205, 2012.
- [72] M. Wood, S. Crabtree y D. Tyers, «Homogeneous process for the hydrogenation of dicarboxylic acids and/or anhydrides thereof». Patente WO

- 2005/051875, 2005.
- [73] R. Luque y J. Clark, «Water-tolerant Ru-Starbon® materials for the hydrogenation of organic acids in aqueous ethanol» *Cat. Commun.*, vol. 11, p. 928, 2010.
- [74] U. Hong, H. Park, J. Lee, S. Hwang, J. Yi y I. Song, «Hydrogenation of succinic acid to tetrahydrofuran (THF) over rhenium catalyst supported on H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-treated mesoporous carbon» *Appl. Cat. A*, Vols. 415-416, p. 141, 2012.
- [75] S. Varadajan y D. Miller, «Catalytic Upgrading of Fermentation-Derived Organic Acids» *Biotechnol. Prog.*, vol. 15, p. 845, 1999.
- [76] G. Ding, Y. Zhu, H. Zheng, H. Chen y Y. Li, «Vapour phase hydrogenolysis of biomass-derived diethyl succinate to tetrahydrofuran over CuO-ZnO/Solid acid bifunctional catalysts» *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 86, p. 231, 2011.
- [77] J. Budge, T. Attig y A. Graham, «Two-Stage Maleic Anhydride Hydrogenation Process For 1,4-Butanediol Synthesis». Patente US 5196602, 1993.
- [78] K. Wada, Y. Hara y K. Sasaki, «Method for Producing a Lactone». Patente US 4892955, 1990.
- [79] S. Jung, E. Godard, S. Jung, K.-C. Park y J. Choi, «Liquid-phase hydrogenation of maleic anhydride over Pd/SiO<sub>2</sub>: Effect of tin on catalytic activity and deactivation» *J. Mol. Cat. A*, vol. 198, p. 297, 2003.
- [80] G. Bjornson y J. Stark, «Gamma-Butyrolactone Production Catalyst». Patente US 5086030, 1992.
- [81] Q. Wang, H. Cheng, R. Liu, J. Hao, Y. Yu, S. Cai y F. Zhao, «Selective hydrogenation of maleic anhydride to  $\gamma$ -butyrolactone in supercritical carbon dioxide» *Cat. Commun.*, vol. 10, p. 592, 2009.
- [82] C. Drake y M. Johnson, «Preparation of Butyrolactone by Catalytic Hydrogenation of Succinic Anhydride». Patente US 4620016, 1986.
- [83] G. Budroni y A. Corma, «Gold and gold-platinum as active and selective catalyst for biomass conversion: Synthesis of  $\gamma$ -butyrolactone and one-pot synthesis of pyrrolidone» *J. Catal.*, vol. 257, p. 403, 2008.
- [84] Y. Hara y K. Takahashi, «A novel production of  $\gamma$ -butyrolactone catalyzed by homogeneous ruthenium complexes» *Cat. Surv. Jap.*, vol. 6, nº 1/2, p. 73, 2002.
- [85] C. Drake, «Nickel-Cerium oxide-Zirconium oxide-silica catalysts for hydrogenation of succinic anhydride to butyrolactone». Patente US 4668654, 1987.
- [86] M. Woskow, «Preparation of Butyrolactone». Patente US 3312718, 1967.
- [87] L. Manzer y K. Hutchenson, «Methylenelactone synthesis in supercritical fluids». Patente US 6649776 B2, 2003.
- [88] K. Hutchenson, K. Kourtakis y L. Manzer, «Liquid phase synthesis of methylene lactones using oxnitride catalyst». Patente US 2006/0025604 A1, 2006.
- [89] K. Hutchenson, K. Kourtakis y L. Manzer, «Supercritical fluid phase synthesis of methylene lactones using novel grafted catalyst». Patente US 2006/0025605 A1, 2006.
- [90] K. Hutchenson, K. Kourtakis y L. Manzer, «Liquid phase synthesis of methylene lactones using novel grafted catalyst». Patente US 2006/0025607 A1, 2006.
- [91] K. Hutchenson, K. Kourtakis y L. Manzer, «Supercritical fluid phase synthesis of methylene lactones using novel catalyst field of invention». Patente US 2006/0025608 A1, 2006.

- [92] K. Hutchenson, K. Kourtakis y L. Manzer, «Supercritical fluid phase synthesis of methylene lactones using oxynitride catalyst». Patente US 2006/0025609 A1, 2006.
- [93] K. Hutchenson, K. Kourtakis y L. Manzer, «Liquid phase synthesis of methylene lactones using novel catalyst». Patente US 2006/0025610 A1, 2006.
- [94] K. Hutchenson, K. Kourtakis y L. Manzer, «Gas phase synthesis of methylene lactones using novel grafted catalyst». Patente US 2006/0025611 A1, 2006.
- [95] K. Hutchenson, K. Kourtakis y L. Manzer, «Gas phase synthesis of methylene lactones using novel catalyst». Patente US 2006/0025612 A1, 2006.
- [96] M. Climent, A. Corma, P. De Frutos, S. Iborra, M. Noy, A. Velty y P. Concepción, «Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs» *J. Catal.*, vol. 269, p. 140, 2010.
- [97] T. Baumann, A. Gash, S. Chinn, A. Sawvel, R. Maxwell y J. Satcher, «Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors» *Chem. Mater.*, vol. 17, nº 2, p. 395, 2005.
- [98] M.E. Domine, M.C. Hernández-Soto y Y. Pérez, «Development of metal nanoparticles supported materials as efficient catalysts for reductive amination reactions using high-throughput experimentation» *Catal. Today*, vol. 159, nº 1, p. 2, 2011.
- [99] M. Ocaña, «Síntesis de Hidrotalcitas y Materiales Derivados: Aplicación en Catálisis Básica» Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2005.
- [100] M. Yao, R. Baird, F. Kunz y T. Hoost, «An XRD and TEM Investigation of the Structure of Alumina-Supported Ceria-Zirconia» *J. Catal.*, vol. 166, p. 67, 1997.
- [101] J.-P. Shen, Q. Fu, J. Zheng, P. Atanassova y M. Hampden-Smith, «High Surface Area Tetragonal Zirconia and Process for Synthesizing Same». Patente US 2006/0245999, 2005.
- [102] J.-C. Chen, W.-C. Chen, Y.-C. Tien y C.-J. Shih, «Effect of the calcination temperature on the crystallite growth of cerium oxide nano-powders prepared by the co-precipitation process» *J. Alloys Compd.*, vol. 496, p. 364, 2010.



# AGRADECIMIENTOS

Nadie dijo que fuera fácil, nadie esperaba que lo fuera.

Ahora que, por fin, vuelvo a sentir la satisfacción de culminar otro desafío, no puedo sino tener unas palabras para aquellos que, de un modo u otro, lo habéis hecho posible.

Gracias en primer lugar al Jefe, Prof. Avelino Corma, gracias a quien y por quien trabajamos todos tan duro. Gracias sobre todo por hacer que conseguir un empleo en un lugar como el ITQ en la España del 2010 fuese aparentemente tan fácil como pedírselo. Seguimos luchando.

Gracias a mi Director, Dr. Marcelo E. Domine, por los consejos, la enseñanza, la confianza depositada y por darme una progresiva independencia en el desarrollo de mi labor.

Gracias a mis compañeros de laboratorio, a Chelo, por enseñarnos a todos tanto, tanto, y porque lo que le costamos de criar... A Susana, por hacer de fotógrafa y porque formar equipo con alguien en quien se confía tanto hace mejorar a ambos. A Miriam, porque es increíble que alguien pueda estar medio año fuera y se le recuerde como si se hubiese marchado ayer. A Rubén, por las risas, por las conversaciones más trascendentes y por las menos, y por hacerme sentir que mis conocimientos pueden ayudar a los demás. A Lina, por ser un ejemplo de esfuerzo para mí y por repartir paz allá donde va. A Marvin, por haberse vuelto uno más dentro y fuera del laboratorio, por los consejos y por lo que ya tú sabes.

Gracias a los chicos de QF2, Sergio, Amparo, Nastia, Álex, por ser algo más que unos vecinos, algo más que unos compañeros.

Gracias a Estefanía porque si no la pongo me la lía parda.

Gracias a mis últimos compañeros de batallas, Juan y Borja, por hacer más llevadera cada tarde de clase, esas que nos hemos tomado de postre tras cada jornada laboral.

Gracias en general a todos los compañeros del ITQ que han comprendido que la vida se pasa mejor con una sonrisa.

Y gracias, gracias, gracias, una vez más a Belén, la persona que recoge mis pedacitos cuando llego a casa, los reconstruye, les da vida e incluso los cuida, y todo eso sin pedir nada a cambio. Gracias por el mejor año después del peor.

Valencia  
Julio 2012