

VNIVERSITAT
E VALÈNCIA

 Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria (ETSE-UV)

**“PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE γ -VALEROLACTONA
A PARTIR DE SUSTRATOS PROCEDENTES DE
BIOMASA”**

TESIS DOCTORAL

INGENIERÍA QUÍMICA, AMBIENTAL Y DE PROCESOS

Junio de 2022

PRESENTADO POR: ADRIÁN GARCÍA MORENO

DIRIGIDO POR: DR. BENJAMÍN EDUARDO SOLSONA ESPRIU

Agradecimientos:

En primer lugar, agradecer a mi director de tesis, Dr. Benjamín Solsona, por darme la oportunidad de poder realizar esta tesis doctoral. Agradecer su plena disponibilidad ante cualquier imprevisto y su paciencia, además de la motivación y los conocimientos aportados a lo largo de estos años. Gracias por la dedicación recibida a todo el trabajo y el esfuerzo.

También agradecer a Rut Sanchís por todo lo que me ha enseñado y por resolver todas y cada una de mis dudas durante estos años. Gracias por tu tiempo y tu ayuda.

Agradecer también al Ministerio de Economía y Empresa por la beca predoctoral (PRE2018-085211) y a la Universitat de València que ha hecho posible la realización de la presente tesis.

Por último, dar las gracias a toda mi familia que siempre me ha motivado a seguir formándome y por todo el apoyo recibido a lo largo de todos estos años. Gracias a mis padres, Josefa y Crescencio, por todo el apoyo y el soporte recibido a lo largo de toda mi carrera profesional y personal, apoyando todas y cada una de mis decisiones, gracias por estar siempre conmigo y hacer todo lo posible por mí. Gracias a Manuel, Alejandro, Antonio, Daniel, Lydia, Sira y Daniel por toda vuestra ayuda y vuestros consejos a lo largo de todos estos años. Por último, agradecer a mis abuelos, Celia y Jesualdo, todo su apoyo, humildad y cariño.

Resumen:

La presente tesis doctoral presenta el desarrollo de diferentes tipos de catalizadores para la conversión de diferentes compuestos derivados de la biomasa en γ -valerolactona, un compuesto de alto valor añadido.

En primer lugar se llevó a cabo el estudio de la producción de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico, uno de los compuestos más fácilmente aislables de la biomasa y con elevado potencial de transformación. Esta reacción requiere un paso de hidrogenación y otro de deshidratación. Este proceso ha sido estudiado utilizando diferentes fuentes de hidrógeno y con catalizadores metálicos para llevarla a cabo. Se sintetizaron diferentes tipos de catalizadores basados en Ni sobre soportes naturales (atapulguita, sepiolita y sepiolita tratada) por impregnación. También se estudió el efecto del método de preparación sobre el comportamiento catalítico. Así, se sintetizaron catalizadores mediante: impregnación simple con agua, precipitación, deposición con urea y por tratamientos con APTES (3-aminopropiltrióxido de silano).

La transformación de ácido levulínico a γ -valerolactona se llevó a cabo a diferentes temperaturas y tiempos de reacción, empleando diferentes fuentes de hidrógeno como el ácido fórmico, hidrógeno molecular, 2-propanol y un sistema de agua + Zn. Cuando se realizaba la transformación de ácido levulínico usando el sistema agua y Zn se obtenían altos rendimientos a γ -valerolactona (superiores al 98 % en tan solo 2 horas a 180 °C), mientras que el uso de ácido fórmico, 2-propanol y H_2 molecular no producían rendimientos a γ -valerolactona muy elevados usando catalizadores de Ni. Por otra parte, el uso de 2-propanol como disolvente y fuente de hidrógeno resultó ser muy efectivo para alcanzar altos rendimientos a γ -valerolactona usando metil levulinato y etil levulinato. Además, se realizó una comparativa de los resultados catalíticos obtenidos con el catalizador de Ni y con catalizadores basados en rutenio, que se ha descrito como el metal más eficiente para esta reacción en la literatura científica. Se observó que el uso de catalizadores de Ru sólo era más efectivo que el Ni al usar hidrógeno molecular para llevar a cabo la hidrogenación, ya que el Ni no era capaz de utilizar ese hidrógeno presurizado para llevar a cabo el proceso de hidrogenación. Sin embargo, usando 2-propanol como fuente de hidrógeno los catalizadores de Ni se mostraron más eficientes. Se determinó por tanto que el catalizador óptimo depende de las condiciones de reacción utilizadas además del sustrato empleado.

Cabe destacar que los catalizadores de Ni son capaces de obtener γ -valerolactona a partir de ácido levulínico a temperaturas cercanas a la ambiente. Así, empleando hidrógeno generado

por reacción de Zn con agua ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2$) se ha obtenido más de un 25 % de rendimiento a γ -valerolactona a tan solo 30 °C.

Además, se utilizó también furfural como sustrato para llevar a cabo la producción de γ -valerolactona en una sola etapa. Se utilizaron diferentes tipos de catalizadores basados en Zr usando un material de sílice (esferas silícicas) y sepiolita.

Para llevar a cabo la transformación de furfural en γ -valerolactona en un solo paso se ha descrito en la bibliografía que es necesaria la presencia de centros ácidos de Lewis y centros ácidos de Brønsted, ya que ambos son necesarios en al menos una de las etapas intermedias que tienen lugar para la transformación del furfural en γ -valerolactona: hidrogenación, deshidratación/esterificación, deshidratación/apertura del anillo o ciclación.

Se observó que cuando se usaba el soporte de las esferas de SiO_2 (SiSPH), los centros ácidos de Lewis del ZrO_2 interactúan con los grupos $-\text{OH}$ de la superficie del soporte para generar centros ácidos de Brønsted en los catalizadores de Zr soportados, los cuales están ausentes en el ZrO_2 puro y en SiSPH. Por lo tanto al controlar la cantidad de Zr añadida al soporte, se puede controlar la cantidad de centros ácidos de Lewis y Brønsted del catalizador, optimizando esta relación para maximizar el rendimiento a γ -valerolactona. El catalizador con una carga de Zr cercana al 7 % obtuvo el mejor rendimiento a γ -valerolactona, siendo éste del 72.4 % tras 8 horas a 180 °C usando 2-propanol.

En cuanto a los catalizadores de Zr soportados sobre sepiolita, se estudió también la influencia de la basicidad en la ruta catalítica para la producción de γ -valerolactona a partir de furfural. El catalizador que mostró el mayor rendimiento a γ -valerolactona fue el que contenía un 9 % de ZrO_2 , cercano al 70 % tras 12 horas de reacción a 180 °C. Este catalizador presentaba una muy buena dispersión de Zr sobre el soporte, con nanopartículas uniformes de ZrO_2 de pequeño tamaño.

Con ambos catalizadores se observó la influencia del tiempo de reacción en los rendimientos a diferentes productos, pudiéndose establecer un mecanismo de reacción con los diferentes productos intermedios de reacción. Se demostró que el uso de 2-propanol era la opción más efectiva para la conversión de furfural en γ -valerolactona utilizando ambos catalizadores de Zr. Además, se realizaron ensayos de estabilidad y se observó que tras 3 ciclos de reacción el catalizador mantenía su actividad catalítica con tan solo un ligero descenso en el rendimiento a γ -valerolactona.

En este trabajo se discute el papel de los centros Brønsted y de los centros básicos en la reacción para transformar furfural en γ -valerolactona

Por último se sintetizaron catalizadores bimetálicos basados en Sn y Zr para llevar a cabo la conversión de furfural en γ -valerolactona en una sola etapa y además utilizarlo como catalizador para llevar a cabo la conversión de otros sustratos como ácido levulínico, metil levulinato, etil levulinato, xilosa, fructosa y glucosa. Se utilizó como soporte la zeolita Y sometida a un tratamiento de desaluminización y una posterior inclusión de los óxidos metálicos. Se detectó un efecto sinérgico entre ambos metales, ya que el catalizador bimetalico Sn:Zr con un ratio molar (1:1) era el que presentaba el mayor rendimiento a γ -valerolactona. El mejor resultado del catalizador bimetalico se justifica por la mejor dispersión de los óxidos metálicos de Zr y Sn sobre la superficie de la zeolita. Así, en tan solo 1 hora de reacción a 180 °C en 2-propanol podía alcanzar un rendimiento a γ -valerolactona cercana al 76 %, muy superior a los obtenidos con los catalizadores monometálicos de Sn o Zr. Cuando este catalizador se utilizaba con ácido levulínico, metil levulinato y etil levulinato se alcanzaron altos rendimientos a γ -valerolactona. Sin embargo, al utilizar xilosa, fructosa o glucosa como sustratos, los rendimientos a γ -valerolactona obtenidos fueron muy bajos (inferiores al 10 % en todos los casos) incluso tras 48 horas de reacción a 180 °C.

En este trabajo se ha observado que la obtención directa de γ -valerolactona a partir de azúcares es muy ineficiente requiriendo elevados tiempos de reacción para alcanzar conversiones razonables y, en todos los casos, con muy baja selectividad a γ -valerolactona y con elevadísima formación de huminas.

Resum:

Aquesta tesi doctoral presenta el desenvolupament de diferents tipus de catalitzadors per a la conversió de diferents compostos derivats de la biomassa a γ -valerolactona, un compost d'alt valor afegit.

En primer lloc, es va dur a terme l'estudi de la producció de γ -valerolactona a partir d'àcid levulínic, un dels compostos més fàcilment aïllables de la biomassa i amb un elevat potencial de transformació. Aquesta reacció requereix un pas d'hidrogenació i un altre de deshidratació. Aquest procés ha estat estudiat fent servir diferents fonts d'hidrogen i amb catalitzadors metàl·lics per dur-la a terme. Es van sintetitzar diferents tipus de catalitzadors basats en Ni sobre suports naturals (atapulguita, sepiolita i sepiolita tractada) per impregnació. També s'estudià l'efecte del mètode de preparació sobre el comportament catalític. Així, es van sintetitzar catalitzadors mitjançant: impregnació simple amb aigua, precipitació, deposició amb urea i per tractaments amb APTES (3-aminopropiltriètoxilà).

La transformació d'àcid levulínic a γ -valerolactona es va dur a terme a diferents temperatures i temps de reacció, fent servir diferents fonts d'hidrogen com l'àcid fòrmic, hidrogen molecular, 2-propanol i un sistema d'aigua + Zn. Quan es realitzava la transformació d'àcid levulínic usant el sistema aigua i Zn s'obtenien alts rendiments a γ -valerolactona (superiors al 98 % en només 2 hores a 180 °C), mentre que l'ús d'àcid fòrmic, 2-propanol i H₂ molecular no produïren rendiments a γ -valerolactona molt elevats usant catalitzadors de Ni. D'altra banda, l'ús de 2-propanol com a dissolvent i font d'hidrogen va resultar ser molt efectiu per assolir alts rendiments a γ -valerolactona usant metil levulinat i etil levulinat. A més, es va realitzar una comparativa dels resultats catalítics obtinguts amb el catalitzador de Ni i amb catalitzadors basats en ruteni, que és el metall present en els catalitzadors més eficient per a aquesta reacció descrits a la literatura científica. Es va observar que l'ús de catalitzadors de Ru només era més efectiu quan s'utilitzava hidrogen molecular per dur a terme la hidrogenació, ja que el Ni no era capaç d'aprofitar aquest hidrogen pressuritzat per dur a terme el procés d'hidrogenació. No obstant això, usant 2-propanol com a font d'hidrogen els catalitzadors de Ni es mostraren més eficients. Es va determinar, per tant, que el catalitzador òptim depèn de les condicions de reacció utilitzades a més del substrat emprat.

Cal destacar que els catalitzadors de Ni són capaços d'obtenir γ -valerolactona a partir d'àcid levulínic a temperatures properes a l'ambient. Així, emprant hidrogen generat per reacció de Zn amb aigua ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2$) s'ha obtingut més d'un 25 % de rendiment a γ -valerolactona a tan sols 30 °C.

A més, es va utilitzar també furfural com a substrat per dur a terme la producció de γ -valerolactona en una sola etapa. Es van utilitzar diferents tipus de catalitzadors basats en Zr usant un material de sílice (esferes silíciques) i sepiolita.

Per dur a terme la transformació de furfural en γ -valerolactona en un sol pas s'ha descrit a la bibliografia que cal la presència de centres àcids de Lewis i centres àcids de Brønsted, ja que tots dos són necessaris en almenys una de les etapes intermèdies que tenen lloc per a la transformació del furfural en γ -valerolactona: hidrogenació, deshidratació/esterificació, deshidratació/obertura de l'anell o ciclació.

Es va descobrir que quan s'usava el suport de les esferes de SiO_2 (SiSPH), els centres àcids de Lewis del ZrO_2 interactuen amb els grups $-\text{OH}$ de la superfície del suport per generar centres àcids de Brønsted als catalitzadors de Zr suportats, els quals són absents al ZrO_2 pur i al suport silícic SiSPH. Per tant, en controlar la quantitat de Zr afegida al suport, es pot controlar la quantitat de centres àcids de Lewis i Brønsted del catalitzador, optimitzant aquesta relació per maximitzar el rendiment a γ -valerolactona. El catalitzador amb una càrrega de Zr propera al 7% va obtenir el millor rendiment a γ -valerolactona, sent aquest del 72.4% després de 8 hores a 180 °C usant 2-propanol.

Pel que fa als catalitzadors de Zr suportats sobre sepiolita, es va estudiar també la influència de la basicitat a la ruta catalítica per a la producció de γ -valerolactona a partir de furfural. El catalitzador que va mostrar el major rendiment a γ -valerolactona va ser el que contenia un 9% de ZrO_2 , proper al 70% després de 12 hores de reacció a 180 °C. Aquest catalitzador presentava una molt bona dispersió i petita mida de les nanopartícules de ZrO_2 .

Amb tots dos catalitzadors es va observar la influència del temps de reacció en els rendiments a diferents productes, podent establir un mecanisme de reacció amb els diferents productes intermedis de reacció. Es va demostrar que l'ús de 2-propanol era el més efectiu per a la conversió de furfural a γ -valerolactona utilitzant ambdós catalitzadors de Zr. A més, es van realitzar assajos d'estabilitat i es va observar que després de 3 cicles de reacció el catalitzador mantenia la seva activitat catalítica amb tan sols un lleuger descens en el rendiment a γ -valerolactona.

En aquest treball es discuteix el paper dels centres Brønsted i dels centres bàsics en la reacció per transformar furfural en γ -valerolactona

Finalment es van sintetitzar catalitzadors bimetàl·lics basat en Sn i Zr per dur a terme la conversió de furfural en γ -valerolactona en una sola etapa i a més utilitzar-lo com a

catalitzador per dur a terme la conversió d'altres substrats com àcid levulínic, metil levulínic, etil levulínic, xilosa, fructosa i glucosa. Es va utilitzar com a suport la zeolita Y sotmesa a un tractament de desaluminització i una posterior inclusió dels òxids metàl·lics. Es va detectar un efecte sinèrgic entre ambdós metalls, ja que el catalitzador bimetal·lic Sn:Zr amb una ràtio molar (1:1) era el que presentava el major rendiment a γ -valerolactona. El millor resultat obtingut pel catalitzador bimetal·lic es justifica per la millor dispersió dels òxids metàl·lics de Zr i Sn sobre la superfície de la zeolita. Així, en només 1 hora de reacció a 180 °C en 2-propanol es va poder assolir un rendiment a γ -valerolactona propera al 76 %, molt superior als obtinguts amb els catalitzadors monometal·lics de Sn o Zr. Quan aquest catalitzador s'utilitzava amb àcid levulínic, metil levulínic i etil levulínic es van assolir alts rendiments a γ -valerolactona. No obstant això, en utilitzar xilosa, fructosa o glucosa com a substrats, els rendiments a γ -valerolactona obtinguts van ser molt baixos (inferiors al 10% en tots els casos) fins i tot després de 48 hores de reacció a 180 °C.

En aquest treball s'ha observat que l'obtenció directa de γ -valerolactona a partir de sucres és molt ineficient i requereix elevats temps de reacció per assolir conversions raonables i, en tots els casos, amb molt baixa selectivitat a γ -valerolactona i amb elevadíssima formació de humines.

Summary:

This doctoral thesis presents the development of different types of catalysts for the conversion of different biomass-derived compounds into γ -valerolactone, a compound with high added value.

Firstly, the study of the production of γ -valerolactone from levulinic acid, one of the most easily isolated compounds from biomass and with a high transformation potential, was carried out. This reaction requires a hydrogenation step and a dehydration step. This process has been studied using different sources of hydrogen and metallic catalysts to carry it out. Different types of Ni-based catalysts were synthesized on natural supports (attapulguite, sepiolite and treated sepiolite) by impregnation. The effect of the preparation method on the catalytic behavior was also studied. Thus, catalysts were synthesized by: simple impregnation with water, precipitation, deposition with urea and using a treatment with APTES (3-aminopropyltriethoxysilane).

The transformation of levulinic acid into γ -valerolactone was carried out at different temperatures and reaction times, using different hydrogen sources such as formic acid, molecular hydrogen, 2-propanol and a water + Zn system. When the transformation of levulinic acid was carried out using the water and Zn system, high yields were obtained to γ -valerolactone (greater than 98 % in just 2 hours at 180 °C), while the use of formic acid, 2-propanol and H₂ molecular did not produce very high γ -valerolactone yields using Ni catalysts. On the other hand, the use of 2-propanol as solvent and hydrogen source turned out to be very effective to achieve high yields of γ -valerolactone using methyl levulinate and ethyl levulinate. In addition, a comparison of the catalytic results obtained with the Ni catalyst and with ruthenium-based catalysts was made, which is the most widely used element for this reaction in the catalytic literature. It was observed that the use of Ru catalysts was only more effective when molecular hydrogen was used to carry out the hydrogenation, due to Ni was not able to use that pressurized hydrogen to carry out the hydrogenation process. However, using 2-propanol as the hydrogen source, the Ni catalysts were more efficient. It was therefore determined that the optimal catalyst depends on the reaction conditions used and the substrate used.

It should be noted that Ni catalysts are capable of produce γ -valerolactone from levulinic acid at temperatures close to room temperature. Thus, using hydrogen generated by reaction of Zn with water ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2$) produced a yield to γ -valerolactone upper than 25 % at only 30 °C.

In addition, furfural was also used as a substrate to carry out the production of γ -valerolactone in a single step. Different types of Zr-based catalysts were used using a silica material (silicic spheres) and sepiolite.

To carry out the transformation of furfural into γ -valerolactone in a single step, it has been described in the literature that the presence of Lewis acid sites and Brønsted acid sites are necessary, because both are necessary in at least one of the steps that take place in the transformation of furfural into γ -valerolactone: hydrogenation, dehydration/esterification, dehydration/ring opening or cyclization.

It was found that when using the support of SiO₂ spheres (SiSPH), the Lewis acid sites of ZrO₂ interact with the –OH groups on the surface of the support to generate Brønsted acid sites on the supported Zr catalysts, which are absent in pure ZrO₂ and in SiSPH. Therefore, if the amount of Zr added to the support is modified, the amount of Lewis and Brønsted acid sites of the catalyst can be controlled, optimizing this ratio to maximize the yield to γ -valerolactone. The catalyst with a Zr load close to 7 % achieved the best yield to γ -valerolactone, being 72.4 % after 8 hours at 180 °C using 2-propanol.

Regarding the Zr catalysts supported on sepiolite, the influence of basicity on the catalytic pathway for the production of γ -valerolactone from furfural was also studied. The basicity can be regulated with the amount of Zr added to the support, the greater the amount of Zr added, the greater the basicity of the catalyst and also the greater the acidity. The catalyst that showed the highest yield to γ -valerolactone was the one containing 9 % ZrO₂, close to 70 % after 12 hours of reaction at 180 °C. This catalyst presented a very good dispersion and small size of the ZrO₂ nanoparticles.

With both catalysts, the influence of the reaction time on the yields to different products was observed, being able to establish a reaction mechanism with the different intermediate reaction products. The use of 2-propanol was the most effective for the conversion of furfural to γ -valerolactone using both Zr catalysts. In addition, stability tests were carried out and it was observed that after 3 reaction cycles, the catalyst maintained its catalytic activity with only a slight decrease in the yield to γ -valerolactone.

In this work, the role of the Brønsted sites and the basic sites in the reaction to transform furfural into γ -valerolactone is discussed.

Finally, bimetallic catalysts based on Sn and Zr were synthesized to carry out the furfural conversion into γ -valerolactone in one-pot and also use it as a catalyst to carry out the

conversion of other substrates such as levulinic acid, methyl levulinate, ethyl levulinate, xylose, fructose and glucose. Zeolite Y was processed by a dealuminization treatment and subsequent inclusion of metal oxides was used. A synergistic effect between both metals was detected, since the bimetallic catalyst Sn:Zr with a molar ratio (1:1) was the one that presented the highest yield to γ -valerolactone. Thus, in just 1 hour of reaction at 180 °C in 2-propanol, a yield to γ -valerolactone close to 76 % could be achieved, much higher than that obtained with monometallic Sn or Zr catalysts. When this catalyst was used with levulinic acid, methyl levulinate and ethyl levulinate, high yields to γ -valerolactone were also achieved. However, when using xylose, fructose or glucose as substrates, the yields to γ -valerolactone achieved were very low (less than 10 % in all cases) even after 48 hours of reaction at 180 °C.

In this work it has been observed that the direct production of γ -valerolactone from sugars is very inefficient, requiring long reaction times to achieve reasonable conversions and, in all cases, with very low selectivities to γ -valerolactone and with very high formations of humines.

Contenido

Resumen.....	5
Resum.....	8
Summary.....	11
1. INTRODUCCIÓN	19
1.1. Uso de la biomasa como fuente de energía y bioeconomía	21
1.2. Composición de la biomasa.....	26
1.3. Procesado de la biomasa.....	28
1.4. Concepto de biorrefinería y biocombustible	31
1.5. Compuestos derivados de la biomasa lignocelulósica	34
1.6. Propiedades y aplicaciones de γ -valerolactona	36
1.7. Producción de γ -valerolactona a partir de diferentes sustratos.....	39
1.7.1. Producción de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico	41
1.7.2. Producción de γ -valerolactona a partir de alquil levulinatos.....	46
1.7.3. Producción de γ -valerolactona a partir de furfural.....	52
1.7.4. Producción de γ -valerolactona a partir de azúcares C5 y C6	60
a) Producción de γ -valerolactona a partir de azúcares C5	60
b) Producción de γ -valerolactona a partir de azúcares C6 y disacáridos	62
1.8. Referencias Introducción	67
2. OBJETIVOS.....	87
3. EXPERIMENTAL.....	93
3.1. Reactivos utilizados.....	95
3.2. Preparación de catalizadores.....	97
3.2.1. Preparación de catalizadores de níquel por impregnación con etanol.	97
3.2.2. Preparación de catalizadores de Ni usando diferentes métodos de síntesis	98
3.2.3. Preparación de catalizadores de Rutenio.....	100
3.2.4. Preparación de catalizadores de Zr sobre esferas de SiO_2	101
3.2.5. Preparación de catalizadores de Zr sobre SiO_2	102
3.2.6. Preparación de catalizadores de Zr sobre zeolita Y desaluminizada	102
3.2.7. Preparación de catalizadores de Zr sobre sepiolita	103

3.2.8.	Preparación de catalizadores soportados sobre zeolita Y desaluminizada.	103
3.2.9.	Preparación de catalizadores de Zr y Sn con ácido oxálico	104
3.3.	Técnicas de caracterización.....	105
3.3.1.	Adsorción y desorción de nitrógeno	106
3.3.2.	Difracción de Rayos x	109
3.3.3.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	110
3.3.4.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	112
3.3.5.	Espectroscopía de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (UV-vis)	114
3.3.6.	Espectroscopía infrarroja (IR)	114
3.3.7.	Desorción programada por temperatura (TPD)	115
3.3.8.	Espectroscopía de infrarrojo de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFT)	116
3.3.9.	Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES).	117
3.4.	Ensayos y análisis catalíticos	118
3.4.1.	Conversión de ácido levulínico a altas temperaturas y diferentes fuentes de hidrógeno	118
3.4.2.	Conversión de ácido levulínico a bajas temperaturas.....	119
3.4.3.	Conversión de alquil levulinatos con diferentes fuentes de hidrógeno	120
3.4.4.	Conversión de furfural en γ -valerolactona.....	121
3.4.5.	Conversión de azúcares en γ -valerolactona.....	121
3.5.	Método analítico	123
3.5.1.	Cromatografía de gases.....	123
3.5.2.	Método analítico para reacciones de LA.....	124
3.5.3.	Método analítico para reacciones de ML, EL y FF.	125
3.6.	Referencias material y métodos	127
4.	RESULTADOS	129
4.1.	Producción de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico	133
4.1.1.	Producción de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico a temperaturas estándar.....	133
4.1.2.	Producción de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico a bajas temperaturas	149
4.2.	Producción de γ -valerolactona a partir de alquil levulinatos.....	170

4.3.	Producción de γ -valerolactona a partir de furfural	190
4.3.1.	Producción de γ -valerolactona a partir de furfural usando catalizadores de Zr soportados sobre esferas de silicio ($ZrO_2/SiSPH$).....	191
4.3.2.	Producción de γ -valerolactona a partir de furfural usando catalizadores de Zr soportados sobre sepiolita (ZrO_2/Sep).....	209
4.3.3.	Producción de γ -valerolactona a partir de furfural usando catalizadores bimetalicos de Zr y Sn soportados sobre zeolita Y desaluminizada.....	229
4.4.	Producción de γ -valerolactona a partir de azúcares C5 y C6	254
4.5.	Referencias resultados y discusión	262
5.	CONCLUSIONS	273
5.1.	Conclusions of the production of γ -valerolactone from levulinic acid and its esters.....	275
5.2.	Conclusions of production of γ -valerolactone from furfural	278
5.3.	Conclusions of production of γ -valerolactone from sugars	280
6.	APÉNDICES	283
6.1.	Apéndice 1:Tablas	285
6.2.	Apéndice 2: Figuras	287

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Uso de la biomasa como fuente de energía y bioeconomía

En el último siglo la población ha experimentado un gran aumento, pasando de unas 2.500 millones de personas a más de 7.800 millones en el año 2020, y se espera que lleguen a los 10.000 millones en 2050. Esto ha provocado un efecto adverso sobre el medio ambiente. Por otro lado, este crecimiento ha estado vinculado a un desarrollo científico y tecnológico muy rápido y la energía se ha convertido en algo fundamental para el desarrollo de la sociedad [Kumar et al., 2020; Cropper & Griffiths, 1994]. El consumo de energía va en aumento cada año y la forma de producir energía ha hecho disminuir las reservas de algunas fuentes de recursos naturales como el carbón, el petróleo y el gas natural. Estos combustibles han sido los recursos más usados para la obtención de energía, pero son fuentes de energía no renovables. En España la generación de energía en 2006 a partir de fuentes de no renovables supuso el 93.2 % frente. Este porcentaje ha ido disminuyendo año tras año a favor del uso de energías renovables, hasta que en el año 2020 la producción de energía en España a partir de fuentes renovables alcanzó el 16.8 % (Tabla 1.1) [Cores, 2020]. En cambio la generación de electricidad en España a partir de fuentes no renovables supuso en el año 2021 un 53.4 % y fuentes de energía renovables fueron un 46.6 %, mientras que en el año 2015 la producción de electricidad a partir de fuentes renovables suponía el 37.1 % frente al 62.9 % de las no renovables. Esto indica que en España cada año se está produciendo un aumento en el uso de energías renovables, lo que hace que se esté dando una transición energética hacia fuentes de energía renovables, reduciendo así el consumo de energía de fuentes no renovables que pueden producir daños medioambientales y generan una dependencia energética de otros países debido a la ausencia de estas fuentes de energía en España. En el año 2020 se estima que a nivel global un 61 % de la electricidad sigue siendo generada por combustibles fósiles [Jones, 2021].

Tabla 1.1. Consumo de energía primaria en España. [Fuente: CORES, 2007; CORES, 2015; CORES, 2021]

Fuente	2006	2014	2020
Carbón	12.6	10.1	3.9
Petróleo	49.1	42.7	47.6
Gas Natural	20.8	19.9	22.7
Nuclear	10.9	12.6	9.1
Energías renovables	6.8	14.5	16.8

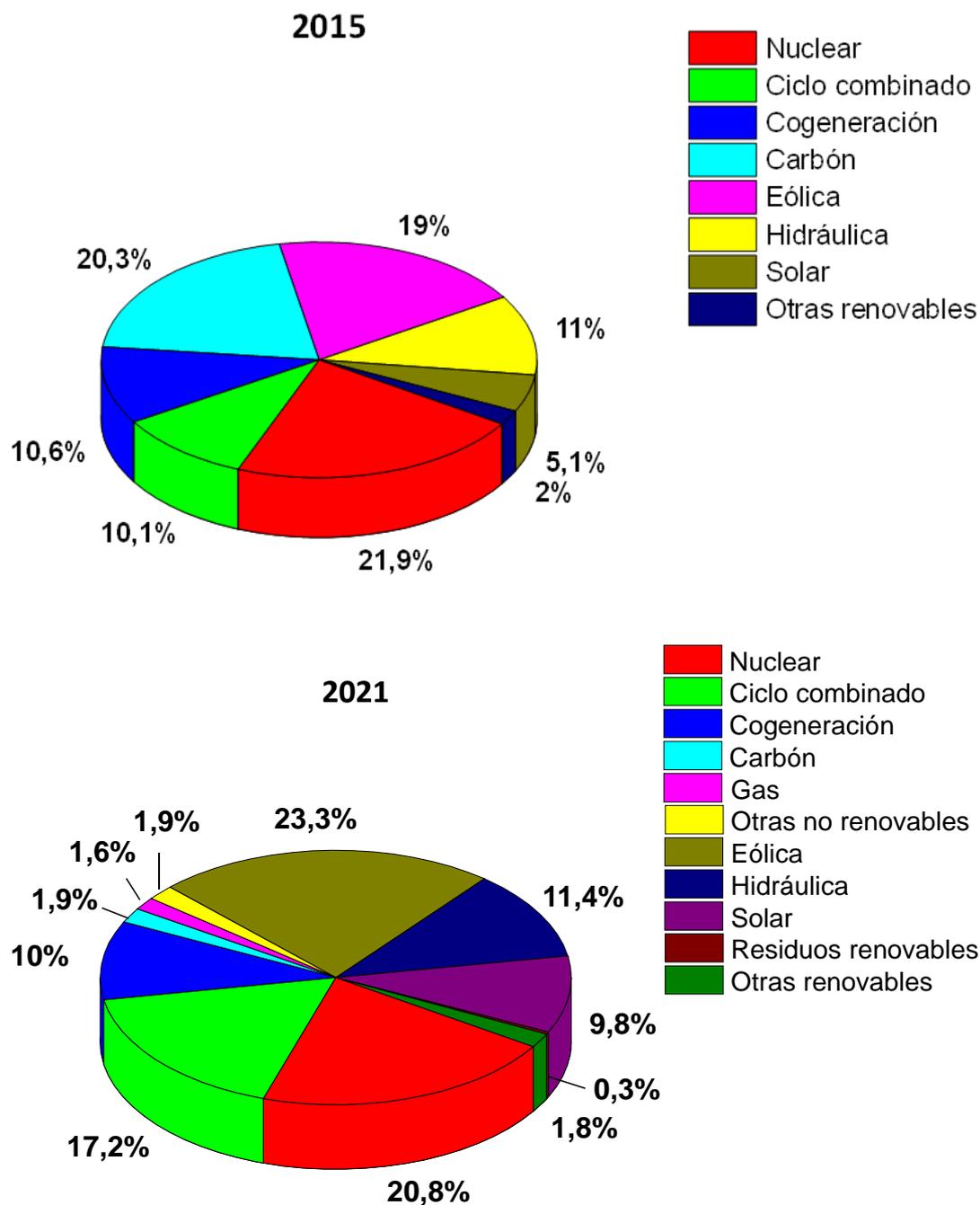


Figura 1.1. Procedencia de la electricidad producida en España en los años 2015 y 2021.

Por otra parte, el uso de los recursos fósiles ha causado problemas medioambientales, especialmente el aumento del efecto invernadero, debido a la emisión de gases durante la quema de los combustibles fósiles (emisión el dióxido de carbono (CO₂)). El incremento de los gases de efecto invernadero en la atmósfera ha generado un aumento de la temperatura del planeta. La quema de combustibles fósiles también está relacionada con la lluvia ácida debido a la presencia de óxidos de azufre y nitrógeno en los combustibles y que, al liberarse,

Introducción

reaccionan con el vapor de agua de la atmósfera y precipitan en forma de ácidos (sulfúrico y nítrico) incrementando la contaminación y dañando la vegetación [Govorushko, 2013; Rogelj et al., 2018; Roy et al., 2020; Hajilary et al., 2020]. Se calcula que el 23 % de las emisiones mundiales de CO₂ están causadas por el sector del transporte en el consumo de combustibles derivados de fuentes fósiles [Chávez-Sifontes, 2019].

Debido a los problemas medioambientales y sociales actuales, generados por el consumo de combustibles fósiles surge el concepto de la bioeconomía. La bioeconomía es un modelo económico que se basa en la producción de recursos biológicos renovables y la conversión de éstos en productos de alto valor añadido como pueden ser bioproductos o bioenergía. Según la FAO, la bioeconomía puede definirse como “la producción basada en el conocimiento y la utilización de recursos, procesos y métodos biológicos para proporcionar bienes y servicios de forma sostenible en todos los sectores económicos”. La bioeconomía tiene el objetivo de promover el uso de recursos renovables para la sustitución de los recursos basados en combustibles fósiles con el objetivo de lograr productos más sostenibles, contribuyendo así a la sostenibilidad de la economía en general y su involucración en la industria. La bioeconomía pretende impulsar el desarrollo sostenible y la economía circular. La economía circular tiene tres principios fundamentales: reutilizar, reparar y reciclar. Estos principios contribuyen a reducir la cantidad total de residuos y su impacto. Además, se contribuye a minimizar la contaminación del suelo, el aire y el agua, evitando los daños producidos al medio ambiente, el clima y la biodiversidad [Bugge et al., 2016; Pfau et al., 2014].

Por otra parte, la bioeconomía proporciona soluciones a algunos de los principales retos actuales de la humanidad, los cuales están relacionados con el cambio climático [McCormick & Kautto, 2013]:

- Garantizar la seguridad alimentaria y reducir el estrés hídrico.
- Gestionar de manera sostenible los recursos naturales para evitar su sobreexplotación.
- Reducir la dependencia de los combustibles fósiles e impulsar las energías renovables.
- Desarrollar acciones dirigidas a la mitigación y adaptación al cambio climático.
- Crear empleos verdes y mantener la productividad y la competitividad.
- Reducir la emisión de gases de efecto invernadero y mejorar la salud pública.

Por ello, ante los problemas medioambientales y de agotamiento de las reservas de los combustibles fósiles, se han propuesto nuevas tecnologías y métodos capaces de desarrollar

Introducción

energías renovables de gran alcance, rentables y ecológicas. Una de estas nuevas fuentes de energía ha sido el uso de la biomasa para llevar a cabo la obtención de combustibles y productos químicos de alto valor añadido, reduciendo así la dependencia de los recursos fósiles [Mika et al., 2018].

Se puede definir biomasa como “materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía”. Se considera como biomasa la madera y residuos forestales (como leña, serrín, residuos de fabricas de madera y papel), cultivos agrícolas y materiales de desecho (residuos de procesamientos de alimentos y cultivo), materiales biogénicos en los desechos sólidos urbanos (desechos de alimentos, jardín, madera, papel, aceites usados y grasas) y el estiércol animal y aguas residuales humanas (Figura 1.2) [Escobar et al., 2009; Serrano-Ruiz et al., 2011].

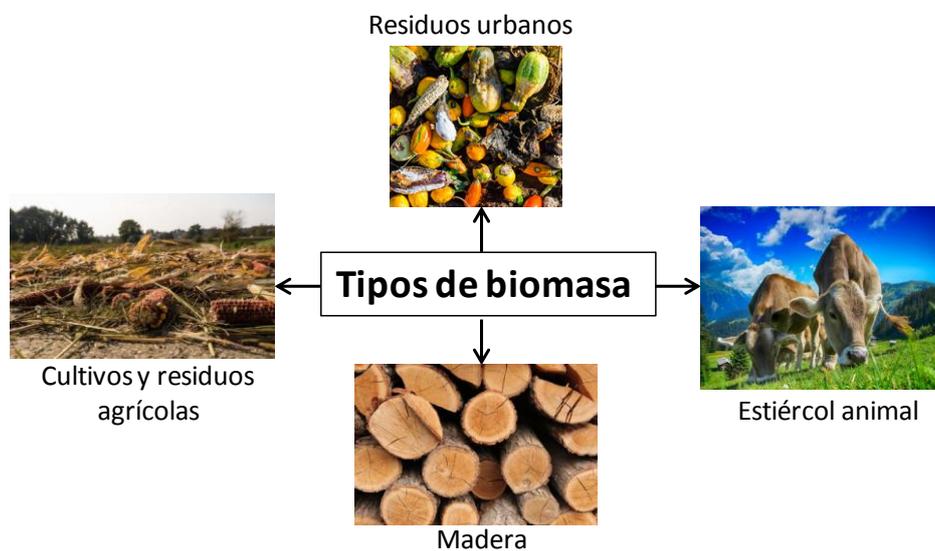


Figura 1.2. Tipos de biomasa.

En los últimos años ha habido un creciente interés en la valorización de la biomasa lignocelulósica, ya que es una fuente de energía renovable y abundante en la naturaleza, que presenta muchas ventajas medioambientales. Algunas de las ventajas que presentan el uso de fuentes vegetales como materia prima para la producción de biomasa es que tienen un ciclo cerrado de CO₂. En este ciclo, el CO₂ liberado mediante la transformación de biomasa en energía y productos químicos, es capturado por los vegetales y junto con agua y la energía solar, dan lugar a la producción de oxígeno y más material lignocelulósico mediante la fotosíntesis (Figura 1.3). Además, otra ventaja que presenta el uso de esta biomasa vegetal es su abundancia y presencia en todo el planeta, lo que facilitaría su disponibilidad y reduciría

Introducción

problemas de transporte de las materias primas. El uso de la biomasa representó en 2012 un 75 % de la contribución de todas las fuentes energéticas de tipo renovable y podría llegar a alcanzar un 25 % de la demanda energética mundial para el año 2035 [Kopetz, 2013]. Además, se calcula que un 10 % de los productos químicos orgánicos se producen a partir de la biomasa.

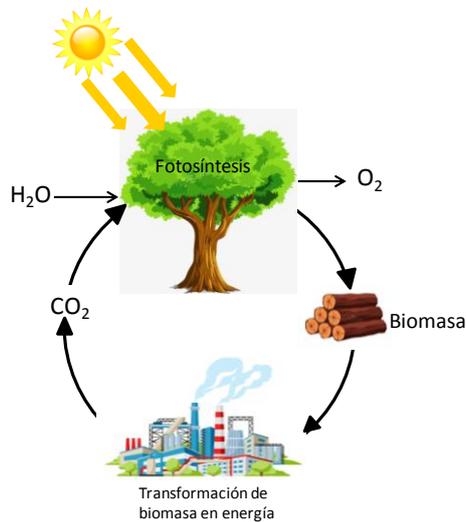


Figura 1.3. Ciclo de la producción de energía a partir de biomasa lignocelulósica.

1.2. Composición de la biomasa

La biomasa lignocelulósica está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Los porcentajes de cada uno de estos compuestos varían según el tipo de biomasa lignocelulósica utilizada, pero suelen ser un 35-50 % de celulosa, 20-35 % de hemicelulosa y 15-20 % de lignina (Figura 1.4) [Mood et al., 2013; Carroll & Somerville, 2009; Chen, 2014].

La celulosa es un homopolímero compuesto exclusivamente por moléculas de D-glucosa unidos por enlaces B-(1,4)-glucosídico que, si se hidroliza, puede transformarse en glucosa. Las cadenas de celulosas forman fibras unidas mediante enlaces de hidrógeno intra e inter moleculares. El grado de polimerización de la celulosa suele ser alto, alcanzando valores de 10.000 o más monómeros de glucosa. La celulosa es insoluble en agua y en la mayoría de disolventes orgánicos debido a su alto peso molecular y la poca flexibilidad de las cadenas poliméricas [Mood et al., 2013].

La hemicelulosa es un heteropolímero ramificado que contiene pentosas (β -D-xilosa y α -L-arabinosa), hexosas (β -D-manosa, β -D-glucosa, α -D-galactosa) y ácidos urónicos. El componente más abundante de la celulosa es el xilano, un polímero de xilasas unidas por enlaces β -(1,4). La hemicelulosa presenta un menor grado de polimerización que la celulosa y puede ser degradada por despolimerización a alta temperatura y deshidratación en medio ácido en sus monómeros de 5 y 6 carbonos [Mankar et al., 2021].

La lignina es un polímero complejo basado en compuestos fenólicos, principalmente monómeros de monolignol como precursores: alcohol p-coumarílico, alcohol de coniferilo y alcohol sinapílico. Las moléculas de estos alcoholes están unidas por diferentes tipos de enlaces formando una matriz compleja [Yan et al., 2020]. La lignina puede someterse a varios tratamientos para la producción de diferentes compuestos como vainillina por oxidación y/o conversión microbiana, a fenoles y cresoles por hidrogenación e hidrólisis, a acetileno y etileno mediante termólisis y ácido acético y metano si es tratada mediante pirolisis rápida. Pese a ello, sólo un 2 % de la lignina producida a partir de la biomasa es utilizada comercialmente para la obtención de productos de alto valor añadido, siendo el resto quemado directamente para la obtención de energía [Chávez-Sifontes & Domine, 2013].

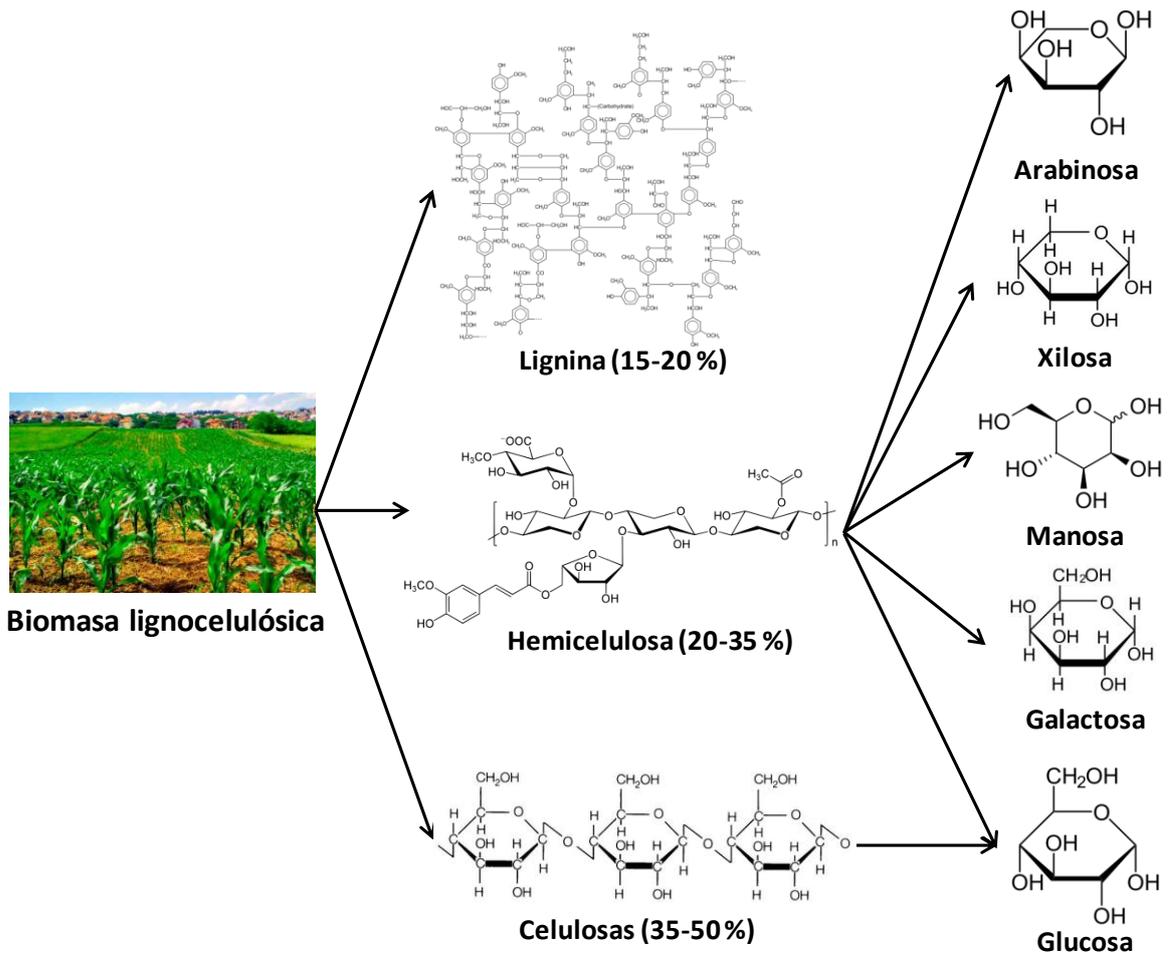


Figura 1.4. Composición de la biomasa lignocelulósica

1.3. Procesado de la biomasa

Existen diferentes técnicas para tratar y aprovechar la biomasa lignocelulósica. Los tratamientos a los que se somete a la biomasa se pueden clasificar en dos tipos: tratamientos termoquímicos, en los cuales se degradan todos los componentes de la biomasa, y tratamientos hidrolíticos en los cuales se produce una degradación de los polisacáridos en sus monosacáridos. Estos últimos tratamientos permiten la separación de los componentes de la biomasa. En la Figura 1.5 se muestra un esquema de los principales procesos hidrolíticos y termoquímicos del procesado de biomasa y los productos que pueden obtenerse.

Procesos termoquímicos:

- a) Combustión: este proceso es el más sencillo y utilizado a nivel tanto industrial como doméstico. Consiste en el aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica para la obtención de calor y electricidad. Este proceso supone la oxidación total de la biomasa a altas temperaturas en presencia de oxígeno. Aunque la biomasa tiene un menor poder calorífico que los combustibles fósiles, en los últimos años se ha mejorado la tecnología, aumentando su eficiencia, reduciendo los niveles de emisión de gases y costes [Magdziarz et al., 2017].
- b) Gasificación: en este proceso se lleva a cabo una combustión parcial de la biomasa a altas temperaturas (superiores a los 700 °C). Este proceso se desarrolla en una atmósfera pobre en oxígeno para producir gas de síntesis (principalmente CO y H₂), el cual puede ser utilizado en el proceso de Fischer-Tropsch para la producción de diésel y gasolina, entre otros. La ventaja de este proceso es que se puede utilizar cualquier tipo de biomasa lignocelulósica, pero se necesita que el gas producido esté libre de impurezas y agua para no tener problemas durante el proceso de Fischer-Tropsch, ya que se necesita una alimentación gas limpia [Alonso et al., 2010].
- c) Pirólisis: es la descomposición de la biomasa en ausencia de oxígeno a temperaturas relativamente bajas, típicamente entre 350 y 700 °C. A estas temperaturas la biomasa se descompone y tras enfriarse, se obtiene una mezcla líquida (llamado aceite de pirólisis o bioaceite o bio-oil) con una variedad de compuestos como ácidos, aldehídos, alcoholes, azúcares, ésteres, cetonas y aromáticos. Se necesitan tiempos cortos de

Introducción

residencia para maximizar la producción de este bioaceite, ya que para tiempos largos se produce la formación predominante de coque [Alonso et al., 2010; Elliott, 2007].

- d) Licuefacción: es una vía alternativa para producir Bioaceites. Consiste en la descomposición térmica catalítica de moléculas grandes para producir especies inestables de tamaño intermedio que polimerizan de nuevo en un bioaceite. Para realizar la licuefacción de la biomasa, ésta se mezcla con agua y catalizadores básicos como el carbonato sódico y se utilizan temperaturas más bajas que en la pirólisis (300-350 °C), mayores tiempos de residencia (5-60 min) y elevadas presiones (5-20 MPa). Operar a alta presión encarece el proceso respecto de la pirólisis, aunque se obtiene un producto con una menor cantidad de oxígeno que requiere un menor proceso de refinado, lo que lo hace más interesante para ser usado como combustible [Alonso et al., 2010].
- e) Carbonización hidrotermal: es un proceso de conversión de biomasa en combustibles sólidos a una temperatura relativamente baja (180-250 °C) a altas presiones (2-10 MPa) en presencia de agua. El producto obtenido, denominado “hidrochar”, presenta mejores características físico-químicas que la materia prima [Kumar et al., 2018].

Procesos hidrolíticos: estos procesos son más selectivos que los procesos termoquímicos y presentan una alta selectividad a determinados productos químicos intermedios o hidrocarburos específicos para combustible de transporte. Este proceso presenta la desventaja de tener que aislar los monómeros de los carbohidratos, encareciéndolo. Sin embargo, si se realiza en medio acuoso, los componentes hidrofóbicos como la lignina pueden separarse del resto fácilmente, reduciendo así los costes de separación [Alonso et al., 2010]. Los dos tipos principales de hidrólisis son:

- a) Hidrólisis ácida: en este tipo de hidrólisis, se utilizan ácidos en medios acuosos para llevar a cabo la conversión de biomasa a unas temperaturas moderadas. Se puede llevar a cabo mediante una disolución diluida o concentrada de ácido. En este proceso se rompen los polímeros de celulosa y hemicelulosa formándose monómeros (glucosa y xilosa principalmente). La hemicelulosa se hidroliza más fácilmente que la celulosa [Zhou et al., 2011]. Los ácidos más comunes que se utilizan para llevar a cabo esta hidrólisis suelen ser HCl y H₂SO₄. Este tipo de hidrólisis presenta como inconvenientes la formación de huminas (sustancias sólidas macromoleculares a base de carbono) y la separación de los ácidos utilizados de los productos así como su peligrosidad. Para

Introducción

evitar estos problemas, en los últimos años se han utilizado catalizadores sólidos ácidos como las zeolitas, resinas poliméricas carbonas y óxidos metálicos entre otros [Triantafyllidis et al., 2015].

- b) Hidrólisis enzimática: este tipo de hidrólisis se lleva a cabo con enzimas o microorganismos que pueden convertir la biomasa en monómeros a partir de carbohidratos. Estas enzimas son mucho más selectivas a los productos de interés y presentan la ventaja frente a otros tratamientos químicos de que pueden ser utilizadas en condiciones de operación moderadas y no corrosivas. Además se obtienen altos rendimientos y presentan costes de operación más bajos comparados con la hidrólisis ácida [Modenbach & Nokes, 2013; Hernández-Beltrán & Hernández-Escoto, 2018].

Además, también existen otros procesos de hidrólisis como la hidrólisis ácida asistida por líquidos iónicos y la solvolisis. Mediante la hidrólisis ácida asistida por líquidos iónicos se pueden obtener mayores rendimiento a glucosa a partir de celulosa pero el alto coste de los líquidos iónicos y la problemática de su reutilización ha hecho que todavía se encuentre en estudio y todavía lejos de una posible implementación a escala industrial [Zhou et al., 2011]. En la solvolisis, se lleva a cabo el tratamiento de la biomasa con otros disolventes o mezclas con agua y catalizadores ácidos para llevar a cabo la separación de sus componentes.

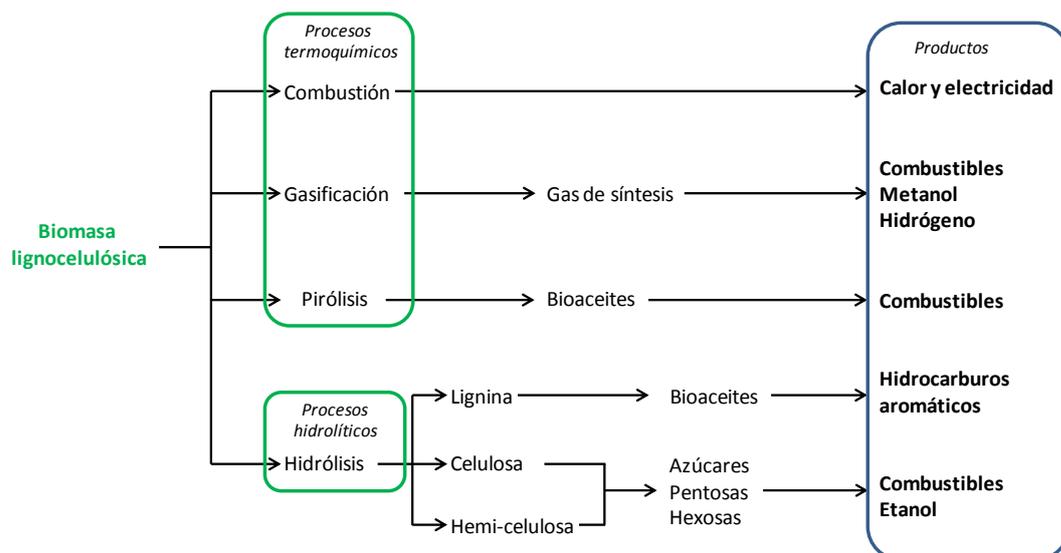


Figura 1.5. Esquema de los procesos de tratamiento de biomasa lignocelulósica para la obtención de productos de interés [Chavez-Sifontes, 2019; Alonso et al., 2010].

1.4. Concepto de biorrefinería y biocombustible

Se puede definir “biorrefinería” como una estructura que integra procesos de conversión de biomasa, la separación de sus componentes principales y aplica distintos procesos para la producción de combustibles, energía y productos químicos de alto valor añadido. También se puede definir biorrefinación como el procesamiento sostenible de biomasa en un espectro de productos comercializables y energía [Xing et al., 2010; Cherubini, 2010]

Las biorrefinerías se pueden clasificar de diferentes modos, según el tipo de materia prima que usen, según el tipo de tecnología empleada o según su madurez. Si tenemos en cuenta el tipo de materia prima que usan y los compuestos que pueden ser producidos, se pueden clasificar en tres tipos diferentes:

1. Biorrefinerías que utilizan cultivos de trigo, maíz o caña de azúcar como materia prima para producir etanol por fermentación de carbohidratos.
2. Biorrefinerías que utilizan la misma materia que en el caso anterior pero producen compuestos de alto valor añadido.
3. Biorrefinerías que utilizan fracciones de la biomasa para la producción de productos químicos y combustibles.

En las biorefinerías se puede fraccionar la biomasa de diferentes formas: mediante procesos mecánicos (fraccionamiento, prensado y reducción), térmicos (gasificación y pirolisis), químicos (hidrólisis ácida, síntesis, esterificación) y bioquímicos (fermentación, digestión, conversión enzimática) [Xing et al., 2010]. En la Figura 1.6 se muestra un esquema clásico del procesamiento de biomasa que se realiza en una biorrefinería [Chávez-Sifontes, 2019].

Introducción

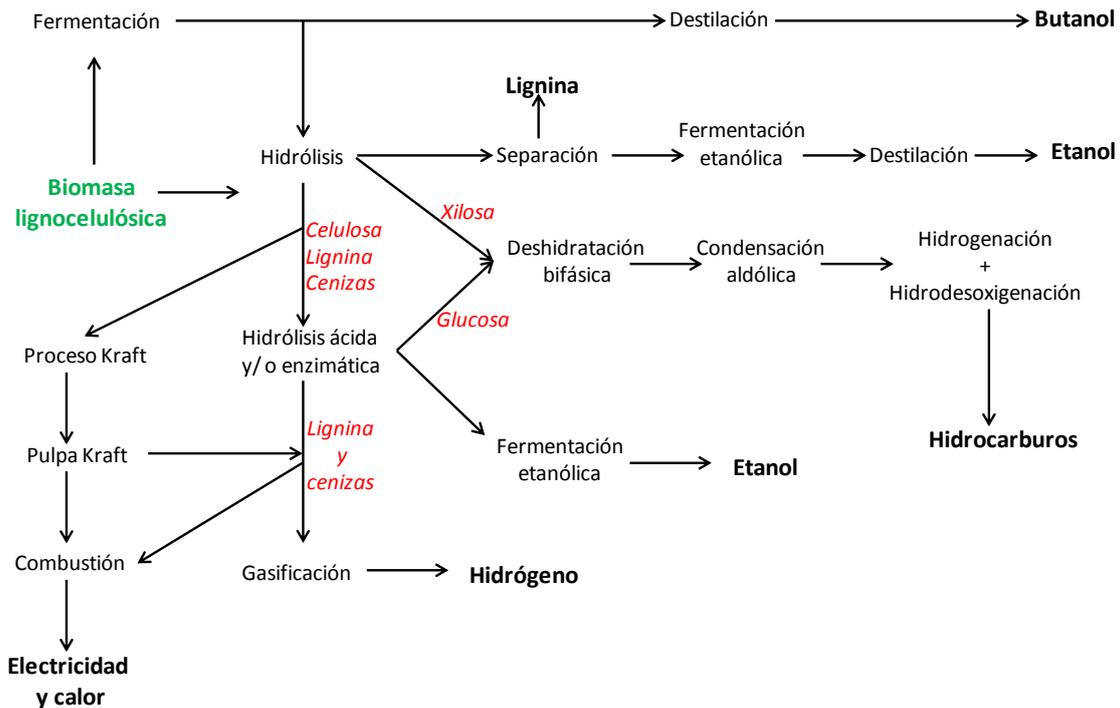


Figura 1.6. Esquema del procesamiento de biomasa realizado en una biorefinería [Chavez-Sifontes, 2019; Xing et al 2010].

En las biorefinerías se puede llevar a cabo también la producción de biocombustibles líquidos. Según su uso final se denominan biocarburantes, si se emplean para el transporte, o biolíquidos, si se destinan a usos energéticos distintos del transporte, como para producción de electricidad, calor y frío [Agencia Andaluza de la Energía, 2018; López Giménez, 2019].

Los biocombustibles se pueden clasificar en biocombustibles de 1ª, 2ª, 3ª y 4ª generación dependiendo de la materia prima utilizada y de la antigüedad y complejidad de los procesos para su producción.

- a) Biocombustibles de primera generación: son aquellos producidos por la fermentación de azúcares o carbohidratos (por ejemplo el etanol, metanol y el butanol), digestión anaerobia de residuos orgánicos (bio-gas) y la trans-esterificación de aceites y grasas (biodiesel). Estos biocombustibles presentan la ventaja de su relativa facilidad de procesamiento y su baja emisión de gases de efecto invernadero, aunque por otra parte, tiene la desventaja de que para producirlos hay que desviar parte de cultivos alimenticios que podrían ser utilizados para consumo humano. Son biocombustibles con un elevado grado de desarrollo y que su producción está implementada a gran escala a nivel industrial.

Introducción

- b) Biocombustibles de segunda generación: son generados por residuos agrícolas y forestales con un coste muy reducido, y además, se evita el desvío de cultivos alimenticios para consumo humano como ocurre en el caso de los combustibles de primera generación. La principal desventaja que presentan los biocombustibles de segunda generación es su mayor coste de producción respecto a los de primera generación. La característica común de los biocombustibles de segunda generación es la materia prima empleada, la biomasa lignocelulósica. Así, a partir de esta biomasa lignocelulósica se pueden obtener: bioetanol, bio-hidrógeno, syngás, bioaceites, biometanol, biobutanol y diesel sintético.

- c) Biocombustibles de tercera generación: se denominan así los biocombustibles que se producen a partir de cultivos bioenergéticos especialmente diseñados o adaptados (mediante técnicas de biología molecular e ingeniería genética para aumentar su densidad energética y aumentar su velocidad de crecimiento) para mejorar el rendimiento y la conversión de biomasa a biocombustibles. Como ejemplo se pueden destacar cultivos que producen plantas con contenidos bajos en lignina, lo que permite reducir los costes de pretratamiento y aumentar la producción.

- d) Biocombustibles de cuarta generación: son aquellos producidos mediante el uso de bacterias modificadas genéticamente que sean capaces de captar dióxido de carbono u otra fuente de carbono como materia prima para producir biocombustibles directamente. Este tipo de biocombustibles todavía se encuentra en fase experimental, debido a su complejidad tecnológica para desarrollar sistemas biológicos productivos y el elevado coste de la investigación y diseño de los mismos. Por otra parte, presentan la ventaja de poder captar CO₂ para su conversión en biocombustibles, lo que ayudaría a reducir la emisión de gases de efecto invernadero [Lee & Lavoie, 2013; Marín, 2009; Chávez-Sifontes, 2019].

1.5. Compuestos derivados de la biomasa lignocelulósica

A partir de la biomasa lignocelulósica pueden obtenerse diferentes productos de interés, los llamados “building blocks”, que son compuestos que pueden ser producidos a partir de azúcares vía biológica o química. Estos “building blocks” pueden ser procesados en un amplio número de compuestos químicos o materiales de alto valor añadido. Al principio se establecieron 30 “building blocks” de elevado interés, pero la lista se redujo a 12 al examinar los mercados potenciales para los componentes básicos y sus derivados y la complejidad técnica de las vías de síntesis [Werpy & Petersen, 2004]. Los 12 compuestos seleccionados fueron:

- 1,4-diacidos (succínico, fumárico y málico)
- Ácido 2, 5-furano dicarboxílico
- Ácido 3-hidroxi-pentanoico
- Ácido aspártico
- Ácido glucárico
- Ácido glutámico
- Ácido itacónico
- Ácido levulínico
- 3-hidroxi-butilolactona
- Glicerol
- Sorbitol
- Xilitol/arabinitol

Además entre los 30 seleccionados en un primer momento se encontraban compuestos importantes como el furfural, el ácido cítrico o la lisina, entre otros [Werpy & Petersen, 2004].

Si el procesamiento de la biomasa lignocelulósica se lleva a cabo mediante hidrólisis enzimática o catalítica, se pueden obtener diversos productos químicos de gran interés, y compuestos intermedios para la producción de otros compuestos de interés. Si la celulosa se trata de una manera adecuada en fase acuosa se puede descomponer para formar glucosa. Tratamientos similares pero a la hemicelulosa, puede dar lugar a la formación de diversos azúcares, principalmente xilosa [Dhepe & Fukuoka, 2008; Yan et al 2015a]. Algunos de los procesos en fase acuosa son: hidrólisis ácida, hidrólisis enzimática, hidrólisis ácida asistida por líquidos iónicos y solvolisis.

Introducción

A partir de glucosa y xilosa pueden obtenerse diferentes tipos de compuestos mediante reacciones de deshidratación, como el hidroximetil furfural (HMF) a partir de la glucosa y furfural (FF) y furfural alcohol (FAL) a partir de la xilosa [Qi et al., 2014; Hernández et al., 2016]. Estos compuestos producidos a partir de los azúcares derivados de biomasa, además, pueden reaccionar para formar otras moléculas de interés, que pueden ser transformadas en productos finales. Por ejemplo el HMF puede ser deshidratado para formar ácido levulínico (LA) y ácido fórmico (FA), y el FF puede ser transformado a alquil levulinato (AL) mediante un proceso de deshidratación, hidrogenación y catálisis ácida (Figura 1.7) [Qu et al., 2020; Lau et al., 2021; Chamnankid et al., 2014; Karnjanakom et al., 2021; Delbecq et al., 2018; Rakngam et al., 2021; Yan et al., 2014].

Algunos de los compuestos producidos a partir de estos azúcares derivados de biomasa son compuestos de valor añadido y otros son considerados compuestos intermedios para la producción de otros compuestos. Uno de los compuestos finales que puede ser obtenido a partir de estos derivados de biomasa y presenta un alto valor añadido es la γ -valerolactona (GVL). La GVL ha sido estudiada en los últimos años debido a sus diversas aplicaciones y sus propiedades fisicoquímicas. Este compuesto puede ser producido catalíticamente (usando catalizadores y condiciones adecuados) mediante reacciones de hidrogenación y deshidratación a partir de ácido levulínico, alquil levulinatos, furfural y furfural alcohol. Además, también puede producirse a partir de azúcares principalmente fructosa, glucosa y xilosa entre otros. Por otra parte el ácido fórmico formado a partir de la glucosa puede ser utilizado como fuente de hidrógeno para llevar a cabo la reacción de hidrogenación para formar GVL [García-Sancho et al., 2021; Huber et al., 2006; He et al., 2021; Yan et al., 2015a].

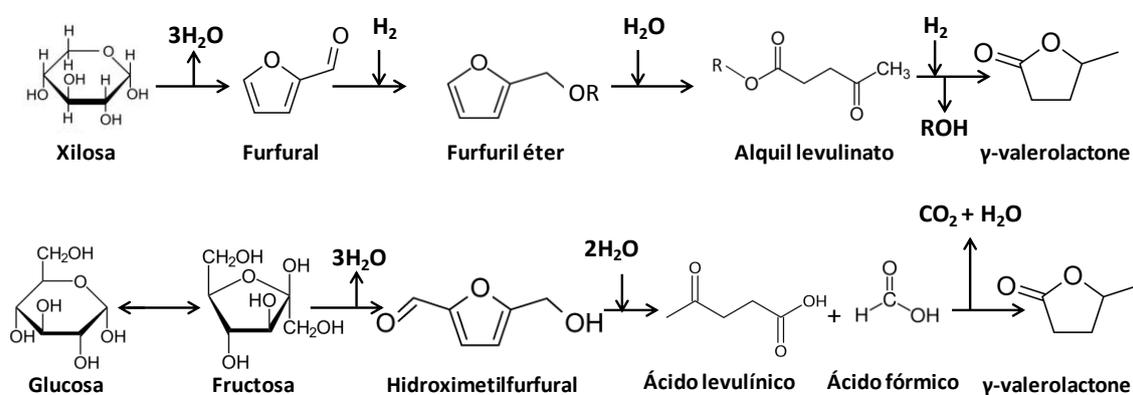


Figura 1.7. Esquema conversión de glucosa y xilosa en valerolactona.

1.6. Propiedades y aplicaciones de γ -valerolactona

La γ -valerolactona (GVL) es un compuesto químico seguro, biodegradable, no tóxico y además presenta buenas propiedades de transporte y almacenamiento. La GVL es un líquido incoloro con un bajo punto de fusión (-31 °C), un alto punto de ebullición (207 °C) y un alto punto de inflamabilidad (96 °C), lo que la hace un compuesto químico seguro y fácil de almacenar. Además es soluble en agua y es, en la práctica, inerte en medio acuoso. De hecho, se ha descrito en la bibliografía que no reacciona con el agua a temperaturas inferiores a 60 °C durante periodos inferiores a 4 semanas [Zhang, 2016; Horváth et al., 2018]. Por todo ello, se considera a la GVL como un disolvente verde, el cual se define como “un disolvente que hace que un producto o proceso tenga un impacto ambiental durante todo su ciclo de vida” [Jessop, 2017].

Una de las aplicaciones de la GVL es como disolvente para el procesamiento de biomasa, ya que puede solubilizar todas las fracciones de la biomasa lignocelulósica lo que evita el uso de reactivos costosos, como enzimas o líquidos iónicos, y el empleo de procesos de separación complejos [Xue et al., 2016; Motagamwala et al., 2016]. En un estudio con un sistema bifásico de GVL con una disolución acuosa de HCl para la descomposición de la celulosa para formar ácido levulínico y ácido fórmico, se constató que la celulosa se disolvió completamente. El uso de GVL como disolvente facilitó la extracción del producto final [Wettstein et al., 2012]. En otro estudio [Luterbacher et al., 2014], GVL y una mezcla acuosa de H₂SO₄ fue usada para degradar rastrojo de maíz, madera dura y madera blanda, con un rendimiento de carbohidratos entre el 70 y el 90 %. Un sistema de GVL/agua fue usado para la degradación de *Eucalyptus globulus* con una recuperación del 80 % de celulosa, hemicelulosa y lignina [Lê et al., 2016]. También la GVL fue usada directamente como disolvente para la conversión de hemicelulosa en furfural con un rendimiento del 80 % usando además H-mordenita como catalizador ácido [Gürbüz et al., 2013].

La aplicación más importante que se le asigna a la GVL es como biocombustible. Su uso como biocombustible, se debe a que su energía de combustión es elevada y similar que la del etanol (29.7 MJ/Kg) [Alonso et al., 2013]. Además, se han hecho estimaciones que indican que la GVL pueda sintetizarse a gran escala con precios competitivos, lo que la convierte en un potencial combustible. En cualquier caso, si se compara con los combustibles fósiles, la GVL tiene una densidad energética y un número de cetano más bajos y una solubilidad en agua más elevada,

Introducción

lo que limita su aplicación directa en la producción de combustible para transporte. Por ello, se ha estudiado la posibilidad de usarla como aditivo para combustibles al igual que el etanol. Su ventaja frente a los alcoholes y éteres es que presenta una presión de vapor más baja (3.5 kPa at 80 °C), controlando mejor la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs). GVL puede ser mezclada con gasolina y diésel descendiendo sólo levemente el rendimiento del motor. Sin embargo, las emisiones de CO, hidrocarburos totales y humo se reducen considerablemente, por lo que el uso de GVL como aditivo y componente de carburantes puede reducir la contaminación [Dutta et al., 2019].

Por otra parte, la GVL puede utilizarse para la producción de otros compuestos químicos (Figura 1.8) [Kerkel et al., 2021], como por ejemplo:

-1,4 pentanodiol: para la fabricación de poliésteres biodegradables, además de ser un intermedio en la producción de compuestos químicos para cosméticos y farmacéuticos. Uno de los productos que se puede obtener a partir de él es el 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF), disolvente utilizado para llevar a cabo reacciones organometálicas, reacciones bifásicas, y para producir promaquina. Además el 2-MTHF es un aditivo para la gasolina y el diésel [Simakova et al., 2020; Yan et al., 2017].

-Ácido pentenoico: puede sintetizarse por hidrogenación y apertura del anillo de la GVL. Este ácido puede utilizarse para la producción de buteno, el cual puede usarse para la formación de alcanos para producir combustibles. Además, el ácido pentenoico puede transformarse a ácido pentanoico mediante un proceso de hidrogenación. El ácido pentanoico puede ser transformado a 5-nonanona, que se puede usar para fabricar alcanos para combustibles. Además el ácido pentanoico también puede utilizarse para producir ésteres valéricos para fabricar biodiesel y sirven además como aditivos en la industria cosmética debido a sus propiedades aromáticas. El ácido pentenoico también puede ser transformado a metil pentenoato, aunque éste puede ser producido directamente a partir de la GVL mediante reacción con metanol. El metil pentenoato además puede ser transformado en dimetil adipato, un precursor del nylon [Alonso et al., 2010; Lange et al., 2007].

-Butanodieno: puede utilizarse para formar p-xileno, y como componente de la gasolina donde destaca por su elevado índice octano [He et al., 2017].

Introducción

- γ -hidroxiamidas: compuesto que se forma por apertura del anillo de la GVL y por la sustitución del grupo carbonilo por un grupo amino. Este compuesto puede emplearse para producir poliésteres y poliuretanos [He et al., 2017].

- α -metileno- γ -valerolactona: este compuesto se obtiene mediante la reacción de γ -valerolactona con formaldehído. Es un precursor de polímeros acrílicos, como el metil metacrilato [Manzer, 2004].

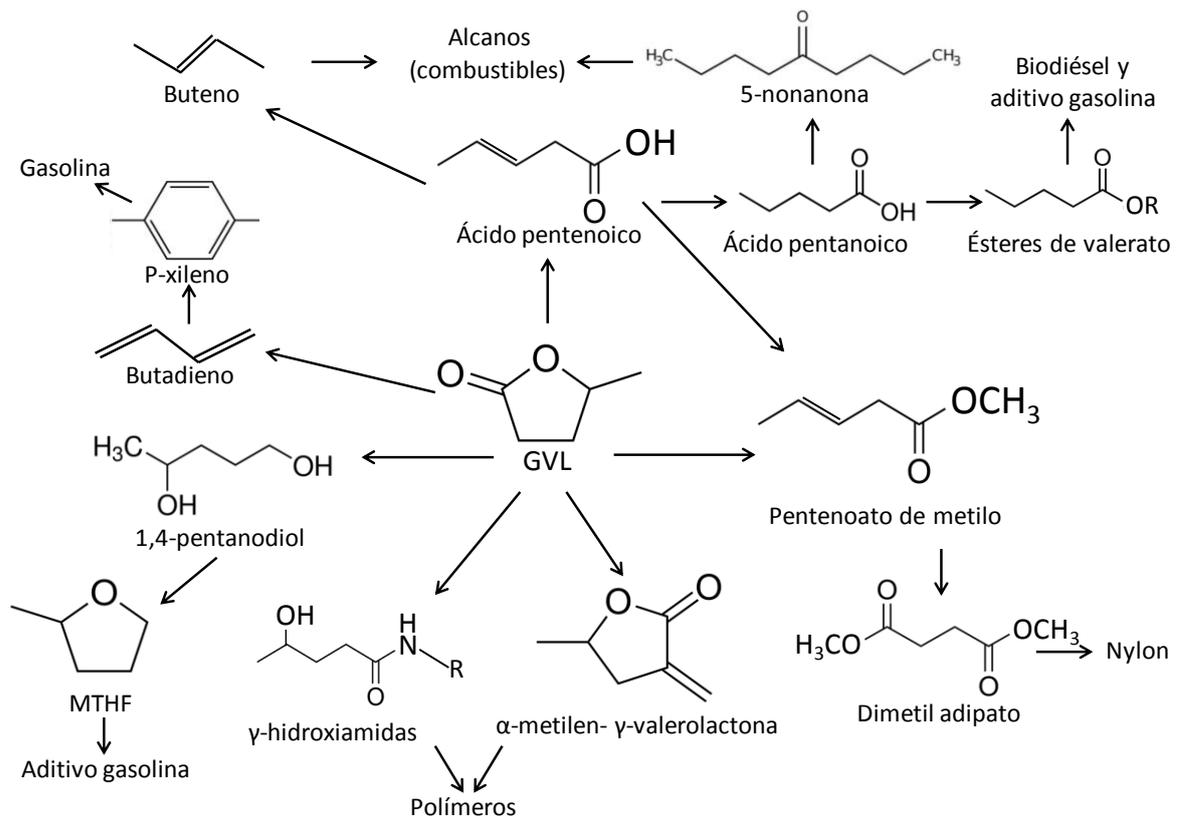


Figura 1.8. Productos de interés producidos a partir de GVL.

1.7. Producción de γ -valerolactona a partir de diferentes sustratos

La γ -valerolactona (GVL) puede ser obtenida a partir de diferentes compuestos derivados de la biomasa, pero el proceso más estudiado ha sido su síntesis a partir de ácido levulínico (LA) y de alquil levulinatos (AL) [Yan et al., 2015b]. Para que esta conversión tenga lugar es necesario que existan las condiciones de reacción adecuadas, tales como una fuente de hidrógeno para llevar a cabo la reacción de hidrogenación y un catalizador activo y selectivo. También es importante la selección del disolvente para llevar a cabo la reacción, así como la temperatura y el tiempo de reacción. La producción de GVL a partir de otros compuestos diferentes al ácido levulínico y sus ésteres también ha sido estudiada, como por ejemplo a partir de furfural (FF), furfural alcohol (FAL), azúcares C5 y C6 e incluso a partir de lignocelulosa a través de procesos de una sola etapa o “one-pot” o procesos en dos etapas [Yu et al., 2019; Mariscal et al., 2016; Ren et al., 2019; Sivasubramaniam & Amin, 2015]. Los trabajos sobre la producción catalítica de GVL a partir de LA y sus ésteres debido a que, aunque no son compuestos tan baratos como las materias primas, la GVL puede ser producida de manera más sencilla y con mayores rendimientos que a partir de carbohidratos, FF y FAL.

Algunos de los catalizadores más usados para llevar a cabo la síntesis de GVL están basados en metales nobles como el Ru, Pd, Pt y Au, especialmente en Ru. Sin embargo, debido al elevado coste de los metales nobles se está prestando especial atención a catalizadores basados en metales no nobles como el Ni, Fe, Cu, Co y Zr. Desafortunadamente, los resultados catalíticos son peores ya que no alcanzan valores similares a los catalizadores basados en metales nobles [Yan et al., 2015a].

Una manera habitual de incorporar un centro catalítico metálico es mediante su deposición sobre un soporte. Así, los metales se soportan sobre diferentes tipos de materiales para conseguir diferentes objetivos como aumentar el área superficial, obtener un efecto sinérgico entre las nanopartículas metálicas y el soporte, y mejorar las propiedades térmicas y mecánicas. Soportando un metal se puede conseguir que usando una cantidad muy pequeña de metal, se produzca una buena dispersión de éste sobre el soporte, aumentando así la actividad catalítica. En nuestro caso, se podrían obtener mayores conversiones de sustrato y rendimientos a GVL más elevados [Wright & Palkovits, 2012; Du et al., 2011]. En diversos artículos se ha estudiado el efecto que ejerce el soporte sobre la actividad catalítica del catalizador, ya que, dependiendo del tipo de reacción, del metal y del disolvente empleado

Introducción

hay soportes con una mejor actividad catalítica que otros [Luo et al., 2013]. Algunos de los soportes más utilizados han sido el carbón activo (AC), el óxido de titanio (TiO₂), diferentes tipos de zeolitas (B, Y, HZSM5) y la alúmina (Al₂O₃) [Bai et al., 2021; Luo et al., 2013; Hengst et al., 2015]

Para que la producción de GVL tenga lugar, ha de producirse una hidrogenación por transferencia catalítica (CTH de sus siglas en inglés “catalytic transfer hydrogenation”) del compuesto que se va a transformar, ya sea ácido levulínico (LA), metil levulinato (ML), etil levulinato (EL), furfural (FF) o azúcares. Para llevar a cabo la reacción de hidrogenación se han estudiado varias fuentes de hidrógeno. La fuente de hidrógeno más utilizada ha sido el hidrógeno molecular presurizado, pero debido al alto coste y a sus problemas de transporte, también se han estudiado otras fuentes como el ácido fórmico (FA) y el uso de alcoholes [Feng et al., 2018; Zhou et al., 2020a]. Los alcoholes presentan además una doble función ya que, además de ser una fuente de hidrógeno, pueden actuar como disolventes. Los alcoholes también promueven la hidrogenación por transferencia catalítica (CTH) para la formación de GVL.

El ácido fórmico puede, además, obtenerse de forma equimolar junto con el LA durante el proceso de hidrólisis de la celulosa, donde la glucosa puede convertirse en LA y FA. Este FA puede ser descompuesto catalíticamente en H₂ y CO₂ y, además, su uso puede abaratar los costes de producción [Haan et al., 2007]. El uso de FA como fuente de hidrógeno “in situ” para la hidrogenación selectiva de LA, se ajusta perfectamente con el principio de la economía atómica [Tang et al., 2014a].

Además de estas fuentes de hidrógeno, el agua puede también emplearse como fuente de hidrógeno debido a que es un recurso abundante, económico y “eco-friendly”. Desafortunadamente, la disociación del H-O para formar H₂ no es sencilla. Por ello, se debe recurrir a alguna estrategia para facilitarla. Así, el hidrógeno puede obtenerse a partir de la disociación de agua mediante el uso de metales en condiciones hidrotérmicas suaves. Cuando se dan las condiciones adecuadas de reacción estos metales reaccionan con el agua oxidándose y produciendo hidrógeno el cual puede ser utilizado para la reacción de hidrogenación y formar GVL. Algunos de los metales más utilizados para llevar a cabo esta disociación del agua y producir hidrógeno han sido el Zn, Fe, Al, Mn, Ni, Co, Cu y Cr. Algunos de estos metales ya han sido utilizados para utilizar el agua como fuente de hidrógeno y producir GVL a partir de LA [Zhong et al., 2017; Zhou et al., 2020b]. Las reacciones que tienen lugar en el caso de usar zinc son: $Zn + H_2O \rightarrow ZnO + H_2$.

1.7.1. Producción de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico.

El ácido levulínico (LA) o ácido 4-oxopentanoico es una molécula con un grupo carboxílico y un grupo cetónico de bajo peso molecular, el cual puede obtenerse a partir de la deshidratación de azúcares de 6 carbonos (hexosas) bajo condiciones ácidas. El LA es una de las moléculas plataforma más importantes entre los compuestos químicos derivados de la biomasa lignocelulósica, ya que puede ser convertida a una variedad de productos con un alto valor añadido, siendo uno de estos compuestos la γ -valerolactona (GVL) [Yan et al., 2015b].

La conversión de LA a GVL se lleva a cabo en dos pasos y puede ocurrir mediante dos vías de reacción. En primer lugar, el LA puede ser hidrogenado para producir ácido 4-hidroxipentanoico como un intermedio de reacción y luego puede ser deshidratado y tras una ciclación producir la GVL. Sin embargo, cuando la temperatura de reacción es alta (generalmente cuando es superior a 180 °C), el grupo carbonilo puede ser enolizado y se produce una deshidratación del LA dando lugar a la formación de α -angelica lactona que luego, al ser hidrogenada, puede transformarse en GVL [Dutta et al., 2019; Jing et al., 2019; Sun et al., 2016] (Figura 1.9).

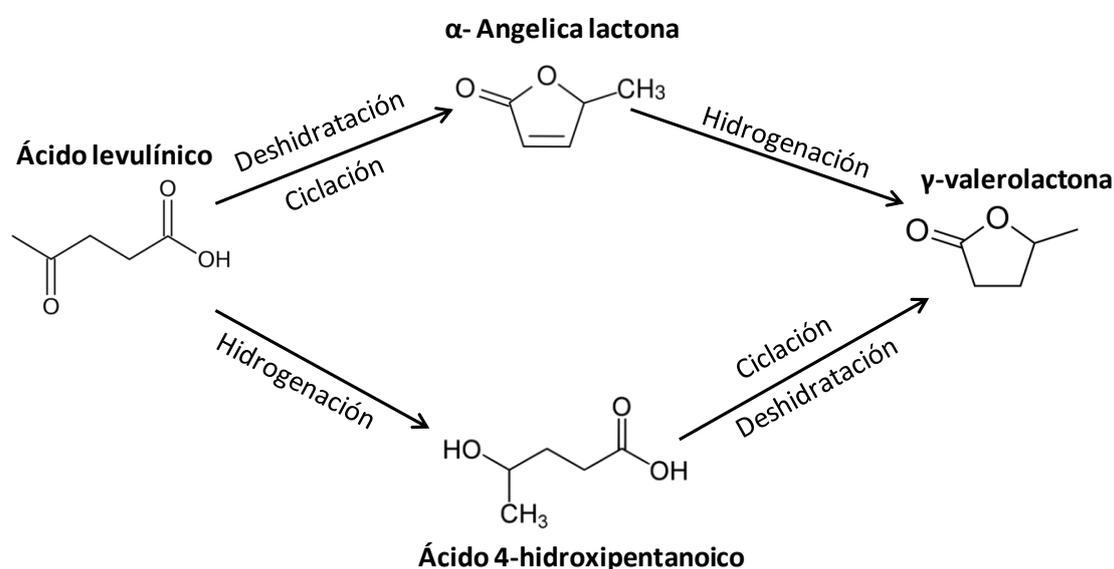


Figura 1.9. Esquema de transformación de ácido levulínico en valerolactona

En la Tabla 1.2 se muestran los resultados de algunos estudios sobre la transformación de LA en GVL utilizando diferentes tipos de disolventes, fuentes de hidrógeno, catalizadores basados en metales nobles y no nobles y diferentes temperaturas y tiempos de reacción. En esta tabla

Introducción

puede apreciarse que se han usado alcoholes como isopropanol y el 2-butanol para llevar a cabo la hidrogenación catalítica del LA en GVL, ya que, además de ser usados como fuente de hidrógeno y disolvente ayudan a reducir el leaching que pueda producirse de los catalizadores. También se han empleado hidrógeno molecular y ácido fórmico en diferentes tipos de disolventes, como el agua, dioxano o THF, observándose generalmente, que la selectividad hacia GVL es mayor si se usa agua como disolvente [Dutta et al., 2019].

Los primeros estudios realizados sobre la transformación de LA en GVL fueron realizados con catalizadores basados en metales nobles. El metal más estudiado es el Ru, puesto que es el que mejores resultados proporcionaba. En los primeros trabajos publicados sobre esta reacción se utilizaban altas presiones de hidrógeno molecular en diferentes tipos de disolvente, usando altas temperaturas y largos tiempos de reacción [Manzer, 2004; Upare et al., 2011]. Con el paso del tiempo y para disminuir los costes del proceso de obtención de GVL, se han estudiado catalizadores y condiciones de reacción que permiten llevar a cabo la reacción a temperaturas relativamente bajas y tiempos de reacción más cortos, consiguiendo rendimientos a GVL altos. Un ejemplo de esto es el caso de Van Nguyen et al 2019, donde, usando catalizadores de Ru, se han obtenido rendimientos a GVL superiores al 99 % a temperaturas de 60 °C. Por otra parte, Son et al. [Son et al., 2014] desarrollaron un catalizador de Au soportado sobre ZrO₂ y usando FA como fuente de hidrógeno y agua como disolvente, obtuvieron un rendimiento a GVL del 77 % tras 5 horas a 150 °C. Gracias a una buena dispersión del Au sobre el ZrO₂ se pudo descomponer selectivamente el ácido fórmico en CO₂ y H₂ y poder llevar a cabo la reacción de hidrogenación de LA.

El uso de metales nobles para el desarrollo de catalizadores para la transformación de LA en GVL estaba bastante extendido y se obtenían rendimientos muy altos a GVL con una cantidad de metal muy pequeña soportada sobre diferentes tipos de materiales. Sin embargo, debido a su elevado coste se han desarrollado catalizadores basados en metales no nobles para abaratar el coste del catalizador. Por ejemplo, Li et al. [Li et al., 2021], empleando un catalizador de Cu soportado sobre ZrO₂ y tras 5 horas a 150 °C obtuvieron un rendimiento a GVL superior al 99 % usando hidrógeno molecular a presión como fuente de hidrógeno.

Además, para abaratar los costes y hacer el proceso más seguro, se buscaron fuentes de hidrógeno alternativas al uso de hidrógeno molecular a presión. El uso de alcoholes, con la doble función de actuar como donador de hidrógeno y disolvente de la reacción es una muy buena alternativa. La hidrogenación por transferencia catalítica (CTH) del LA puede llevarse a cabo por la vía de reducción Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) empleando catalizadores en

Introducción

presencia de alcoholes. La ruta MPV consiste en la reducción de cetonas y aldehídos a sus correspondientes alcoholes utilizando un catalizador y en presencia de un alcohol. Así en la ruta MPV se transfiere el hidrógeno del alcohol al LA, formándose una cetona del alcohol correspondiente y ácido 4-hidroxipentanoico, respectivamente [Song et al., 2015; Tang et al., 2014a]. El uso de diferentes alcoholes se ha descrito en varios estudios, como por ejemplo por Sakakibara et al 2019, donde un catalizador de Ni soportado sobre ZrO_2 , alcanzó un rendimiento a GVL del 88 % tras 20 horas de reacción a 120 °C usando 2-propanol como disolvente y donador de hidrógeno. En otro estudio, Xu et al 2017 usó un catalizador de SnO_2 soportado sobre SBA-15, y tras 8 horas a 110 °C se alcanzó un rendimiento a GVL del 81 % usando 2-propanol como disolvente y fuente de hidrógeno. La buena actividad catalítica fue atribuida a una fuerte acidez de Lewis que favorecían las reacciones de transferencia de hidrógeno, tan bien como a la acidez de Brønsted que beneficiaba los pasos de esterificación.

También se han llevado a cabo estudios empleando ácido fórmico como fuente de hidrógeno para la hidrogenación de LA a GVL, usando diferentes tipos de disolventes y con catalizadores basados en metales no nobles. Belguendouz et al [Belguendouz et al., 2021] obtuvieron GVL con un rendimiento del 84 % tras 6 horas a 200 °C a partir de LA usando agua como disolvente y ácido fórmico como fuente de hidrógeno. En otro estudio de Gundekari et al [Gundekari & Srinivasan, 2019], se estudió la influencia de la fuente de hidrógeno y del disolvente a la transformación de LA en GVL. Para este estudio se empleó un catalizador de Ni soportado sobre $SiO_2-Al_2O_3$. Así, se alcanzaron rendimientos a GVL superiores al 99 % con 2-propanol y con hidrógeno molecular tras 30 y 15 minutos, respectivamente. Sin embargo, cuando se usaba ácido fórmico como fuente de hidrógeno el rendimiento a GVL descendía hasta un 70 %.

Por último, también se han realizado estudios usando Zn metálico para la producción de hidrógeno a partir del agua. En un estudio desarrollado por Zhong et al. [Zhong et al., 2017], se usaron catalizadores de Cu, Fe y Ni y, tras 2.5 horas de reacción y una temperatura de 250 °C se alcanzaron rendimientos a GVL superiores al 90 %.

Introducción

Tabla 1.2. Rendimientos a GVL a partir de LA

Catalizador	Disolvente	Fuente de hidrógeno	T (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento a GVL (%)	Referencia	
5Ru/C	Dioxano	Hidrógeno molecular	150	2	73.6	Manzer, 2004	
5Ru/C	Metanol	Hidrógeno molecular	130	2.7	91	Yan et al., 2009	
5Pd/C	Metanol	Hidrógeno molecular	130	2.7	6		
5Ru/C	Agua (fase vapor)	Hidrógeno molecular	265	2	98.6		
5Pd/C	Agua (fase vapor)	Hidrógeno molecular	265	2	90	Upare et al., 2011	
5Pt/C	Agua (fase vapor)	Hidrógeno molecular	265	2	30		
5Ru/C	Agua	Hidrógeno molecular	130	2.7	86.6		
5Ru/C	Metanol	Hidrógeno molecular	130	2.7	85	Al-Shaal et al., 2012	
5Ru/C	Etanol	Hidrógeno molecular	130	2.7	61.6		
5Ru/C	1-butanol	Hidrógeno molecular	130	2.7	40.2		
5Ru/C	Dioxano	Hidrógeno molecular	130	2.7	98		
5Ru/SiO ₂	Etanol/agua	Hidrógeno molecular	130	2.7	75.5		
5Ru/SMS	Agua	Hidrógeno molecular	70	4	95.6		Kuwahara et al., 2015
3Ru@C-Al ₂ O ₃	Agua	Hidrógeno molecular	60	2	99.9		Van Nguyen et al., 2019
3Ru@C-Al ₂ O ₄	Agua	Hidrógeno molecular	45	3	99.9		
3Ru@C-Al ₂ O ₅	Agua	Hidrógeno molecular	T ^a ambiente	5	99.9		
5Ru/C	1,4-dioxano	Hidrógeno molecular	130	2	100	Koley et al., 2021	
Ru/TiO ₂	1,4-dioxano	Hidrógeno molecular	130	4	92	Luo et al., 2013	
Pd(5)-Fe(5)/TiO ₂	Agua	Hidrógeno molecular	170	17	63.3	Damayanti & Dewi, 2020	

Introducción

Tabla 1.2. Continuación

Catalizador	Disolvente	Fuente de hidrógeno	T (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento a GVL (%)	Referencia
Au/ZrO ₂	Agua	Ácido fórmico	150	5	77	Son et al., 2014
ZnAl	Agua	Ácido fórmico	200	6	84	Belguendouz et al., 2021
SnO ₂ /SBA-15	2-propanol	2-propanol	110	8	81	Xu et al., 2017
Cu/Al ₂ O ₃	Agua	Hidrógeno molecular	265	-	85	Putrakumar et al., 2015
5Cu/ZrO ₂	Agua	Hidrógeno molecular	150	5	99	Li et al., 2021
Cu	Agua	Zn	250	2.5	92	Zhong et al., 2017
Fe	Agua	Zn	250	2.5	98	
Ni	Agua	Zn	250	2.5	93	
20Ni/ZrO ₂	2-propanol	2-propanol	120	20	88	Sakakibara et al., 2019
Ni-Cu/SiO ₂	N ₂	Ácido fórmico	285	-	98	Upare et al., 2015
Ni/HZSM-5	Dioxano	Hidrógeno molecular	220	10	93	Yi et al., 2020
Cu/Ni/Mg/Al	Dioxano	Hidrógeno molecular	140	3	100	Gupta & Kantam, 2018
Ni/SiO ₂	H ₂	Hidrógeno molecular	250	0.3	89	Sun et al., 2017
Ni/Al ₂ O ₃	H ₂	Hidrógeno molecular	200	4	92	Hengst et al., 2015
Ni/HZSM-5	H ₂	Hidrógeno molecular	320	0.5	99	Popova et al., 2018
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	THF	Hidrógeno molecular	200	0.5	100	Gundekari et al., 2019
	2-propanol	2-propanol		0.25	99	
	Agua	Ácido fórmico		10	70	

Introducción

1.7.2. Producción de γ -valerolactona a partir de alquil levulinatos

Los alquil levulinatos (AL) tales como metil levulinato (ML), etil levulinato (EL) y butil levulinato (BL) pueden obtenerse fácilmente a partir de la deshidratación de carbohidratos (como celulosa, glucosa y sacarosa) empleando ácidos. Además, también pueden obtenerse a partir de LA, FAL y clorometil furfural (CMF). La ventaja que presenta el método de alcoholisis frente a la hidrólisis es que ayuda a disminuir la aparición de huminas y aumentar el rendimiento a alquil levulinatos [Gao et al., 2020]. La formación de alquil levulinatos a partir de LA se produce por esterificación con alcoholes y dependiendo del alcohol que se utilice se forma un alquil levulinato diferente. Por ejemplo, si se usa metanol, se forma metil levulinato [Ramli et al., 2017] (Figura 1.10). Los AL presentan un carácter más hidrofóbico respecto del LA, y por ello es más fácil su separación del medio de reacción, lo cual supone una ventaja frente al uso de LA como sustrato [Yu et al., 2019]. Además otra ventaja que presentan los alquil levulinatos frente al LA, es que tienen un punto de ebullición más bajo y no tienen un grupo ácido, lo que puede mejorar la estabilidad del catalizador y ayudar a evitar la corrosión del reactor.

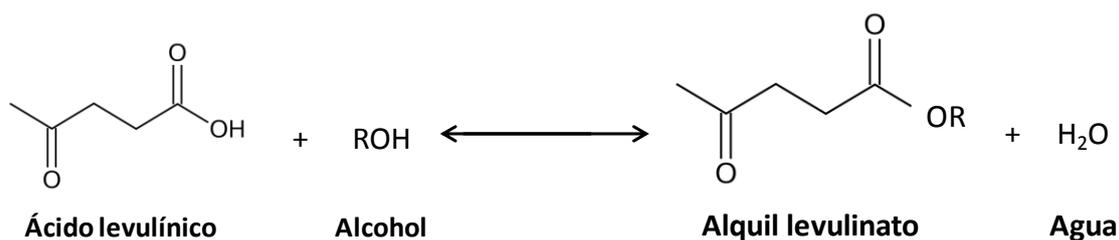


Figura 1.10. Formación de alquil levulinato por esterificación del ácido levulínico con un alcohol.

Los alquil levulinatos más estudiados para la producción de GVL han sido el metil y el etil levulinatos. Esto es debido a que diferentes experimentos cinéticos de la síntesis de GVL a partir de alquil levulinatos indican que cuanto más corta es la cadena del grupo alquilo más probable la formación de GVL con elevados rendimientos. La energía de activación de los procesos catalíticos para la preparación de GVL a partir de alquil levulinatos es la siguiente: ML > EL > BL [Yu et al., 2019]. Por ello, los AL más estudiados han sido el ML y EL.

La transformación de AL en GVL ocurre de manera similar a la transformación de LA en GVL. El AL es hidrogenado produciendo alquil-4-hidroxipentanoico. Luego, tras una esterificación y una ciclación, se obtiene la GVL, liberando una molécula del alcohol correspondiente según el tipo de alquil levulinato usado (Figura 1.11) [Tang et al., 2014a].

Introducción

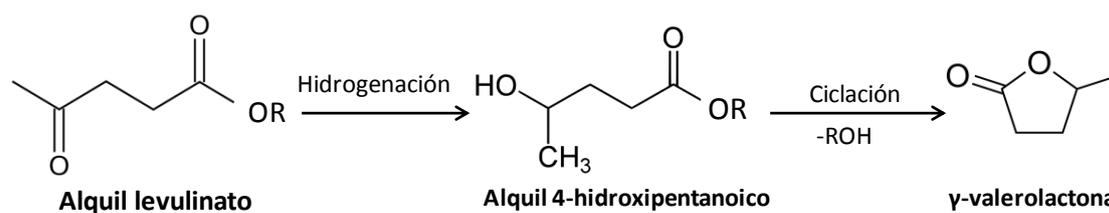


Figura 1.11. Esquema de transformación de alquil levulinato a γ -valerolactona

La influencia del disolvente sobre la reacción de hidrogenación de alquil levulinatos ha sido investigada por varios grupos de investigación. Se ha concluido que la CTH para maximizar los rendimientos a GVL se producen cuando se usan alcoholes secundarios. El uso de estos alcoholes es preferible al uso de alcoholes primarios debido a la dificultad en la liberación del hidrógeno en la reacción de CTH. Por lo tanto, según el potencial de reducción de los alcoholes se obtienen diferentes rendimientos a GVL [Ji et al., 2020]. En un estudio realizado por Tang et al. [Tang et al., 2014b], se obtuvieron rendimientos a GVL diferentes según el alcohol utilizado como donador de hidrógeno, siendo en orden decreciente: 2-propanol < 2-butanol < ethanol < metanol. Cuando se usaba 2-propanol como donador de hidrógeno, además de obtener el rendimiento más alto a GVL, también se obtuvo una alta selectividad a GVL, ya que se produjo una transesterificación muy baja cuando se usaba este alcohol. Esto es debido a que las cetonas derivadas de la deshidrogenación de alcoholes secundarios son más estables que los aldehídos de los alcoholes primarios. Por ese motivo ocurren menos reacciones secundarias cuando se usa 2-propanol o 2-butanol como donador de hidrógeno que si se usaba metanol o etanol [Tang et al., 2014b]. Los alcoholes secundarios son más adecuados que los alcoholes primarios como fuente de hidrógeno y el 2-propanol es mejor que otros donadores de hidrógeno debido a su mejor utilización de los átomos de H y a su buen balance de hidrógeno durante el proceso catalítico [Yang et al., 2013]. En el estudio de Yang et al [Yang et al., 2016] usando el mismo catalizador de Cu soportado sobre ZrO_2 , se obtuvieron rendimientos a GVL muy diferentes a partir de ML, dependiendo del alcohol usado siendo el mayor el que se obtenía cuando se empleaba 2-propanol.

Por todo ello, se han realizado una gran cantidad de estudios usando 2-propanol o isopropanol (IPA) como disolvente y donador de hidrógeno, ya que es el alcohol que, generalmente, ofrece una mayor selectividad a GVL cuando se usan AL.

Introducción

El efecto del soporte también se ha estudiado en la bibliografía. Por ejemplo, en un estudio realizado por Cen et al. [Cen et al., 2018], se demostró que dependiendo del soporte la conversión de EL y la selectividad a GVL variaba mucho. En este trabajo se usó Co como catalizador y diferentes tipos de materiales como soporte. Se observó que usando la misma cantidad de metal soportado sobre diferentes soportes, los rendimientos a GVL a partir de EL eran muy diferentes. Así, empleando soportes con elevada acidez como el Al_2O_3 y el ZrO_2 se favorecía la formación de GVL [Cen et al., 2018]. Sin embargo, con el material mesoporoso SBA-15, que tiene una acidez débil, se obtuvo un rendimiento a GVL inferior al alcanzado con otros soportes más ácidos.

También se han realizado diversos estudios utilizando Ru como metal activo del catalizador. En un estudio de Zhao et al. [Zhao et al., 2019] usó Ru soportado sobre carbón activo obteniendo un rendimiento a GVL del 83 % tras 1,1 horas a 150 °C en 2-propanol a partir de ML. En otro estudio de Gao et al [Gao et al., 2020], el Ru fue soportado sobre CeO_2 y usando EL en agua e hidrógeno molecular a presión, se obtuvo un rendimiento a GVL del 99 % tras 15 horas de reacción a 100 °C.

En otro estudio de Li et al [Li et al., 2017], se observó que para alcanzar grandes rendimientos a GVL partir de EL, se necesitan mayores tiempos de reacción si se lleva a cabo la reacción a temperaturas más bajas. Por ejemplo, para alcanzar rendimientos a GVL superiores al 98 % usando un catalizador de Ni-Fe soportado sobre carbón activo (AC), se tuvo que llevar a cabo la reacción durante 6 horas si se realizaba a 100 °C mientras que se requerían 24 horas si se realizaba a 60 °C. Además la buena actividad del catalizador pudo ser atribuida a la formación de una estructura de aleación de Ni-Fe altamente dispersa y especies de FeOx distribuido en la superficie del catalizador.

Otros estudios han descrito la síntesis de catalizadores bimetálicos, como en el caso de Fang et al [Fang et al., 2020]. En este trabajo se utilizó un catalizador de Ni y Cu soportado sobre SBA-15 y usando 2-propanol, se obtuvo un rendimiento a GVL del 82 % tras 3 horas de reacción a 140 °C. La caracterización de los catalizadores mostró que el tamaño de partícula pequeño, la alta homogeneidad en la composición del metal y la distribución uniforme de las nanopartículas de metal en el soporte mesoporoso eran las responsables de la alta actividad catalítica del catalizador. Además el catalizador se mostró estable tras varios ciclos de reacción. Esta estabilidad pudo atribuirse a la restringida difusión de las nanopartículas metálicas en el soporte, la baja lixiviación de las nanopartículas metálicas y su baja aglomeración en el soporte.

Introducción

El ZrO_2 además de ser utilizado como soporte en diversos estudios [Yang et al., 2016; Sakakibara et al., 2019], ha sido utilizado también como catalizador en sí mismo, como en el estudio de Tabanelli et al 2019, donde se utilizó para transformar EL en GVL usando 2-propanol, y tras 24 a 250 °C, se obtuvo un rendimiento a GVL del 64 %.

Otro de los metales que se han estudiado como elemento activo para la obtención de GVL a partir de AL ha sido el Ni. Ji et al [Ji et al., 2020] obtuvo un rendimiento a GVL del 80 % a partir de EL, tras 2 horas a 250 °C usando un 2 % de Ni soportado sobre carbón activo (AC) y usando 2-propanol. Cuando se aumentó la cantidad de Ni añadida hasta el 10 % en masa, el rendimiento a GVL descendió hasta el 67 % usando las mismas condiciones de reacción, lo que reveló que la cantidad de metal añadida al soporte también era otro factor que influía en la actividad catalítica. Una carga excesiva de metal puede afectar al proceso de lactonización que produce la GVL [Tang et al., 2014b], por lo que con un 2 % de Ni se obtenían rendimientos y selectividades a GVL más altos que con un 10 %. Al añadir una cantidad pequeña de metal, se permitía una mejor distribución y dispersión de las nanopartículas sobre el soporte, lo que mejoraba la actividad catalítica.

Capecchi et al 2021 realizó un estudio para transformar BL en GVL usando un catalizador de Ru soportado sobre carbón activo (AC). En este trabajo, llama la atención el uso de la propia GVL como disolvente para llevar a cabo la reacción. Tras 2.5 horas a 100 °C en hidrógeno molecular a presión se obtuvo un rendimiento a GVL del 87 %.

Introducción

Tabla 1.3. Información sobre procesos catalíticos para la síntesis de GVL a partir de AL.

Sustrato	Catalizador	Disolvente	Fuente de hidrógeno	T (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento a GVL (%)	Referencia
ML	5Ru/Zr5SMS	Metanol	Hidrógeno molecular	70	4	67.1	Kuwahara et al., 2015
ML	Ni-Zr-O	Agua	Hidrógeno molecular	200	3	98	Sun et al., 2018
				170	3	97	
				150	3	95	
ML	RANEY Ni	2-propanol	2-propanol	120	1	94	Geboers et al., 2014
ML	Ni/ZrO ₂	2-propanol	2-propanol	100	20	94	Sakakibara et al., 2019
ML	5Ru/AC	2-propanol	2-propanol	150	1,1	83	Zhao et al., 2019a
ML	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ /Fe ₃ O ₄	2-propanol	2-propanol	200	0,5	98	Chen et al., 2021
ML	Ni-Cu/SBA-15	2-propanol	2-propanol	140	3	82	Fang et al., 2020
ML	Cu-ZrO ₂	Metanol	Metanol	200	12	14	Yang et al., 2016
		Etanol	Etanol	200	12	64	
		2-Propanol	2-Propanol	120	12	75	
		2-Butanol	2-Butanol	200	12	55	
		Agua	Agua	200	12	0	
EL	Ru/CeO ₂	Agua	Hidrógeno molecular	100	15	99	Gao et al., 2020
EL	1.5Co-1.5Mg-Al	Etanol	Hidrógeno molecular	180	2	86	Shao et al., 2022
EL	2.1Co-0.9Mg-Al	Agua	Hidrógeno molecular	150	2	98	
EL	2.1Co-0.9Mg-Al	THF	Hidrógeno molecular	150	2	93	
EL	1.5Co-1.5Mg-Al	2-propanol	Hidrógeno molecular	150	2	84	
EL	2Ni/AC	2-propanol	Hidrógeno molecular	250	2	80	Ji et al., 2020
	10Ni/AC	metanol				12.3	
		etanol				33.8	
		2-propanol				67	
		2-butanol				38.3	
EL	Ni-Fe/AC	Agua	Hidrógeno molecular	60	24	98	Li et al., 2017
		Agua	Hidrógeno molecular	100	6	99	

Introducción

Tabla 1.3. Continuación

Sustrato	Catalizador	Disolvente	Fuente de hidrógeno	T (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento a GVL (%)	Referencia
EL	RANEY Ni	2-Propanol	2-Propanol	80	2	99	Murugesan et al., 2019
EL	Zr(OH) ₄	Metanol	Metanol	200	1	6.4	Tang et al., 2014b
		Etanol	Etanol			50	
		2-propanol	2-Propanol			88.5	
		2-butanol	2-Butanol			81	
EL	ZrO ₂	2-propanol	2-Propanol	250	24	64	Tabanelli et al., 2019
EL	Co	Etanol	Hidrógeno molecular	150	4	91.4	Zhao et al., 2019b
EL	Co/γ-Al ₂ O ₃	1,4-dioxano	Hidrógeno molecular	190	2	28	Cen et al., 2018
	Co/TiO ₂	1,4-dioxano	Hidrógeno molecular	190	2	80	
	Co/SBA	1,4-dioxano	Hidrógeno molecular	190	2	39	
	Co/ZrO ₂	1,4-dioxano	Hidrógeno molecular	190	2	83.5	
	Co/ZrO ₂	Agua	Hidrógeno molecular	190	2	91.8	
BL	Ru/C	GVL	Hidrógeno molecular	100	2,5	87	Capecchi et al., 2021

Introducción

1.7.3. Producción de γ -valerolactona a partir de furfural

El furfural (FF) es un producto que puede obtenerse fácilmente por deshidratación de pentosas procedentes de la biomasa, como la xilosa. El furfural se produce comercialmente a través de la hidrólisis ácida de la biomasa. Cerca de un 65 % del FF que se produce en el mundo se usa para producir furfuralalcohol (FAL), el cual puede ser un precursor en la síntesis de resinas, lubricantes, vitamina C o lisina, entre otros. Esta reacción de hidrogenación para producir FAL a partir de FF, se lleva a cabo en fase gas y es catalizada por cobre cromático. Desafortunadamente, presenta altos costes de operación, desactivación del catalizador y elevada toxicidad. Por ello, se ha estudiado el uso de otras alternativas. Una de ellas es la reacción usando FF como sustrato para producir otros compuestos de interés como la GVL [Shivhare et al., 2021].

Así, el FF puede ser transformado en GVL a través de una serie de reacciones. Tras producirse FAL por hidrogenación del FF, éste puede reaccionar y convertirse en furfural eter (FE), y, si se produce una apertura del anillo gracias a una molécula de agua, puede formarse alquil levulinato (AL). Si se produce la hidrogenación del AL, se forma alquil 4-hidroxipentanoato que luego sufre una ciclación liberando el correspondiente alcohol para producir GVL. Este proceso de producción de GVL a partir de FF ha sido estudiado tanto en dos etapas (two step process) como en procesos de una sola etapa (one-pot). Si se realiza el proceso en dos etapas, podría producirse FAL a partir de FF y luego usar el FAL para producir GVL o usar FF para producir LA y luego transformarlo en GVL.

El desarrollo de la transformación de FF en GVL de forma eficiente y rentable tanto energética como económicamente, requiere un proceso de reacciones en cascada, donde las transformaciones que ocurren en varios pasos se producen en un único proceso unificando las condiciones de reacción y empleando un catalizador adecuado que sea capaz de llevarlas a cabo [Kim et al., 2020]. Una reacción en cascada es un proceso en el que ocurren reacciones consecutivas de manera continua sin que exista una separación física o se modifiquen las condiciones entre las distintas etapas de transformación. Este proceso de reacción en cascada está enfocado a obtener un solo producto de forma eficaz y controlada [Li et al., 2016a].

La producción de GVL a partir de FF constituye un claro ejemplo de reacción en cascada cuando se realiza en una sola etapa o "one-pot", donde no hay separaciones de productos intermedios o aislamientos. Este proceso ha sido estudiado en profundidad en varios trabajos

Introducción

utilizando diferentes tipos de catalizadores. En estos trabajos se han estudiado diferentes parámetros de reacción como temperatura, tiempo, disolvente y fuente de hidrógeno más adecuadas para la optimización y obtención del mayor rendimiento a GVL minimizando la aparición de compuestos intermedios o indeseados. Sin embargo, en la mayoría de los trabajos lo que se optimiza son las características del catalizador empleado.



Figura 1.12. Esquema de transformación de furfural a γ -valerolactona.

a) Conversión de furfural a γ -valerolactona en varias etapas.

Muchos de los estudios que se publicaron inicialmente tenían lugar en varias etapas. En primer lugar, ocurría la transformación de FF en FAL (furfuryl alcohol). Estudios como los de García-Sancho et al [García-Sancho et al., 2021] donde se transformó FF en FAL usando ZrO_2/Al_2O_3 como catalizador y 2-propanol como fuente de hidrógeno, alcanzaron un rendimiento a FAL del 90 % tras 5 horas a 130 °C. Este catalizador mostraba un tamaño de cristal pequeño y una alta área de superficie específica, lo que proporcionaba una amplia dispersión de los centros ácidos, al aumentar la cantidad de Zr añadida, el área superficial de los catalizadores disminuía, lo que suponía una disminución de los centros ácidos, disminuyendo así su actividad catalítica. También Li et al [Li et al., 2020a], usaron $Ni_{0.09}Zn/NC_{600}$ como catalizador para la transformación de de FF en FAL, obtuvieron un rendimiento superior al 99 % en propanol tras 2 horas de reacción a 170 °C. En este trabajo también se observó que la mejor distribución y dispersión de las nanopartículas metálicas sobre el soporte favorecía la conversión del sustrato.

Otro de los estudios de transformación de FF a FAL fue publicado por Audemar et al [Audemar et al., 2015]. En ese estudio se empleó $Co/SBA-15$ como catalizador, obteniéndose un rendimiento a FAL del 88 % tras 1.5 horas a 150 °C usando etanol como disolvente y una presión de hidrógeno de 20 bares. Este catalizador de $Co/SBA-15$ también fue usado para llevar a cabo la hidrogenación de LA a GVL, alcanzando un 100 % de conversión y un 78 % de rendimiento a GVL tras 2 horas de reacción a 150 °C con una presión de hidrógeno de 5 MPa.

Introducción

Bernal et al [Bernal et al., 2019] estudiaron la transformación de FF en FAL para posteriormente producir IPL a partir de FAL. Así, con un catalizador de Cu-Fe₃O₄ obtuvieron un 71 % de rendimiento a FAL y 2-propanol tras 2 h a 185 °C. En una segunda etapa, utilizaron la resina sulfónica Amberlist para transformar FAL en IPL, alcanzando un rendimiento a IPL del 96 % tras 2 horas a 120 °C en 2-propanol.

La transformación de FAL a GVL también se ha estudiado en artículos como Hengne et al [Hengne et al., 2013], donde se usó un catalizador de Ru soportado sobre carbón y una mezcla de ácido HSO₄ y TFA (MIm). En este trabajo, se usó 1,4-butano sulfona para mejorar la acidez de Brønsted del catalizador [BMIm-SH][HSO₄]. Con este sistema catalítico se obtuvo un rendimiento a GVL del 94 % tras 5 horas de reacción a 130 °C usando metanol como disolvente y 500 psi de hidrógeno.

En un estudio realizado por Nandi et al [Nandi et al., 2018], se estudió el proceso de transformación de FF a GVL en tres etapas con el uso de un catalizador de Ni. En la primera etapa se transformó FF en FAL con un rendimiento del 99 % tras 7 horas a 100 °C usando hidrógeno molecular a 14 bares y usando agua y 2-propanol (34 mL agua y 1 mL de 2-propanol). En la segunda etapa se transformó el FA en LA mediante un proceso de hidrólisis utilizando una resina de intercambio catiónico (IER-130) como catalizador. Luego el LA fue transformado en GVL en medio acuoso mediante el catalizador de Ni usando 34 bares de hidrógeno. Tras 6 horas a 100 °C se alcanzó un rendimiento a GVL del 99 %.

Además, el FF ha sido estudiado para la producción de otros compuestos aparte de GVL, como en el estudio de Chen et al. [Chen et al., 2018], en el que se transformó FF en ML usando un catalizador de Zr/SBA-15 usando metanol como fuente de hidrógeno y disolvente. Tras 12 horas de reacción a 260 °C se alcanzó un rendimiento a ML del 36 %.

b) Conversión de furfural a γ -valerolactona en una sola etapa: Reacción en cascada con catalizadores bifuncionales.

Para llevar a cabo esta transformación en una sola etapa se necesitan catalizadores bifuncionales que sean capaces de transformar el FF en GVL en una sola etapa. Para que esto ocurra se ha descrito que se necesitan centros ácidos de Brønsted (BAS) y centros ácidos de Lewis (LAS) [Peng et al., 2021; Bui et al., 2013; Zhang et al., 2019].

Introducción

Un ácido de Brønsted-Lowry es cualquier especie que puede donar un protón y una base de Brønsted es cualquier especie capaz de aceptar un protón, lo que requiere un par solitario de electrones para enlazarse al H^+ (Figura 1.13A). Por otra parte, un ácido de Lewis es cualquier especie (molécula o ión) que puede aceptar un par de electrones y una base de Lewis es un compuesto que contiene un par de electrones que no está involucrado en un enlace, pero que puede formar un enlace dativo con un ácido de Lewis para formar un aducto de Lewis (Figura 1.13B).

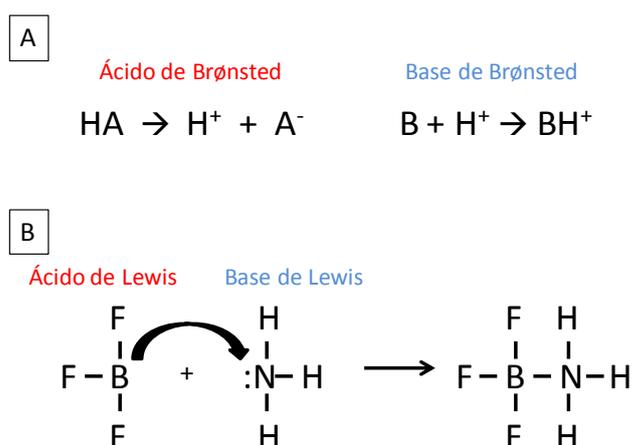


Figura 1.13. Esquema de un ácido y base de Brønsted (A) y ácido y base de Lewis (B).

Las zeolitas se consideran uno de los catalizadores heterogéneos ácidos más usados en catálisis. Los cationes intercambiables de la zeolita como los protones, ayudan a equilibrar la carga negativa generada por la sustitución de Si^{4+} por M^{3+} , como el caso de Al^{3+} , que provocan la formación de puentes de hidroxilos [Si-OH-Al] que forman centros ácidos de Brønsted (BAS) (Figura 1.14). Esta acidez de Brønsted de las zeolitas es muy usada en diversos campos de la catálisis como en la industria petroquímica. Además el Al puede liberarse de la estructura de la zeolita mediante tratamientos de desaluminización, que conduce a la formación de especies de Al extra estructural dentro de los poros de las zeolitas, que pueden actuar como centros ácidos de Lewis (LAS) y son útiles en muchos procesos catalíticos (Figura 1.14). Por ejemplo, la zeolita Y desaluminada hidrotérmicamente (USY) es el catalizador más importante para el proceso de craqueo catalítico fluido (FCC). Además se pueden introducir metales sobre la zeolita tratada mediante la sustitución de Al^{3+} o Si^{4+} , formando LAS (Figura 1.14). Se pueden formar así zeolitas con una doble funcionalidad ya que tienen disponibles LAS y BA [Zhao et al., 2020].

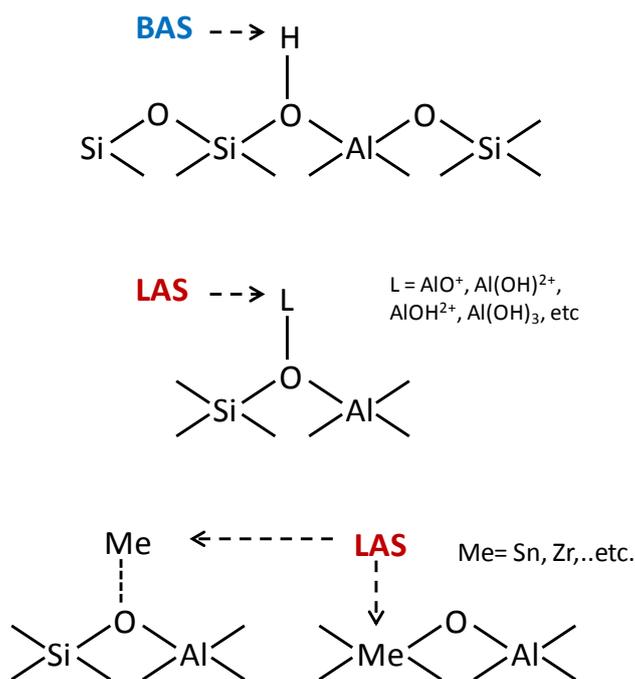


Figura 1.14. Centros ácidos de Brønsted (BAS) y centros ácidos de Lewis (LAS) en las zeolitas

Los centros ácidos de Lewis (LAS) son abundantes en catalizadores que contienen metales como el estaño (Sn) y el zirconio (Zr). Estos centros son necesarios para catalizar la reacción de transferencia de hidrógeno tipo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) y para producir la ciclación de IPL a GVL, mientras que los centros ácidos de Brønsted (BAS) son aportados por materiales ácidos que contienen Al como las zeolitas H-Beta, H-ZSM-5 o H-Y. Estos centros son necesarios para producir la reacción de hidrólisis necesaria en el paso de transformación del FAL y FE al IPL y LA [Peng et al., 2021; Bui et al., 2013]. Estos catalizadores bifuncionales además deben de ser selectivos y favorecer la formación del producto deseado, evitando que se produzcan reacciones secundarias y productos no deseados. Por ello, se han utilizado metales soportados sobre soportes ácidos para generar catalizadores con acidez de Brønsted y Lewis.

El metal más estudiado para la síntesis de catalizadores efectivos en la conversión de FF a GVL en una sola etapa ha sido el Zr y en menor medida el Sn y algunos metales nobles como el Au o el Ru. Además, el alcohol más estudiado ha sido el 2-propanol debido a que es una buena fuente de hidrógeno, y un buen disolvente, y ayuda a evitar los procesos de sobre hidrogenación que dan lugar a la formación de huminas (macromoléculas de carbono de elevado peso molecular que se producen en procesos de conversión de biomasa) [Zhu et al., 2016].

Introducción

Debido a la necesidad de estos dos tipos de centros ácidos, se han desarrollado sistemas catalíticos para la síntesis de GVL a partir de FF que, a priori, presentan ambos tipos de centros ácidos. En un trabajo de Bui et al [Bui et al., 2013], se preparó un catalizador de Zr soportado sobre zeolita beta como catalizador que contenía centros ácidos de Lewis y un aluminosilicato como la zeolita MFI (ZSM-5) como catalizador que contenía centros ácidos de Brønsted. Así se podía controlar la concentración relativa de ambos tipos de centros, simplemente variando la cantidad de cada catalizador. Con este sistema catalítico y 2-butanol como disolvente se obtuvo un rendimiento a GVL del 78 % tras 48 h a 120 °C. Estos centros ácidos de Brønsted tenía una fuerte influencia en los rendimientos a productos, ya que son necesarios para realizar algunas reacciones que tienen lugar en la transformación de FF a GVL.

En otro estudio realizado por Zhu et al 2016, se utilizó un sistema catalítico con Au soportado sobre ZrO_2 y ZSM-5 se alcanzaron rendimientos a GVL del 80 % tras 30 horas a 120 °C usando 2-propanol. También se ha descrito el papel promotor de nanopartículas de oro [Morandi et al., 2020]. Así, nanopartículas de Au junto con Ru soportadas sobre ZrO_2 y Y_2O_3 se alcanzó un rendimiento a GVL del 71 % tras 5 horas a 150 °C usando 2-propanol [Morandi et al., 2020].

Zhang et al [Zhang et al., 2019] estudió una serie de catalizadores de Zr soportado sobre zeolita Y desaluminizada mediante un tratamiento con ácido nítrico. Además se añadió al sistema de reacción la zeolita Y sin tratar, mostrando que el rendimiento a GVL aumentaba. Este aumento de rendimiento al añadir la zeolita Y sin tratar al sistema era debido a que el catalizador de Zr poseía una baja concentración de centros ácidos de Brønsted (BAS), los cuales eran necesarios para promover la reacción de lactonización a GVL, por ello al añadir la zeolita Y, con suficiente cantidad de BAS, a la reacción se obtenían mayores rendimientos a GVL. En este trabajo se estudió la influencia de la concentración de FF en la alimentación sobre el comportamiento catalítico. Los experimentos realizados mostraron que al aumentar la concentración de FF se produce una conversión a GVL menor y se produce una mayor cantidad de huminas y productos no deseados. Además, en este trabajo, se realizó un estudio variando la concentración de centros ácidos de Lewis y Brønsted añadiendo mayor o menor cantidad de cada catalizador. Si los centros ácidos de Brønsted no eran suficientes, se formaba una gran cantidad de furfural y un bajo rendimiento a GVL, pero si había una concentración de BAS en exceso, la conversión de ésteres de levulinato y β -angelica lactona era limitada. Por otra parte, una elevada concentración de centros ácidos de Lewis no era conveniente ya que promovía la formación de huminas. Por todo ello, se necesita una proporción óptima de

Introducción

ambos centros ácidos para obtener rendimientos elevados a GVL [Melero et al., 2018; Zhang et al., 2019].

En otros trabajos, se estudió el uso de un solo catalizador que pueda contener ambos tipos de centros ácidos para poder llevar a cabo la reacción global. Un ejemplo es el trabajo de Winoto et al [Winoto et al., 2016], donde se utilizó un catalizador de Sn soportado sobre zeolita beta y se obtuvo un 60 % de GVL tras 24 horas de reacción a 180 °C usando 2-propanol. En otro trabajo de Song et al [Song et al., 2017], con un catalizador de Zr soportado sobre zeolita Beta se puede obtener un rendimiento a GVL del 95 % tras 24 horas a 120 °C en 2-propanol. En el trabajo de Iglesias et al [Iglesias et al., 2018] se describió un catalizador de Zr soportado sobre sílice mesoporosa (SBA-15), que alcanzó un rendimiento a GVL del 37 % tras 7 horas de reacción a 170 °C en 2-propanol.

Introducción

Tabla 1.4. Conversión de FF a GVL en una sola etapa

Furfural [M]	Catalizador	Disolvente	Fuente de hidrógeno	T (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento a GVL (%)	Referencia
0.04	Au/ZrO ₂ + ZSM-5	2-propanol	2-propanol	120	30	80.4	Zhu et al., 2016
0.45	Zr-Beta + Al-MFI	2-butanol/agua	2-butanol	120	48	78	Bui et al., 2013
0.05	Meso Zr-Al-Beta	2-propanol	2-propanol	120	24	95	Song et al., 2017
0.2	Zr-HY + Al-HY	2-pentanol	2-pentanol	120	5	85	Zhang et al., 2019
0.4	Zr-HY + Al-HY	2-pentanol	2-pentanol	120	10	78	Iglesias et al., 2018
0.26	ZrO ₂ -SBA-15	2-propanol	2-propanol	170	7	37	Winoto et al., 2016
0.11	Sn-Al Beta	2-propanol	2-propanol	180	24	60	Shao et al., 2021
0.17	CuAl + H-ZSM-5	etanol	hidrógeno molecular	160	4	90.5	He et al., 2020
0.2	Zr/Sílice mesoporosa	2-propanol	2-propanol	200	6	40.8	Gao et al., 2021
0.05	Fe ₃ O ₄ /ZrO ₂ @MCM-41	2-propanol	2-propanol	150	30	85	Peng et al., 2021
0.2	FM-Zr-ARS	2-propanol	2-propanol	160	8	72.4	Wang et al., 2020b
0.4	Chitosan-Ru/ZSM-5 + PPh ₃	etanol	Ácido fórmico	160	30	79	Morandi et al., 2020
0.3	AuRu/Y-ZrO ₂	2-propanol	2-propanol	150	5	71	

Introducción

1.7.4. Producción de γ -valerolactona a partir de azúcares C5 y C6.

Si bien la síntesis de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico y sus ésteres y furfural es muy interesante desde un punto de vista aplicado, lo es mucho más la síntesis directa a partir de azúcares. La producción eficiente de GVL a partir de azúcares como la glucosa, fructosa y la xilosa ha sido estudiada en diversos trabajos para mejorar el rendimiento a GVL y poder llevar a cabo la transformación de forma eficiente en un solo paso (“one-pot”) a GVL. La transformación en un solo paso de azúcares a GVL envuelve reacciones de hidrólisis, hidrogenación y esterificación. Según el tipo de azúcar utilizado, el proceso de transformación a GVL se produce de una determinada forma, a partir de azúcares C5 ó C6 [Yu et al., 2019].

a) Producción de γ -valerolactona a partir de azúcares C5.

Para llevar a cabo la transformación de xilosa a GVL han de producirse varias reacciones en cascada (Figura 1.15). En primer lugar, ocurre una deshidratación mediante la cual la xilosa se debe transformar en furfural (FF) mediante un catalizador ácido. Después, el FF debe sufrir una hidrogenación y transformarse en furfural alcohol (FAL). Este FAL puede reaccionar con el medio de reacción para producir furfural éter (FE), el cual mediante una reacción de hidratación, origina una apertura del anillo y la formación de alquil levulinato (AL) (el grupo alquilo dependerá del disolvente utilizado) con la ayuda de un catalizador ácido. Este AL es hidrogenado para producir alquil 4-hidroxipentanoato, para finalmente producir GVL a través de un proceso de deshidratación y una lactonización [Hernández et al., 2016; Mellmer et al., 2014]. Para llevar a cabo estas reacciones en cascada se necesitan, al igual que para transformar el FF en GVL, catalizadores con una combinación de centros ácidos de Lewis (LAS) y centros ácidos de Brønsted (BAS). Los LAS son necesarios para isomerizar la xilosa en xilulosa y los BAS son necesarios para la deshidratación de la xilulosa en FF [Melero et al., 2017; Wang et al., 2020; Mellmer et al., 2014].

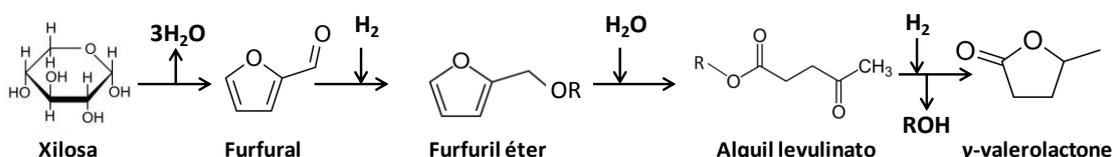


Figura 1.15. Esquema de la conversión de xilosa en GVL a través de reacciones en cascada.

Introducción

Cada uno de los pasos requeridos para la reacción global ha sido estudiado por separado y se han desarrollado diferentes sistemas catalíticos. Por ejemplo, en el trabajo de Wang et al [Wang et al., 2020a], se transformó xilosa en furfural (FF) y butil levulinato (BL), utilizando 2-butanol como disolvente y fuente de hidrógeno empleando para ello un catalizador basado en Zr y el ácido $H_3PW_{12}O_{40}$.

Sin embargo, resultan más interesantes los procesos de transformación de xilosa en γ -valerolactona en un solo paso, desarrollando para ello condiciones de reacción y sistemas catalíticos adecuados. En la Tabla 1.5 se muestran algunos de los estudios realizados sobre la conversión de xilosa a GVL en una sola etapa. Uno de los problemas que ocurren en las reacciones de una sola etapa, es que para obtener rendimientos elevados a GVL a partir de xilosa, se necesitan elevadas temperaturas y tiempos de reacción largos. En este sentido, Li et al [Li et al., 2020b], usando un catalizador basado en Zr y con 2-propanol como disolvente, observó que la xilosa produce éteres de xilosa cuando los tiempos de reacción son cortos, los cuales, posteriormente se transforman en FF. En la siguiente etapa el FF es hidrogenado a furfural alcohol (FAL), el cual reacciona con el 2-propanol por esterificación para formar furfural éter (FE), que es rápidamente transformado a ácido levulínico (LA) e isopropil levulinato (IPL). Cuando se prolongan los tiempos de reacción la selectividad a LA y IPL disminuye, a diferencia de la selectividad a GVL, que aumenta. En este trabajo se alcanzó un rendimiento a GVL del 36.4 % tras 48 horas de reacción a 170 °C.

En otro estudio realizado por Melero et al [Melero et al., 2017], se observó la influencia de la temperatura de reacción y de la concentración inicial de xilosa añadida a la reacción sobre el comportamiento catalítico. Pudo comprobarse que estos factores ejercen una gran influencia en el rendimiento final a GVL. Así, a temperaturas elevadas se observa un aumento en la transformación de xilosa en GVL, aunque temperaturas demasiado elevadas pueden favorecer la formación de huminas. Por otra parte, bajas concentraciones de xilosa producen rendimientos más altos mientras que concentraciones elevadas producen una mayor formación de huminas.

Introducción

Tabla 1.5. Conversión de xilosa en GVL en una sola etapa

xilosa [mM]	Catalizador	Disolvente	Fuente de		Tiempo (h)	Rendimiento a GVL (%)	Referencia
			hidrógeno	T (°C)			
0.2	Zr-Al-beta	2-propanol	2-propanol	190	48	35	Hernández et al., 2016
0.2	Zr-Al-Beta-6	2-propanol	2-propanol	170	48	37	Melero et al., 2017
0.2	Zr-USY-3	2-propanol	2-propanol	170	24	13.5	López-Aguado et al., 2018
0.13	Zr-Al-SCM-1	2-propanol	2-propanol	170	48	36.4	Li et al 2020b

b) Producción de γ -valerolactona a partir de azúcares C6 y disacáridos.

La formación de GVL a partir de monosacáridos (como la glucosa o la fructosa) o disacáridos (celulosa, sacarosa, celobiosa o almidón) tiene lugar mediante una secuencia de reacciones. En una primera etapa debe producirse, una reacción de deshidratación para transformar la glucosa o la fructosa en hidroximetil-furfural (HMF). En esta etapa están implicados tanto LAS como BAS. Si se usa glucosa como sustrato, ésta ha de ser isomerizada a fructosa con la ayuda de LAS. Posteriormente la fructosa debe deshidratarse para formar HMF con catalizadores que contengan LAS y/o BAS. Además, esta reacción se ve favorecida si se añade un ácido de Brønsted en disolución (como por ejemplo H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 o HCl) a la reacción [Li et al., 2016c]. Qian [Qian, 2012] demostró que los BAS podrían llevar a cabo la reacción de deshidratación e isomerización de la glucosa a través de la protonación del C_2-OH dando lugar a la formación de HMF, produciéndose la formación de HMF a través de un mecanismo cíclico directo, en vez de pasar primero de glucosa a fructosa y luego a HMF. Luego el HMF podría descomponerse en ácido levulínico (LA) y ácido fórmico (FA). El FA puede utilizarse como fuente de hidrógeno para la hidrogenación del LA y producirse la formación de GVL por deshidratación (Figura 1.16) [Yu et al., 2019].

Introducción

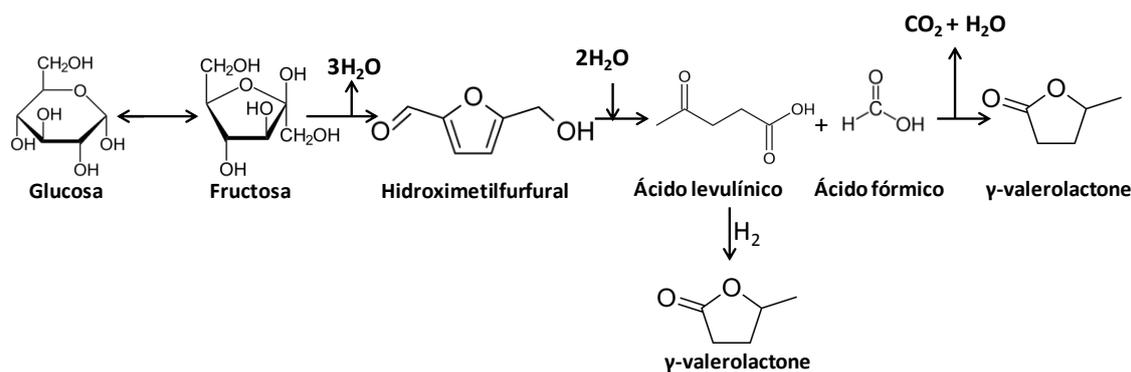


Figura 1.16. Conversión de glucosa en γ -valerolactona

También se han diseñado sistemas catalíticos para la conversión de estos azúcares en otros compuestos intermedios como el 5-hidroximetil furfural (HMF) o furfural (FF). En el trabajo de Guo et al. [Guo et al., 2019], se transformó fructosa en HMF usando cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIM]Cl) y un catalizador de Ni/NiO-FC (FC=carbón funcionalizado). Tras 20 minutos a 80 °C se obtuvo un rendimiento a 5-HMF del 67 %. En otro estudio realizado por Zhang et al [Zhang et al., 2017], se propuso otro mecanismo de reacción mediante el cual se transformó glucosa en furfural (Figura 1.17) obteniendo 5-HMF como principal subproducto de reacción. Usando un catalizador de Sn soportado sobre zeolita beta, se obtuvo un rendimiento a furfural del 69.2 % a partir de glucosa tras 30 minutos a 180 °C usando una mezcla de GVL y agua como disolvente. En un estudio similar llevado a cabo por Wang et al [Wang et al., 2018] se transformó fructosa en FF o 5-HMF dependiendo del disolvente utilizado y usando zeolita beta. Si se utilizaba γ -butirolactona (GBL) como disolvente se favorecía la formación de furfural (50.3 % de rendimiento), pero si se utilizaba N-metil-pirrolidona (NMP) se favorecía la formación a HMF (83.3 % de rendimiento).

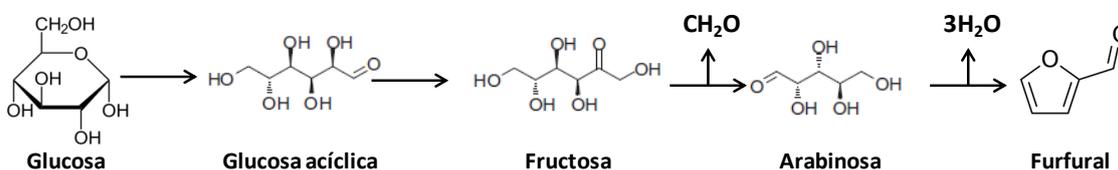


Figura 1.17. Conversión de glucosa a furfural

Los primeros estudios realizados para la producción de GVL a partir de azúcares se realizaron empleando de dos etapas. Uno de estos ejemplos es el estudio de Deng et al [Deng et al., 2013] en el cual se llevó a cabo una primera etapa donde se transformaron los azúcares en LA y FA usando H_2SO_4 a 170 °C durante 1 hora. En la segunda etapa se obtenía GVL a partir de LA

Introducción

y FA usando un catalizador de iridio a 120 °C durante 1 hora. De ese modo se obtuvo un rendimiento a GVL del 61 % cuando se usaba fructosa como reactivo y un 45 % con glucosa.

En otro de los estudios realizado por Zhou et al [Zhou et al., 2015], se estudió la transformación de fructosa en dos etapas. En una primera etapa de deshidratación, la fructosa se transformó en EL usando un polímero altamente reticulado de divinilbenceno con líquido iónico ácido (PDVB-IL) en etanol y DMSO. Tras 12 horas de reacción a 150 °C se obtuvo un rendimiento a EL del 65 %. En la segunda etapa de hidrogenación se utilizó un catalizador de Co soportado sobre TiO₂ y con una presión de 3 MPa de H₂, se alcanzó un rendimiento a GVL del 55 % tras 6 horas a 130 °C.

También Ren et al [Ren et al., 2019], obtuvo GVL a partir de carbohidratos usando un sistema en dos etapas en presencia de un líquido iónico a base de heteropoliácido (H₄SiW₁₂O₄₀) y Ru/ZrO₂ como catalizador en medio acuoso. En este trabajo se obtuvieron rendimientos a GVL del 63, 68 y 60 % según si el sustrato utilizado era fructosa, glucosa y celulosa, respectivamente. En la primera etapa de deshidratación se llevó a cabo a 180 °C durante 3 horas y la segunda etapa de hidrogenación se realizó a 180 °C durante 10 horas y con una presión de hidrógeno de 4 MPa.

Du et al [Du et al., 2011] diseñó un sistema en dos etapas para la conversión de glucosa, fructosa, celulosa, sacarosa y almidón en GVL en dos pasos. Primero el azúcar se transformaba en LA y FA usando H₂SO₄ y luego usando un catalizador sólido de Au soportado sobre ZrO₂, el LA y FA reaccionaban para dar GVL.

Finalmente, para reducir costes y simplificar el proceso de producción de GVL a partir de azúcares, también se han estudiado y realizado ensayos en una sola etapa. Un resumen de estos resultados aparece resumido en la Tabla 1.6. Uno de estos ensayos en una sola etapa fue realizado por Cui et al [Cui et al., 2015], utilizando un sistema catalítico de Ru/TiO₂ y H₄SiW₁₂O₄₀ (HPA) para transformar fructosa en GVL en un sistema de γ -butirolactona (GBL) y agua y 4 MPa de H₂, y tras 6 horas a 130 °C se obtuvo un rendimiento a GVL del 67,6 %. En el mismo trabajo se realizaron ensayos utilizando glucosa, sacarosa (disacárido de fructosa y glucosa) y celulosa (disacárido de glucosa) con el mismo sistema catalítico pero con una temperatura de 150 °C y tras 6 horas se obtuvieron rendimientos a GVL del 55.1, 58.5 y 40.5 % respectivamente. En este sistema se usaba HPA como catalizador ácido de Brønsted y el catalizador de Ru como catalizador ácido de Lewis. Además la basicidad del disolvente influyó

Introducción

en la fuerza ácida del HPA y por tanto a su eficiencia catalítica en la conversión de los diferentes carbohidratos probados. El sistema de GBL y agua favoreció la preservación de la acidez del HPA en comparación al agua pura u otros disolventes de agua/orgánicos (metanol, etanol y 1,4-dioxano) que hizo promover la eficiencia catalítica del HPA.

Por otra parte, Son et al [Son et al., 2014] diseñó un sistema catalítico para la producción de GVL a partir de fructosa utilizando ácido fórmico (FA) como fuente de hidrógeno, agua como disolvente y un catalizador de Au soportado sobre ZrO_2 . El FA podía ser usado como catalizador ácido homogéneo para el primer paso de deshidratación de fructosa a LA a 120 °C durante 3 horas. Posteriormente, se elevó la temperatura hasta los 150 °C durante 2 horas para llevar a cabo la etapa de hidrogenación usando el H_2 producido por la descomposición del FA. El FA ejercía una doble función, actuando como catalizador ácido para la deshidratación de la fructosa a baja temperatura (120 °C) y posteriormente como fuente de hidrógeno para el paso de hidrogenación a mayor temperatura (150 °C). Tras este proceso se obtuvo un rendimiento global a GVL del 48 %.

Rodiansono et al [Rodiansono et al., 2020] realizó estudios para transformar fructosa y glucosa, usando un catalizador de Raney Ni y Sn soportado sobre AlOH obteniendo rendimientos a GVL superiores al 70 %.

Introducción

Tabla 1.6. Conversión de azúcares en GVL en un solo paso.

Sustrato	Catalizador	Disolvente	Fuente de	T (°C)	Tiempo	Rendimiento	Referencia
			hidrógeno		(h)	a GVL (%)	
Fructosa	HY + NiZr	Etanol	Etanol	200	7	48.9	Li et al.,
Glucosa	HY + NiZr	Etanol	Etanol	200	5	41.7	2016c
Fructosa	TFA + Ru/AC	Agua	Ácido fórmico	180	16	52	Heeres et al., 2009
Fructosa	2Ru/TiO ₂ + HPA	GBL/agua	H ₂ (4 MPa)	130	6	67.6	
Glucosa	2Ru/TiO ₂ + HPA	GBL/agua	H ₂ (4 MPa)	150	6	55.1	
Sacarosa	2Ru/TiO ₂ + HPA	GBL/agua	H ₂ (4 MPa)	150	6	58.5	
Celulosa	2Ru/TiO ₂ + HPA	GBL/agua	H ₂ (4 MPa)	150	6	40.5	Cui et al., 2015
Fructosa	Au/ZrO ₂	Agua	Ácido fórmico	120 + 150	3 + 2	48	Son et al., 2014
Fructosa	Ni-Sn/AlOH	Agua	H ₂ (3 MPa)	170	7	74.6	
Fructosa	Ni-Sn/AlOH	Agua	H ₂ (3 MPa)	170	12	74.9	
Glucosa	Ni-Sn/AlOH	Agua	H ₂ (3 MPa)	170	7	69.8	
Glucosa	Ni-Sn/AlOH	Agua	H ₂ (3 MPa)	170	12	71.2	Rodiansono
Celobiosia	Ni-Sn/AlOH	Agua	H ₂ (3 MPa)	180	24	37.4	et al., 2020
Celulosa	AgPW y CoNi@NG400	Agua	FA producido en la reacción	200	9	55.9	Zhu et al., 2021
Fructosa	HY + ZrFeO (1:3)	Etanol	Etanol	230	6	36.5	Li et al., 2016b

1.8. Referencias Introducción

Agencia Andaluza de la Energía. (2018). Los biocarburantes en Andalucía.

Al-Shaal, M. G., Dzierbinski, A., Lang, M. E., & Palkovit, R. (2012). Ruthenium catalyzed synthesis of γ -valerolactone and 2-methyltetrahydrofuran from lignocellulosic-based compounds. *Green Chemistry*, 14, 1260-1263.

Alonso, D. M., Bond, J. Q., & Dumesic, J. A. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green chemistry*, 12, 1493-1513.

Alonso, D. M., Wettstein, S. G., & Dumesic, J. A. (2013). Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*, 15, 584-595.

Audemar, M., Ciotonea, C., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., Ungureanu, A., Dragoi, B., Dumitriu, E., & Jérôme, F. (2015). Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in the presence of a recyclable cobalt/SBA-15 catalyst. *ChemSusChem*, 8, 1885-1891.

Bai, J., Cheng, C., Liu, Y., Wang, C., Liao, Y., Chen, L., & Ma, L. (2021). Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone on Ni-based catalysts. *Molecular Catalysis*, 516, 112000.

Belguendouz, M. N., Gancedo, J., Rapado, P., Ursueguía, D., Patiño, Y., Faba, L., Bahmani, A., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2021). Selective synthesis of γ -valerolactone from levulinic and formic acid over ZnAl mixed oxide. *Chemical Engineering Journal*, 414, 128902.

Bernal, H. G., Benito, P., Rodríguez-Castellón, E., Galletti, A. M. R., & Funaioli, T. (2019). Synthesis of isopropyl levulinate from furfural: Insights on a cascade production perspective. *Applied Catalysis A: General*, 575, 111-119.

Bugge, M. M., Hansen, T., & Klitkou, A. (2016). What is the bioeconomy? A review of the literature. *Sustainability*, 8, 691.

Bui, L., Luo, H., Gunther, W. R., & Román-Leshkov, Y. (2013). Domino reaction catalyzed by zeolites with Brønsted and Lewis acid sites for the production of γ -valerolactone from furfural. *Angewandte Chemie*, 125, 8180-8183.

Introducción

Capecchi, S., Wang, Y., Moreno, V. C., Held, C., & Leveneur, S. (2021). Solvent effect on the kinetics of the hydrogenation of n-butyl levulinate to γ -valerolactone. *Chemical Engineering Science*, 231, 116315.

Carroll, A., & Somerville, C. (2009). Cellulosic biofuels. *Annual review of plant biology*, 60, 165-182.

Cen, Y., Zhu, S., Guo, J., Chai, J., Jiao, W., Wang, J., & Fan, W. (2018). Supported cobalt catalysts for the selective hydrogenation of ethyl levulinate to various chemicals. *RSC Advances*, 8, 9152-9160.

Chamnankid, B., Ratanatawanate, C., & Faungnawakij, K. (2014). Conversion of xylose to levulinic acid over modified acid functions of alkaline-treated zeolite Y in hot-compressed water. *Chemical Engineering Journal*, 258, 341-347.

Chávez-Sifontes, M. (2019). La biomasa—fuente alternativa de combustibles y compuestos químicos. *Anales de Química de la RSEQ*, 115, 399-399.

Chávez-Sifontes, M., & Domine, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en ciencias e Ingeniería*, 4, 15-46.

Chen, H. (2014). Chemical composition and structure of natural lignocellulose. In *Biotechnology of lignocellulose*. Chapter 2, 25-71. Springer, Dordrecht.

Chen, H., Ruan, H., Lu, X., Fu, J., Langrish, T., & Lu, X. (2018). Catalytic conversion of furfural to methyl levulinate in a single-step route over Zr/SBA-15 in near-critical methanol. *Chemical Engineering Journal*, 333, 434-442.

Chen, X., Zhao, T., Zhang, X., Zhang, Y., Yu, H., Lyu, Q., Jia, X., Han, L., & Xiao, W. (2021). Synthesis of ternary magnetic nanoparticles for enhanced catalytic conversion of biomass-derived methyl levulinate into γ -valerolactone. *Journal of Energy Chemistry*, 63, 430-441.

Introducción

Cherubini, F. (2010). The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy conversion and management*, 51, 1412-1421.

CORES (Corporación de Reservas Estratégicas de Productos Petrolíferos). (2007). Informes estadísticos Anuales 2006.

CORES (Corporación de Reservas Estratégicas de Productos Petrolíferos). (2015). Informes estadísticos Anuales 2014.

CORES (Corporación de Reservas Estratégicas de Productos Petrolíferos). (2021). Informes estadísticos Anuales 2020.

Cropper, M., & Griffiths, C. (1994). The interaction of population growth and environmental quality. *The American Economic Review*, 84, 250-254.

Cui, J., Tan, J., Deng, T., Cui, X., Zheng, H., Zhu, Y., & Li, Y. (2015). Direct conversion of carbohydrates to γ -valerolactone facilitated by a solvent effect. *Green Chemistry*, 17, 3084-3089.

Damayanti, A. P., & Dewi, H. P. (2020). Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using bimetallic Pd-Fe catalyst supported on titanium oxide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 980, 012013-012020.

Delbecq, F., Wang, Y., Muralidhara, A., El Ouardi, K., Marlair, G., & Len, C. (2018). Hydrolysis of hemicellulose and derivatives—A review of recent advances in the production of furfural. *Frontiers in chemistry*, 6, 146.

Deng, J., Wang, Y., Pan, T., Xu, Q., Guo, Q. X., & Fu, Y. (2013). Conversion of carbohydrate biomass to γ -valerolactone by using water-soluble and reusable iridium complexes in acidic aqueous media. *ChemSusChem*, 6, 1163-1167.

Dhepe, P. L., & Fukuoka, A. (2008). Cellulose conversion under heterogeneous catalysis. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 1, 969-975.

Introducción

Du, X. L., He, L., Zhao, S., Liu, Y. M., Cao, Y., He, H. Y., & Fan, K. N. (2011). Hydrogen-Independent reductive transformation of carbohydrate biomass into γ -valerolactone and pyrrolidone derivatives with supported gold catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 7815-7819.

Dutta, S., Iris, K. M., Tsang, D. C., Ng, Y. H., Ok, Y. S., Sherwood, J., & Clark, J. H. (2019). Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 372, 992-1006.

Elliott, D. C. (2007). Historical developments in hydroprocessing bio-oils. *Energy & Fuels*, 21, 1792-1815.

Escobar, J. C., Lora, E. S., Venturini, O. J., Yáñez, E. E., Castillo, E. F., & Almazan, O. (2009). Biofuels: environment, technology and food security. *Renewable and sustainable energy reviews*, 13, 1275-1287.

Fang, C., Kuboon, S., Khemthong, P., Butburee, T., Chakthranont, P., Itthibenchapong, V., Kasamechong, P., Witoon, T., & Faungnawakij, K. (2020). Highly dispersed NiCu nanoparticles on SBA-15 for selective hydrogenation of methyl levulinate to γ -valerolactone. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 24054-24065.

Feng, J., Gu, X., Xue, Y., Han, Y., & Lu, X. (2018). Production of γ -valerolactone from levulinic acid over a Ru/C catalyst using formic acid as the sole hydrogen source. *Science of the Total Environment*, 633, 426-432.

Gao, X., Zhu, S., Dong, M., Wang, J., & Fan, W. (2020). Ru/CeO₂ catalyst with optimized CeO₂ morphology and surface facet for efficient hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone. *Journal of Catalysis*, 389, 60-70.

Gao, X., Yu, X., Peng, L., He, L., & Zhang, J. (2021). Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles and ZrO₂-doped mesoporous MCM-41 as a monolithic multifunctional catalyst for γ -valerolactone production directly from furfural. *Fuel*, 300, 120996.

Introducción

García-Sancho, C., Jiménez-Gómez, C. P., Viar-Antuñano, N., Cecilia, J. A., Moreno-Tost, R., Mérida-Robles, J. M., Requieres, J., & Maireles-Torres, P. (2021). Evaluation of the ZrO_2/Al_2O_3 system as catalysts in the catalytic transfer hydrogenation of furfural to obtain furfuryl alcohol. *Applied Catalysis A: General*, 609, 117905.

Geboers, J., Wang, X., De Carvalho, A. B., & Rinaldi, R. (2014). Densification of biorefinery schemes by H-transfer with Raney Ni and 2-propanol: A case study of a potential avenue for valorization of alkyl levulinates to alkyl γ -hydroxypentanoates and γ -valerolactone. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 388, 106-115.

Govorushko, S. M. (2013). Environmental problems of extraction, transportation, and use of fossil fuels. *Fossil fuels: sources, environmental concerns and waste management practices*, 1-84.

Gundekari, S., & Srinivasan, K. (2019). Screening of solvents, hydrogen source, and investigation of reaction mechanism for the hydrocyclisation of levulinic acid to γ -valerolactone using Ni/SiO₂-Al₂O₃ Catalyst. *Catalysis Letters*, 149, 215-227.

Guo, H., Hiraga, Y., Qi, X., & Smith Jr, R. L. (2019). Hydrogen gas-free processes for single-step preparation of transition-metal bifunctional catalysts and one-pot γ -valerolactone synthesis in supercritical CO₂-ionic liquid systems. *The Journal of Supercritical Fluids*, 147, 263-270.

Gupta, S. S. R., & Kantam, M. L. (2018). Selective hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone over Cu/Ni hydrotalcite-derived catalyst. *Catalysis Today*, 309, 189-194.

Gürbüz, E. I., Gallo, J. M. R., Alonso, D. M., Wettstein, S. G., Lim, W. Y., & Dumesic, J. A. (2013). Conversion of hemicellulose into furfural using solid acid catalysts in γ -valerolactone. *Angewandte chemie international edition*, 52, 1270-1274.

Haan, R. J., Lange, J. P., Petrus, L., & Petrus-Hoogenbosch, C. J. M. (2007). US patent 2007/0208183 A1. *Shell Oil Company*.

Hajilary, N., Rezakazemi, M., & Shahi, A. (2020). CO₂ emission reduction by zero flaring startup in gas refinery. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 218-224.

Introducción

He, J., Wang, Z., Zhao, W., Yang, T., Liu, Y., & Yang, S. (2017). Catalytic upgrading of biomass-derived γ -valerolactone to biofuels and valuable chemicals. *Current Catalysis*, 6, 31-41.

He, J., Li, H., Xu, Y., & Yang, S. (2020). Dual acidic mesoporous KIT silicates enable one-pot production of γ -valerolactone from biomass derivatives via cascade reactions. *Renewable Energy*, 146, 359-370.

He, O., Zhang, Y., Wang, P., Liu, L., Wang, Q., Yang, N., Li, W., Champagne, P. & Yu, H. (2021). Experimental and kinetic study on the production of furfural and HMF from glucose. *Catalysts*, 11, 11.

Heeres, H., Handana, R., Chunai, D., Rasrendra, C. B., Girisuta, B., & Heeres, H. J. (2009). Combined dehydration/(transfer)-hydrogenation of C6-sugars (D-glucose and D-fructose) to γ -valerolactone using ruthenium catalysts. *Green Chemistry*, 11, 1247-1255.

Hengne, A. M., Kamble, S. B., & Rode, C. V. (2013). Single pot conversion of furfuryl alcohol to levulinic esters and γ -valerolactone in the presence of sulfonic acid functionalized IIs and metal catalysts. *Green chemistry*, 15, 2540-2547.

Hengst, K., Schubert, M., Carvalho, H. W., Lu, C., Kleist, W., & Grunwaldt, J. D. (2015). Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of levulinic acid over supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 502, 18-26.

Hernández, B., Iglesias, J., Morales, G., Paniagua, M., López-Aguado, C., Fierro, J. L. G., Wolf, P., Hermans, I., & Melero, J. A. (2016). One-pot cascade transformation of xylose into γ -valerolactone (GVL) over bifunctional Brønsted–Lewis Zr–Al-beta zeolite. *Green Chemistry*, 18, 5777-5781.

Hernández-Beltrán, J. U., & Hernández-Escoto, H. (2018). Enzymatic hydrolysis of biomass at high-solids loadings through fed-batch operation. *Biomass and Bioenergy*, 119, 191-197.

Horváth, I. T., Mehdi, H., Fábos, V., Boda, L., & Mika, L. T. (2008). γ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. *Green Chemistry*, 10, 238-242.

Introducción

Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical reviews*, 106, 4044-4098.

Iglesias, J., Melero, J. A., Morales, G., Paniagua, M., Hernández, B., Osatiashtiani, A., Lee, A. F., & Wilson, K. (2018). ZrO₂-SBA-15 catalysts for the one-pot cascade synthesis of GVL from furfural. *Catalysis Science & Technology*, 8, 4485-4493.

Jessop, P. G. (2017). Encyclopedia of Sustainable Technologies, *Elsevier*, 611–619.

Ji, N., Liu, Z., Diao, X., Bao, J., Yu, Z., Song, C., Liu, Q., Ma, D., & Lu, X. (2020). A novel Ni/AC catalyst prepared by MOCVD method for hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone. *Molecular Catalysis*, 495, 111155.

Jing, Y., Guo, Y., Xia, Q., Liu, X., & Wang, Y. (2019). Catalytic production of value-added chemicals and liquid fuels from lignocellulosic biomass. *Chem*, 5, 2520-2546.

Jones, D. (2021). Global electricity review 2021.

Karnjanakom, S., Bayu, A., Maneechakr, P., Samart, C., Kongparakul, S., & Guan, G. (2021). Rapid transformation of furfural to biofuel additive ethyl levulinate with in situ suppression of humins promoted by an acidic-oxygen environment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9, 14170–14179.

Kerkel, F., Markiewicz, M., Stolte, S., Müller, E., & Kunz, W. (2021). The green platform molecule gamma-valerolactone—ecotoxicity, biodegradability, solvent properties, and potential applications. *Green Chemistry*, 23, 2962-2976.

Kim, K. D., Kim, J., Teoh, W. Y., Kim, J. C., Huang, J., & Ryoo, R. (2020). Cascade reaction engineering on zirconia-supported mesoporous MFI zeolites with tunable Lewis–Brønsted acid sites: A case of the one-pot conversion of furfural to γ -valerolactone. *RSC Advances*, 10, 35318-35328.

Koley, P., Rao, B. S., Shit, S. C., Sabri, Y., Mondal, J., Tardio, J., & Lingaiah, N. (2021). One-pot conversion of levulinic acid into gamma-valerolactone over a stable Ru tungstosphosphoric acid catalyst. *Fuel*, 289, 119900.

Introducción

Kopetz, H. (2013). Build a biomass energy market. *Nature*, 494, 29-31.

Kumar, A., Bhattacharya, T., Hasnain, S. M., Nayak, A. K., & Hasnain, M. S. (2020). Applications of biomass-derived materials for energy production, conversion, and storage. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 905-920.

Kumar, M., Oyedun, A. O., & Kumar, A. (2018). A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and sustainable energy reviews*, 81, 1742-1770.

Kuwahara, Y., Magatani, Y., & Yamashita, H. (2015). Ru nanoparticles confined in Zr-containing spherical mesoporous silica containers for hydrogenation of levulinic acid and its esters into γ -valerolactone at ambient conditions. *Catalysis Today*, 258, 262-269.

Lange, J. P., Vestering, J. Z., & Haan, R. J. (2007). Towards 'bio-based'Nylon: conversion of γ -valerolactone to methyl pentenoate under catalytic distillation conditions. *Chemical communications*, 33, 3488-3490.

Lau, K. S., Chin, S. X., Jaafar, S. N. S., & Chia, C. H. (2021). Conversion of glucose into levulinic acid in continuous segmented turbulent flow with enhanced chemical reaction. *Tetrahedron Letters*, 80, 153330.

Lê, H. Q., Ma, Y., Borrega, M., & Sixta, H. (2016). Wood biorefinery based on γ -valerolactone/water fractionation. *Green Chemistry*, 18, 5466-5476.

Lee, R. A., & Lavoie, J. M. (2013). From first-to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity. *Animal Frontiers*, 3, 6-11.

Li, H., Fang, Z., Smith Jr, R. L., & Yang, S. (2016a). Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials. *Progress in Energy and Combustion Science*, 55, 98-194.

Introducción

Li, H., Fang, Z., & Yang, S. (2016b). Direct conversion of sugars and ethyl levulinate into γ -valerolactone with superparamagnetic acid–base bifunctional ZrFeO_x nanocatalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 236-246.

Li, H., Fang, Z., & Yang, S. (2016c). Direct catalytic transformation of biomass derivatives into biofuel component γ -Valerolactone with magnetic nickel–zirconium nanoparticles. *ChemPlusChem*, 81, 135-142.

Li, C., Xu, G., Zhai, Y., Liu, X., Ma, Y., & Zhang, Y. (2017). Hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate into γ -valerolactone by activated carbon supported bimetallic Ni and Fe catalysts. *Fuel*, 203, 23-31.

Li, Z. X., Wei, X. Y., Liu, G. H., Meng, X. L., Yang, Z., Niu, S., Zhang, D., Gao, H. S., Ma, Z. H., & Zong, Z. M. (2020a). Highly selective hydrogenation of furfural and levulinic acid over $\text{NiO} \cdot 0.9\text{Zn}/\text{NC600}$ derived from ZIFW-8. *Molecular Catalysis*, 480, 110651.

Li, X., Yuan, X., Xia, G., Liang, J., Liu, C., Wang, Z., & Yang, W. (2020b). Catalytic production of γ -valerolactone from xylose over delaminated Zr-Al-SCM-1 zeolite via a cascade process. *Journal of Catalysis*, 392, 175-185.

Li, Z., Hao, H., Lu, J., Wu, C., Gao, R., Li, J., Liu, C., & Dong, W. S. (2021). Role of the Cu-ZrO_2 interface in the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. *Journal of Energy Chemistry*, 61, 446-458.

López-Aguado, C., Paniagua, M., Iglesias, J., Morales, G., García-Fierro, J. L., & Melero, J. A. (2018). Zr-USY zeolite: Efficient catalyst for the transformation of xylose into bio-products. *Catalysis Today*, 304, 80-88.

López Giménez, F. J. (2019). La bioenergía y la nueva economía.

Luo, W., Deka, U., Beale, A. M., van Eck, E. R., Bruijninx, P. C., & Weckhuysen, B. M. (2013). Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability. *Journal of catalysis*, 301, 175-186.

Introducción

Luterbacher, J. S., Rand, J. M., Alonso, D. M., Han, J., Youngquist, J. T., Maravelias, C. T., Pflieger, B. F., & Dumesic, J. A. (2014). Nonenzymatic sugar production from biomass using biomass-derived γ -valerolactone. *Science*, 343, 277-280.

Magdziarz, A., Wilk, M., & Straka, R. (2017). Combustion process of torrefied wood biomass. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127, 1339-1349.

Mankar, A. R., Pandey, A., Modak, A., & Pant, K. K. (2021). Pre-treatment of Lignocellulosic Biomass: A Review on Recent Advances. *Bioresource Technology*, 334, 125235.

Manzer, L. E. (2004). Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer. *Applied Catalysis A: General*, 272, 249-256.

Marín, C. E. (2009). Los biocarburantes en España. Un sector en desarrollo. Boletín de la Asociación de Geógrafos Españoles.

Mariscal, R., Maireles-Torres, P., Ojeda, M., Sádaba, I., & Granados, M. L. (2016). Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy & environmental science*, 9, 1144-1189.

McCormick, K., & Kautto, N. (2013). The bioeconomy in Europe: An overview. *Sustainability*, 5, 2589-2608.

Melero, J. A., Morales, G., Iglesias, J., Paniagua, M., López-Aguado, C., Wilson, K., & Osatiashtiani, A. (2017). Efficient one-pot production of γ -valerolactone from xylose over Zr-Al-Beta zeolite: rational optimization of catalyst synthesis and reaction conditions. *Green Chemistry*, 19, 5114-5121.

Mellmer, M. A., Sener, C., Gallo, J. M. R., Luterbacher, J. S., Alonso, D. M., & Dumesic, J. A. (2014). Solvent effects in acid-catalyzed biomass conversion reactions. *Angewandte chemie international edition*, 53, 11872-11875.

Mika, L. T., Csefalvay, E., & Nemeth, A. (2018). Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: chemistry and sustainability. *Chemical reviews*, 118, 505-613.

Introducción

Modenbach, A. A., & Nokes, S. E. (2013). Enzymatic hydrolysis of biomass at high-solids loadings—a review. *Biomass and Bioenergy*, 56, 526-544.

Mood, S. H., Golfeshan, A. H., Tabatabaei, M., Jouzani, G. S., Najafi, G. H., Gholami, M., & Ardjmand, M. (2013). Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 77-93.

Morandi, S., Manzoli, M., Chan-Thaw, C. E., Bonelli, B., Stucchi, M., Prati, L., Stormer, H., Wang, W., Wang, D., Pabel, M., Villa, A. (2020). Unraveling the effect of ZrO₂ modifiers on the nature of active sites on AuRu/ZrO₂ catalysts for furfural hydrogenation. *Sustainable Energy & Fuels*, 4, 1469-1480.

Motagamwala, A. H., Won, W., Maravelias, C. T., & Dumesic, J. A. (2016). An engineered solvent system for sugar production from lignocellulosic biomass using biomass derived γ -valerolactone. *Green Chemistry*, 18, 5756-5763.

Murugesan, K., Alshammari, A. S., Sohail, M., & Jagadeesh, R. V. (2019). Levulinic acid derived reusable cobalt-nanoparticles-catalyzed sustainable synthesis of γ -valerolactone. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 14756-14764.

Nandi, S., Saha, A., Patel, P., Khan, N. U. H., Kureshy, R. I., & Panda, A. B. (2018). Hydrogenation of furfural with nickel nanoparticles stabilized on nitrogen-rich carbon core-shell and its transformations for the synthesis of γ -Valerolactone in aqueous conditions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 24480-24490.

Peng, Q., Wang, H., Xia, Y., & Liu, X. (2021). One-pot conversion of furfural to gamma-valerolactone in the presence of multifunctional zirconium alizarin red S hybrid. *Applied Catalysis A: General*, 621, 118203.

Pfau, S. F., Hagens, J. E., Dankbaar, B., & Smits, A. J. (2014). Visions of sustainability in bioeconomy research. *Sustainability*, 6, 1222-1249.

Popova, M., Djinović, P., Ristić, A., Lazarova, H., Dražić, G., Pintar, A., Balu, A. M., Novak Tušar, N. (2018). Vapor-phase hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over Bi-functional Ni/HZSM-5 catalyst. *Frontiers in chemistry*, 6, 285.

Introducción

Putrakumar, B., Nagaraju, N., Kumar, V. P., & Chary, K. V. (2015). Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over copper catalysts supported on γ -Al₂O₃. *Catalysis Today*, 250, 209-217.

Qi, L., Mui, Y. F., Lo, S. W., Lui, M. Y., Akien, G. R., & Horváth, I. T. (2014). Catalytic conversion of fructose, glucose, and sucrose to 5-(hydroxymethyl) furfural and levulinic and formic acids in γ -valerolactone as a green solvent. *ACS catalysis*, 4, 1470-1477.

Qian, X. (2012). Mechanisms and energetics for Brønsted acid-catalyzed glucose condensation, dehydration and isomerization reactions. *Topics in catalysis*, 55, 218-226.

Qu, Y., Zhao, Y., Xiong, S., Wang, C., Wang, S., Zhu, L., & Ma, L. (2020). Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid catalyzed by SO₄²⁻/ZrO₂ in a biphasic solvent system. *Energy & Fuels*, 34, 11041-11049.

Rakngam, I., Osakoo, N., Wittayakun, J., Chanlek, N., Pengsawang, A., Sosa, N., Butburee, T., Faungnawakij, K., & Khemthong, P. (2021). Properties of mesoporous Al-SBA-15 from one-pot hydrothermal synthesis with different aluminium precursors and catalytic performances in xylose conversion to furfural. *Microporous and Mesoporous Materials*, 317, 110999.

Ramli, N. A. S., Zaharudin, N. H., & Amin, N. A. S. (2017). Esterification of renewable levulinic acid to levulinate esters using Amberlyst-15 as a solid acid catalyst. *Jurnal Teknologi*, 79.

Ren, H. F., Zhu, D., Li, J. F., Liu, C. L., Yang, R. Z., & Dong, W. S. (2019). One-pot conversion of carbohydrates into γ -valerolactone under the coordination of heteropoly acid based ionic liquid and Ru/ZrO₂ in water media. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94, 2355-2363.

Rodiansono, Astuti, M. D., Mustikasari, K., & Husain, S. (2020). Recent progress in the direct synthesis of γ -valerolactone from biomass-derived sugars catalyzed by RANEY® Ni-Sn alloy supported on aluminium hydroxide. *Catalysis Science & Technology*, 10, 7768-7778.

Rogelj, J., Popp, A., Calvin, K. V., Luderer, G., Emmerling, J., Gernaat, D., Fujimori, S., Strefler, J., Hasegawa, T., Marangoni, G., Krey, V., Kriegler, E., Riahi, K., Van Vuuren, D.P., Doelman, J.,

Introducción

Drouet, L., Edmonds, J., Fricko, O., Harmsen, M., Havlík, P., Humpeöder, F., Stehfest E., & Tavoni, M. (2018). Scenarios towards limiting global mean temperature increase below 1.5 C. *Nature Climate Change*, 8, 325-332.

Roy, A., Bhattacharya, T., & Kumari, M. (2020). Air pollution tolerance, metal accumulation and dust capturing capacity of common tropical trees in commercial and industrial sites. *Science of The Total Environment*, 722, 137622.

Sakakibara, K., Endo, K., & Osawa, T. (2019). Facile synthesis of γ -valerolactone by transfer hydrogenation of methyl levulinate and levulinic acid over Ni/ZrO₂. *Catalysis Communications*, 125, 52-55.

Serrano-Ruiz, J. C., Luque, R., & Sepúlveda-Escribano, A. (2011). Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing. *Chemical Society Reviews*, 40, 5266-5281.

Shao, Y., Li, Q., Dong, X., Wang, J., Sun, K., Zhang, L., Zhang, S., Xu, L., Yuan, X., & Hu, X. (2021). Cooperation between hydrogenation and acidic sites in Cu-based catalyst for selective conversion of furfural to γ -valerolactone. *Fuel*, 293, 120457.

Shao, Y., Ba, S., Sun, K., Gao, G., Fan, M., Wang, J., Fan, H., Zhang, L., & Hu, X. (2022). Selective production of γ -valerolactone or 1, 4-pentanediol from levulinic acid/esters over Co-based catalyst: Importance of the synergy of hydrogenation sites and acidic sites. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132433.

Shivhare, A., Kumar, A., & Srivastava, R. (2021). An account of the catalytic transfer hydrogenation and hydrogenolysis of carbohydrate-derived renewable platform chemicals over non-precious heterogeneous metal catalysts. *ChemCatChem*, 13, 59-80.

Simakova, I., Demidova, Y., Simonov, M., Prikhod'ko, S., Niphadkar, P., Bokade, V., Dhepe, P., & Murzin, D. Y. (2020). Heterogeneously catalyzed γ -valerolactone hydrogenation into 1,4-pentanediol in milder reaction conditions. *Reactions*, 1, 54-71.

Sivasubramaniam, D., & Amin, N. A. S. (2015). One pot synthesis of γ -valerolactone from D-glucose over H₃PW₁₂O₄₀/ZrO₂ Catalyst. In ICGSCE 2014 (307-313). Springer, Singapore.

Introducción

Son, P. A., Nishimura, S., & Ebitani, K. (2014). Production of γ -valerolactone from biomass-derived compounds using formic acid as a hydrogen source over supported metal catalysts in water solvent. *RSC Advances*, 4, 10525-10530.

Song, J., Wu, L., Zhou, B., Zhou, H., Fan, H., Yang, Y., Meng, Q., Han, B. (2015). A new porous Zr-containing catalyst with a phenate group: an efficient catalyst for the catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone. *Green Chemistry*, 17, 1626-1632.

Song, S., Di, L., Wu, G., Dai, W., Guan, N., & Li, L. (2017). Meso-Zr-Al-beta zeolite as a robust catalyst for cascade reactions in biomass valorization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 393-403.

Sun, D., Takahashi, Y., Yamada, Y., & Sato, S. (2016). Efficient formation of angelica lactones in a vapor-phase conversion of levulinic acid. *Applied Catalysis A: General*, 526, 62-69.

Sun, D., Ohkubo, A., Asami, K., Katori, T., Yamada, Y., & Sato, S. (2017). Vapor-phase hydrogenation of levulinic acid and methyl levulinate to γ -valerolactone over non-noble metal-based catalysts. *Molecular Catalysis*, 437, 105-113.

Sun, M., Xia, J., Wang, H., Liu, X., Xia, Q., & Wang, Y. (2018). An efficient Ni_xZr_yO catalyst for hydrogenation of bio-derived methyl levulinate to γ -valerolactone in water under low hydrogen pressure. *Applied Catalysis B: Environmental*, 227, 488-498.

Tabanelli, T., Paone, E., Blair Vásquez, P., Pietropaolo, R., Cavani, F., & Mauriello, F. (2019). Transfer hydrogenation of methyl and ethyl levulinate promoted by a ZrO₂ catalyst: Comparison of batch vs continuous gas-flow conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 9937-9947.

Tang, X., Zeng, X., Li, Z., Hu, L., Sun, Y., Liu, S., Lei, T., & Lin, L. (2014a). Production of γ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 608-620.

Introducción

Tang, X., Chen, H., Hu, L., Hao, W., Sun, Y., Zeng, X., Lin, L., & Liu, S. (2014b). Conversion of biomass to γ -valerolactone by catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate over metal hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 827-834.

Triantafyllidis, K. S., Iliopoulou, E. F., Karakoulia, S. A., Nitsos, C. K., & Lappas, A. A. (2015). Mesoporous zeolite catalysts for biomass conversion to fuels and chemicals. *Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Applications*, 497-540.

Upare, P. P., Lee, J. M., Hwang, D. W., Halligudi, S. B., Hwang, Y. K., & Chang, J. S. (2011). Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 17, 287-292.

Upare, P. P., Jeong, M. G., Hwang, Y. K., Kim, D. H., Kim, Y. D., Hwang, D. W., Lee, U., & Chang, J. S. (2015). Nickel-promoted copper-silica nanocomposite catalysts for hydrogenation of levulinic acid to lactones using formic acid as a hydrogen feeder. *Applied Catalysis A: General*, 491, 127-135.

Van Nguyen, C., Matsagar, B. M., Yeh, J. Y., Chiang, W. H., & Wu, K. C. W. (2019). MIL-53-NH₂-derived carbon-Al₂O₃ composites supported Ru catalyst for effective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone under ambient conditions. *Molecular Catalysis*, 475, 110478.

Wang, Y., Ding, G., Yang, X., Zheng, H., Zhu, Y., & Li, Y. (2018). Selectively convert fructose to furfural or hydroxymethylfurfural on Beta zeolite: The manipulation of solvent effects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, 150-157.

Wang, M., Peng, L., Gao, X., He, L., & Zhang, J. (2020a). Efficient one-pot synthesis of alkyl levulinate from xylose with an integrated dehydration/transfer-hydrogenation/alcoholysis process. *Sustainable Energy & Fuels*, 4, 1383-1395.

Wang, T., He, J., & Zhang, Y. (2020b). Production of γ -valerolactone from one-pot transformation of biomass-derived carbohydrates over chitosan-supported ruthenium catalyst combined with zeolite ZSM-5. *European Journal of Organic Chemistry*, 2020, 1611-1619.

Introducción

Werpy, T., & Petersen, G. (2004). Top value added chemicals from biomass: volume I-results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas (NDOE/GO-102004-1992). National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US).

Wettstein, S. G., Alonso, D. M., Chong, Y., & Dumesic, J. A. (2012). Production of levulinic acid and gamma-valerolactone (GVL) from cellulose using GVL as a solvent in biphasic systems. *Energy & Environmental Science*, 5, 8199-8203.

Winoto, H. P., Ahn, B. S., & Jae, J. (2016). Production of γ -valerolactone from furfural by a single-step process using Sn-Al-Beta zeolites: Optimizing the catalyst acid properties and process conditions. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 40, 62-71.

Wright, W. R., & Palkovits, R. (2012). Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone. *ChemSusChem*, 5, 1657-1667.

Xing, R., Subrahmanyam, A. V., Olcay, H., Qi, W., van Walsum, G. P., Pendse, H., & Huber, G. W. (2010). Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions. *Green Chemistry*, 12, 1933-1946.

Xu, S., Yu, D., Ye, T., & Tian, P. (2017). Catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over a bifunctional tin catalyst. *RSC Advances*, 7, 1026-1031.

Xue, Z., Zhao, X., Sun, R. C., & Mu, T. (2016). Biomass-derived γ -valerolactone-based solvent systems for highly efficient dissolution of various lignins: Dissolution behavior and mechanism study. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 3864-3870.

Yan, Z. P., Lin, L., & Liu, S. (2009). Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid over Ru/C catalyst. *Energy & Fuels*, 23, 3853-3858.

Yan, K., Wu, G., Lafleur, T., & Jarvis, C. (2014). Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. *Renewable and sustainable energy reviews*, 38, 663-676.

Yan, K., Yang, Y., Chai, J., & Lu, Y. (2015a). Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 292-304.

Introducción

Yan, K., Jarvis, C., Gu, J., & Yan, Y. (2015b). Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 986-997.

Yan, L., Yao, Q., & Fu, Y. (2017). Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates into biofuels and high-value chemicals. *Green Chemistry*, 19, 5527-5547.

Yan, J., Oyedele, O., Leal, J. H., Donohoe, B. S., Semelsberger, T. A., Li, C., Hoover, A. N., Webb, E., Bose, E. A., Zeng, Y., Williams, C. L., Schaller, K. D., Sun, N., Ray, A. E., & Tanjore, D. (2020). Characterizing variability in lignocellulosic biomass: a review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 8059-8085.

Yang, Z., Huang, Y. B., Guo, Q. X., & Fu, Y. (2013). RANEY® Ni catalyzed transfer hydrogenation of levulinate esters to γ -valerolactone at room temperature. *Chemical communications*, 49, 5328-5330.

Yang, Y., Xu, X., Zou, W., Yue, H., Tian, G., & Feng, S. (2016). Transfer hydrogenation of methyl levulinate into gamma-valerolactone, 1, 4-pentanediol, and 1-pentanol over Cu-ZrO₂ catalyst under solvothermal conditions. *Catalysis Communications*, 76, 50-53.

Yi, Z., Hu, D., Xu, H., Wu, Z., Zhang, M., & Yan, K. (2020). Metal regulating the highly selective synthesis of gamma-valerolactone and valeric biofuels from biomass-derived levulinic acid. *Fuel*, 259, 116208.

Yu, Z., Lu, X., Liu, C., Han, Y., & Ji, N. (2019). Synthesis of γ -valerolactone from different biomass-derived feedstocks: Recent advances on reaction mechanisms and catalytic systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 112, 140-157.

Zhang, Z. (2016). Synthesis of γ -Valerolactone from carbohydrates and its applications. *ChemSusChem*, 9, 156-171.

Zhang, L., Xi, G., Chen, Z., Jiang, D., Yu, H., & Wang, X. (2017). Highly selective conversion of glucose into furfural over modified zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 307, 868-876.

Introducción

Zhang, H., Yang, W., Roslan, I. I., Jaenicke, S., & Chuah, G. K. (2019). A combo Zr-HY and Al-HY zeolite catalysts for the one-pot cascade transformation of biomass-derived furfural to γ -valerolactone. *Journal of catalysis*, 375, 56-67.

Zhao, D., Wang, Y., Delbecq, F., & Len, C. (2019a). Continuous flow conversion of alkyl levulinates into γ -valerolactone in the presence of Ru/C as catalyst. *Molecular Catalysis*, 475, 110456.

Zhao, H., Hao, J., Ban, Y., Sha, Y., Zhou, H., & Liu, Q. (2019b). Novel and efficient cobalt catalysts synthesized by one-step solution phase reduction for the conversion of biomass derived ethyl levulinate. *Catalysis Today*, 319, 145-154.

Zhao, X., Xu, J., & Deng, F. (2020). Solid-state NMR for metal-containing zeolites: From active sites to reaction mechanism. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 14, 159-187.

Zhong, H., Li, Q., Liu, J., Yao, G., Wang, J., Zeng, X., Huo, Z., & Jin, F. (2017). New method for highly efficient conversion of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone in water without precious metal catalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 6517-6523.

Zhou, C. H., Xia, X., Lin, C. X., Tong, D. S., & Beltramini, J. (2011). Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*, 40, 5588-5617.

Zhou, H., Song, J., Kang, X., Hu, J., Yang, Y., Fan, H., Meng, Q., & Han, B. (2015). One-pot conversion of carbohydrates into gamma-valerolactone catalyzed by highly cross-linked ionic liquid polymer and Co/TiO₂. *RSC Advances*, 5, 15267-15273.

Zhou, C., Xiao, Y., Xu, S., Li, J., & Hu, C. (2020a). γ -Valerolactone production from furfural residue with formic acid as the sole hydrogen resource via an integrated strategy on Au-Ni/ZrO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, 17228-17238.

Zhou, Y., Wang, L., Guo, P., & Yao, G. (2020b). Recent advances in the production of γ -valerolactone with liquid hydrogen source. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1, 012116.

Introducción

Zhu, S., Xue, Y., Guo, J., Cen, Y., Wang, J., & Fan, W. (2016). Integrated conversion of hemicellulose and furfural into γ -valerolactone over Au/ZrO₂ catalyst combined with ZSM-5. *ACS Catalysis*, 6, 2035-2042.

Zhu, S., Liu, H., Wang, S., Gao, X., Wang, P., Wang, J., & Fan, W. (2021). One-step efficient non-hydrogen conversion of cellulose into γ -valerolactone over AgPW/CoNi@NG composite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 284, 119698.

2. OBJETIVOS

Objetivos

La dependencia de la sociedad actual de los combustibles fósiles para la producción de energía ocasiona un importante daño medioambiental, especialmente en lo referente al calentamiento global. Por ello, se están proponiendo diferentes formas de producción de energía alternativas a través del uso de diferentes materias prima como por ejemplo la biomasa. La biomasa puede descomponerse mediante diferentes tratamientos en diferentes productos de interés como azúcares y moléculas plataforma, las cuales pueden ser utilizadas para la síntesis de combustibles, aditivos para combustibles, para sintetizar hidrocarburos que luego serán utilizados para la producción de energía y para la síntesis de moléculas de interés (alternativa a la petroquímica). Una de las moléculas que presentaban un elevado interés como posible componente de combustible y para la producción de diferentes compuestos de interés es la γ -valerolactona. Este compuesto puede ser producido a partir de moléculas fácilmente extraíbles de la biomasa como son los azúcares, el furfural, el ácido levulínico y los alquil levulinatos.

El objetivo global de la tesis es el desarrollo de catalizadores que no contengan metales nobles (y por tanto, presenten un coste relativamente bajo) que produzcan la γ -valerolactona con elevada eficiencia a partir de moléculas fácilmente obtenibles de la biomasa (ácido levulínico, alquil levulinatos, furfural y azúcares).

En la primera parte de la tesis el objetivo se centra en el desarrollo de catalizadores basados en níquel, metal que presenta un precio relativamente bajo, para llevar a cabo la reacción de conversión de ácido levulínico y alquil levulinatos a γ -valerolactona. También se desea realizar un estudio comparativo con catalizadores de Ru, que son los más ampliamente usados en la bibliografía para esta reacción.

En la siguiente parte de la tesis el objetivo es el estudio de la producción de valerolactona a partir de furfural mediante el desarrollo y estudio de diferentes tipos de catalizadores basados en Zr y Sn con diferentes tipos de soportes que presenten las características adecuadas para llevar a cabo la reacción en una sola etapa.

Por último, se ha estudiado la opción de producir γ -valerolactona a partir directamente de azúcares como la fructosa y la xilosa, usando para ello catalizadores metálicos y evitando el uso de ácidos como el H_2SO_4 en el medio de reacción.

En la Figura 2.1 se muestra un esquema de la presente tesis con los capítulos que la componen. Un pequeño esquema simplificado de las diferentes reacciones estudiadas se muestra en la Figura 2.2. Una representación más ajustada de las etapas que tienen lugar para la obtención de valerolactona se representa en la Figura 2.3.

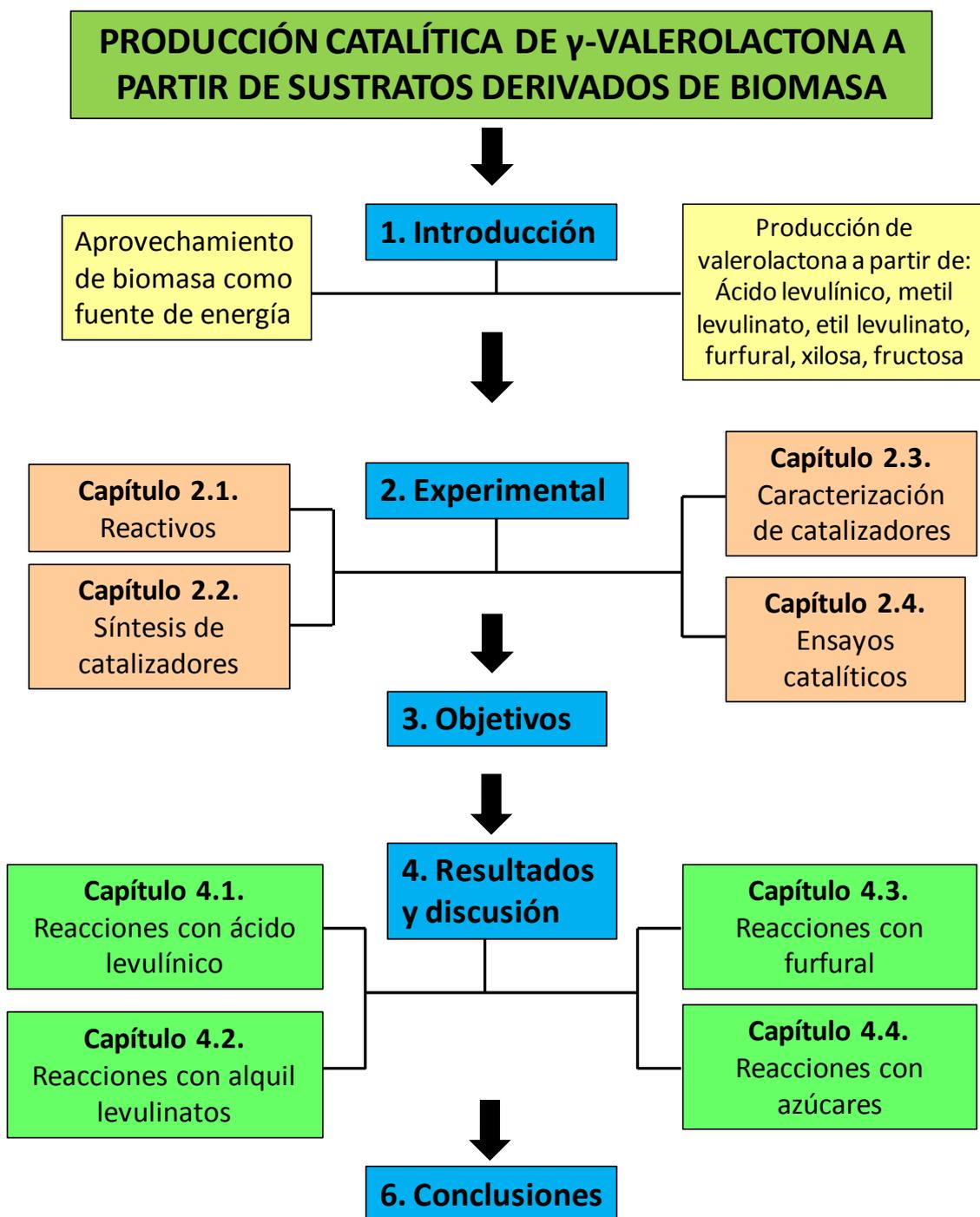


Figura 2.1. Esquema de la presente tesis

Capítulo 4.4

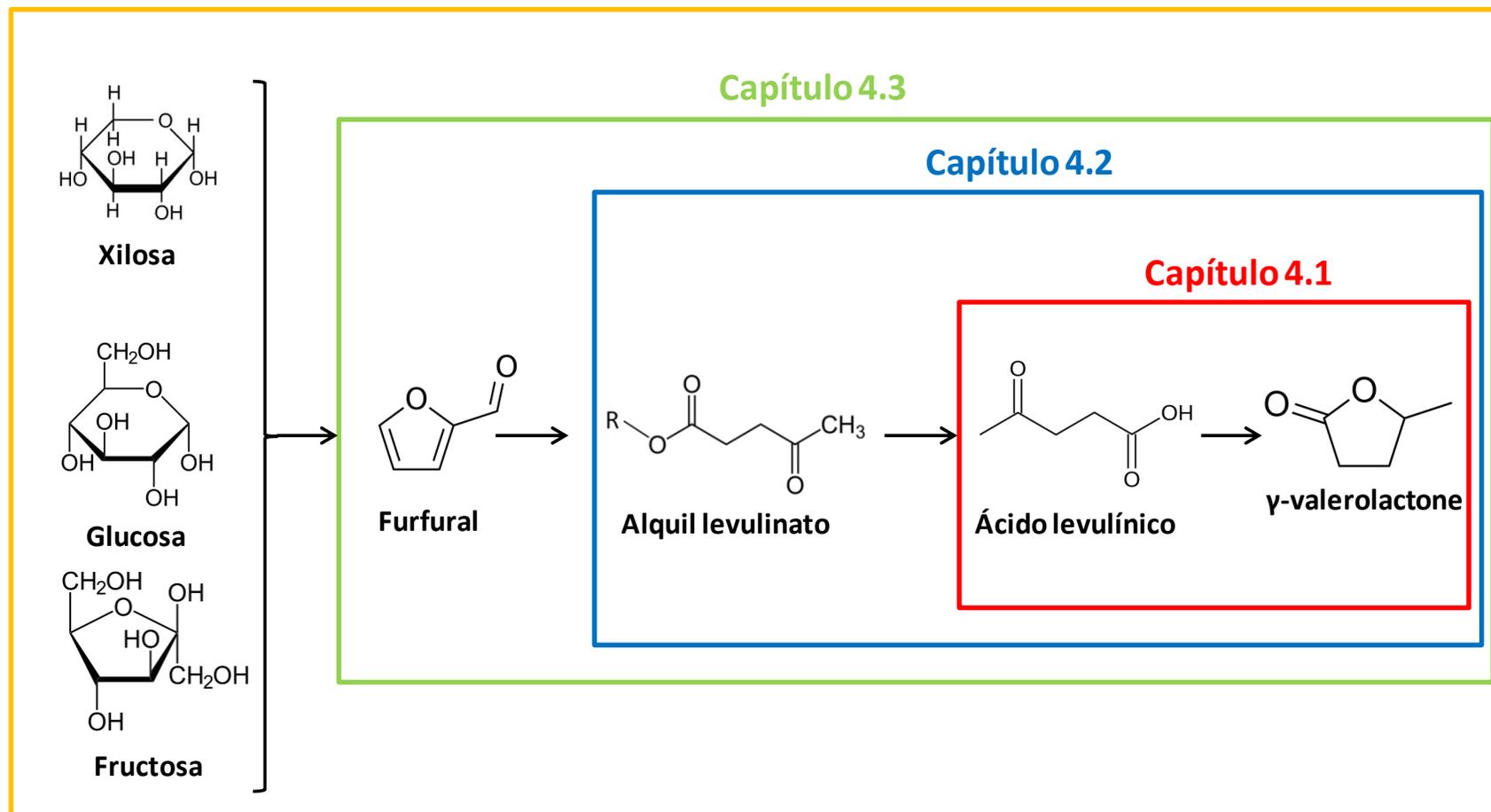


Figura 2.2. Esquema del capítulo 4 de resultados de la presente tesis.

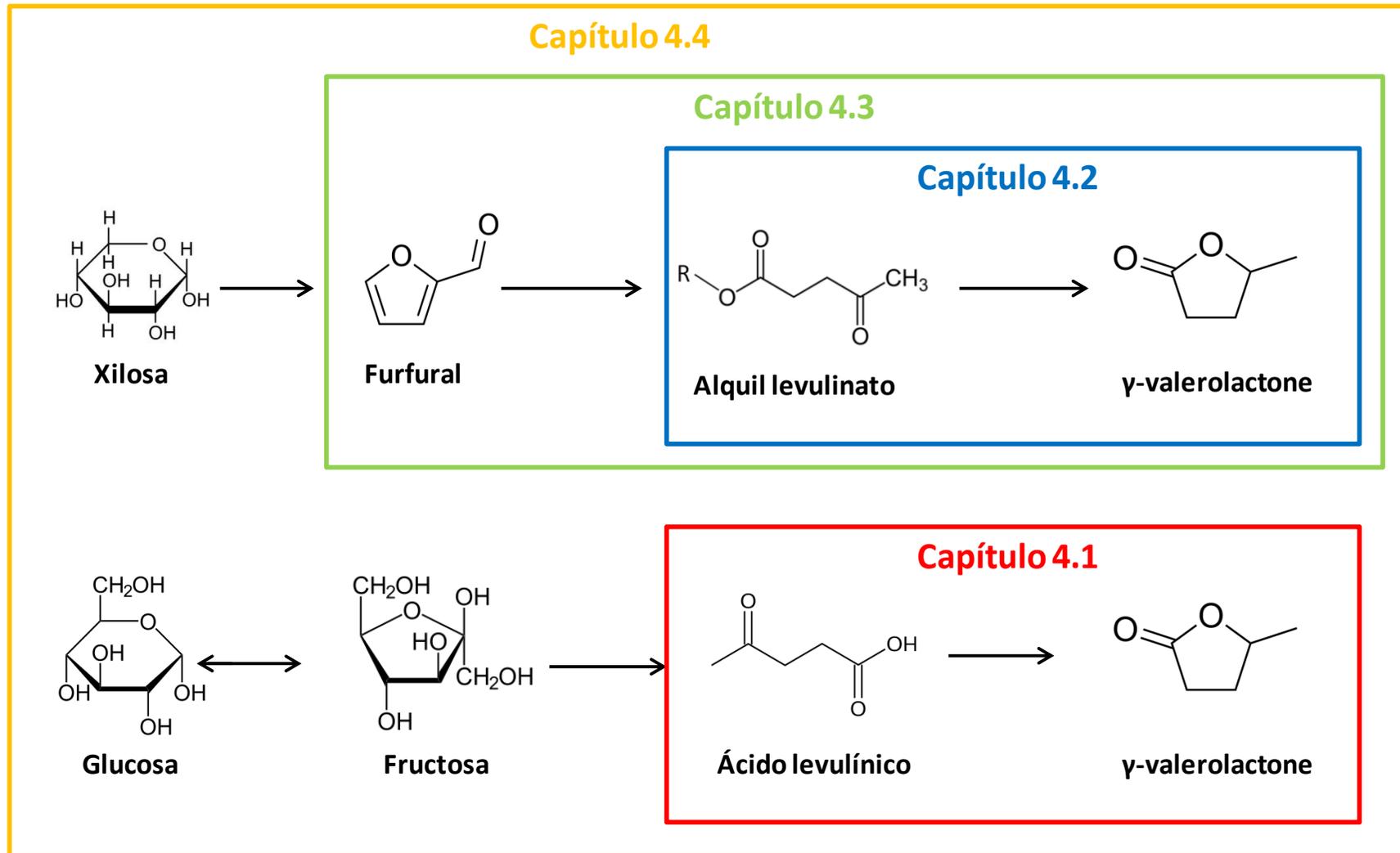


Figura 2.3. Representación más ajustada de las etapas que tienen lugar para la obtención de valerolactona a partir de diferentes sustratos.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos utilizados

Líquidos:

- Agua desionizada, Alfa Aesar
- Etanol absoluto, VWR (99.8 % pureza)
- Trietanolamina, Sigma-Aldrich (99 % pureza)
- Ciclohexano, Sigma-Aldrich (99 % pureza)
- 2-Propanol, Sigma-Aldrich (99.5 % pureza)
- Tetraetil ortosilicato, Acros Organics (98 % pureza)
- Ácido fórmico, Sigma-Aldrich (99 % pureza)
- Ácido levulínico, Sigma-Aldrich (98 % pureza)
- Metil levulinato, Sigma-Aldrich (98 % pureza)
- Etil levulinato, Sigma-Aldrich (99 % pureza)
- Furfural, Sigma-Aldrich (99 % pureza)
- Ácido nítrico puriss. p.a. $\geq 65\%$, from Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA),
- 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), Sigma-Aldrich (98 % pureza)
- Decano, Acros Organics (99 % pureza)

Sólidos:

- Bromuro hexadecil-trimetil amonio, Sigma-Aldrich (98 % purity)
- Alumina, Sued Chemie ($S_{\text{BET}}=187 \text{ m}^2/\text{g}$)
- Zeolite Y, Zeolyst International (Si/Al=15, 99 % pureza)
- Sepiolita, Sepiolsa (Sepiolita 97 %, dolomita 1,9 % y otras arcillas 1,1 %)($S_{\text{BET}}=242 \text{ m}^2/\text{g}$)
- Sepiolita tratada, Sepiolsa (Sepiolita 97 %, dolomita 1,9 % y otras arcillas 1,1 %)($S_{\text{BET}}=381 \text{ m}^2/\text{g}$)
- Atapulguita, Sepiolsa (atapulguita 86 %, esmectita 10%, cuarzo 3 % y dolomita 1 %)
- Ácido oxálico hidratado, Acros Organics (99.5 % pureza)
- Nitrato de níquel, Sigma-Aldrich (98 % pureza)
- Ni comercial, Alfa-Aesar-150-200 (99,8 % pureza)
- Rutenio acetilacetato, Sigma-Aldrich (97 % de pureza)
- Oxinitrato de circonio (IV) hidratado, Sigma-Aldrich (99 % pureza)
- Oxalato de estaño (II), Sigma-Aldrich (98 % pureza)
- Nitrato de cobre (II), Sigma-Aldrich (99.5 % pureza)
- Nitrato de cobalto (II), Sigma-Aldrich (98 % pureza)

Experimental

- Nitrato de hierro (III), Sigma-Aldrich (99.9 % pureza)
- Nitrato de Aluminio, Sigma-Aldrich (98.9 % pureza)
- Carbonato sódico, Sigma-Aldrich (99 % pureza)
- Urea, Sigma-Aldrich (99 % pureza)
- Xilosa, Sigma-Aldrich (99 % pureza)
- Fructosa, Sigma-Aldrich (99 % pureza)
- Zinc, Alfa Aesar (97 % de pureza)
- Sílice comercial, Aerosil Degussa ($S_{\text{BET}}=180 \text{ m}^2/\text{g}$)

Gases:

- Helio, (N-5.0), Abello Linde.
- Nitrógeno, Abello Linde
- Hidrógeno, Abello Linde
- Aire sintético comprimido, Abello Linde

3.2. Preparación de catalizadores.

A continuación se procede a detallar la síntesis de los diferentes tipos de catalizadores diseñados para la transformación de sustratos derivados de biomasa en valerolactona.

3.2.1. Preparación de catalizadores de níquel por impregnación con etanol.

Se sintetizaron catalizadores de Ni soportados sobre atapulguita mediante el método de impregnación usando etanol como disolvente y ácido oxálico. Se añadieron diferentes cantidades de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en relación molar Ni:oxálico (1:3) a una disolución de etanol absoluto. El ácido oxálico fue usado en la síntesis como un ácido orgánico con carácter reductor que se suele utilizar en procesos de síntesis para disminuir el tamaño de los cristales metálicos y óxidos metálicos como en este caso el Ni, aumentando así la cantidad de centros de níquel disponibles en el catalizador que puedan actuar como centros activos para llevar a cabo la reacción catalítica. Una vez disueltos el precursor de Ni y el ácido oxálico en la solución se procedió a añadir el soporte a la mezcla (1 g de soporte por cada 40 mL de etanol absoluto) y se mantuvo en una placa calefactora a 60 °C bajo agitación hasta que el disolvente fue totalmente evaporado. Estos catalizadores fueron denominados xNiO/Atap-ox, siendo x el contenido de Ni sobre el catalizador (1, 2 o 5 % en masa).

Además se sintetizaron catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita y sepiolita tratada con una cantidad del 2 % másico de Ni mediante el mismo procedimiento de impregnación con etanol y ácido oxálico. Se utilizaron estos soportes para observar la influencia del soporte en la actividad catalítica. Ambos soportes presentaban la misma composición pero diferencias en su área superficial y su cristalinidad. Sepiolita fue denominada como Sep y la sepiolita tratada, con una mayor cristalinidad y área superficial, como SepB. Estos catalizadores fueron denominados como xNiO/Sep-ox y xNiO/SepB-ox siendo x el contenido de Ni sobre el catalizador (1, 2, 5 o 10 % en masa).

Otro catalizador de Ni sintetizado por impregnación con etanol pero sin ácido oxálico fue sintetizado usando sepiolita como soporte de la misma manera que se sintetizó el catalizador xNiO/Sep-ox.

Experimental

Además Ni comercial fue usado para comparar actividades catalíticas con otros catalizadores basados en níquel. Este catalizador fue denominado Ni.

Por último también se realizó una síntesis de catalizador de Ni sin la adición de soporte. Para ello se mezcló el precursor de níquel (nitrato de níquel) con ácido oxálico en relación molar Ni:oxálico (1:3) en etanol absoluto y se dejó en una placa calefactora a 60 °C con agitación hasta que el disolvente fue totalmente evaporado.

Todas las muestras se secaron durante 12 horas a 100 °C y posteriormente se calcinaron a 500 °C en aire durante 2 horas. Antes de ser usados en reacción todos los catalizadores fueron tratados para llevar a cabo la reducción de los óxidos metálicos. Para ello los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento con H₂ durante 2 horas a 400 °C. Se decidió reducir con H₂ a 400 °C debido a que a esta temperatura todo el óxido de níquel pasó a Ni metálico (según los resultados posteriores de TEM). Finalmente, los catalizadores fueron denominados como xNi/Atap-ox, 2Ni/Sep-ox y 2Ni/SepB-ox.

Por otra parte, para comparar estos catalizadores se realizó otro catalizador soportado sobre sílice con un 2 % en Ni.

3.2.2. Preparación de catalizadores de Ni usando diferentes métodos de síntesis.

Se prepararon catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita utilizando diferentes métodos de síntesis, todos ellos con la misma concentración inicial de Ni (2 % en masa de Ni sobre el catalizador). El precursor de níquel utilizado fue el nitrato de níquel.

a) Síntesis por el método impregnación con etanol y ácido oxálico.

Se realizó del mismo modo que en el apartado 3.2.1., mezclando ácido oxálico y el precursor de níquel en relación molar Ni:oxálico (1:3). Tras disolverse, se añadió la sepiolita y se puso en una placa calefactora a 60 °C bajo agitación hasta que se evaporó todo el disolvente. La mezcla se secó a 100 °C durante 12 horas y se calcinó a 500 °C durante 2 horas. Finalmente, el catalizador fue reducido bajo un flujo de H₂ a 400 °C durante 2 horas para reducir los óxidos metálicos. Este catalizador fue denominado 2Ni/Sep-ox.

Por otra parte, se preparó otro catalizador usando el mismo método pero en ausencia de ácido oxálico. Este catalizador fue denominado 2Ni/Sep-i.

Experimental

b) Síntesis por el método descomposición térmica de urea.

En este método de síntesis se utilizó urea, ya que su descomposición térmica en agua produce CO_2 y NH_3 , lo cual incrementa el pH de la mezcla y hace que precipiten las especies de Ni. Se añadió urea en un ratio másico urea:sepiolita (1.3:1) en una solución acuosa. En un primer paso se mezcló el precursor de Ni con la cantidad de urea requerida y se añadió agua desionizada (50 mL de agua por cada gramo de sepiolita). La mezcla se calentó a 90 °C bajo agitación hasta que el disolvente fue totalmente evaporado. Luego se procedió al secado de la mezcla a 100 °C durante 12 horas y se calcinó a 500 °C durante 2 horas en aire. Posteriormente el catalizador fue reducido a 400 °C durante 2 horas en un flujo de H_2 . Este catalizador se denominó 2Ni/Sep-u.

c) Síntesis por el método precipitación.

En el método de precipitación se utilizó Na_2CO_3 como agente para llevar a cabo el aumento del pH de la disolución y provocar la precipitación de las especies de níquel. En este método se realizaron los siguientes pasos:

- i) Se añadió la cantidad de precursor de níquel correspondiente junto con la sepiolita a una solución acuosa (50 mL por cada gramo de sepiolita).
- ii) Se mantuvo la mezcla en agitación a temperatura ambiente y entonces se fue añadiendo gota a gota una solución de Na_2CO_3 (0.3 M) hasta que la solución alcanzó un pH de 11.
- iii) La mezcla se mantuvo en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente.
- iv) Se procedió al filtrado de la mezcla para recuperar el catalizador y se lavó con agua destilada 3 veces.
- v) El sólido recuperado fue secado a 100 °C durante 12 horas y calcinado a 500 °C durante 2 horas en aire.
- vi) El catalizador fue reducido a 400 °C durante 2 horas en un flujo de H_2 .

Este catalizador fue denominado como 2Ni/Sep-p.

Experimental

d) Síntesis por el método de Grafting APTES.

En este método de síntesis primero se realizó un tratamiento de la sepiolita con el compuesto APTES al igual que se hizo en el trabajo de Guerrero-Torres et al [Guerrero-Torres et al., 2019]. Y posteriormente, se realizó una impregnación simple de la sepiolita tratada con el precursor de níquel. Para realizar este catalizador se siguieron los siguientes pasos:

- i) Se añadieron 5 g de APTES por 2 g de sepiolita en 15 mL de tolueno.
- ii) Se mantuvo en reflujo a 110 °C con agitación durante 24 horas.
- iii) Se filtró y se lavó con 50 mL de tolueno y se dejó secar durante 12 horas a 120 °C
- iv) Esta sepiolita-APTES se mezcló con la cantidad correspondiente del precursor de Ni para obtener una masa final de Ni del 2 % en una solución de 20 mL de agua desionizada.
- v) Se mantuvo toda la mezcla en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente, posteriormente se recuperó el catalizador por filtración y se lavó con agua.
- vi) El sólido recuperado fue secado a 100 °C durante 12 horas y calcinado a 500 °C durante 2 horas en aire.
- vii) El catalizador fue reducido a 400 °C durante 2 horas en un flujo de H₂.

El catalizador fue denominado como 2Ni/Sep-a.

3.2.3. Preparación de catalizadores de Rutenio.

Se sintetizaron catalizadores basados en Rutenio con el objetivo de comparar su actividad catalítica con la actividad catalítica de los catalizadores de níquel. Se sintetizaron dos tipos de catalizadores con rutenio: soportados sobre sepiolita o sobre alúmina (éste último estudiado en algunos trabajos [Cao et al., 2017; Cao et al., 2015]). Se realizaron catalizadores con un 2 % en masa de Ru sobre el catalizador final.

Para llevar a cabo la síntesis se realizaron los siguientes pasos:

- i) Se añadió la cantidad correspondiente de rutenio acetil acetato para tener un 2 % de Ru en el catalizador final a una solución de etanol.
- ii) Se añadió el soporte a la mezcla (20 mL por cada gramo de soporte).
- iii) Le llevó la mezcla una placa calefactora a 60 °C bajo agitación hasta que el disolvente fue totalmente evaporado.

Experimental

- iv) El catalizador fue secado a 60 °C durante 12 horas y calcinado a 500 °C.
- v) El catalizador fue reducido en H₂ a 400 °C durante 2 horas.

Los catalizadores fueron denominados como 2Ru/Sep y 2Ru/Alum.

3.2.4. Preparación de catalizadores de Zr sobre esferas de SiO₂.

La síntesis de las esferas de SiO₂ se llevó a cabo mediante una serie de pasos:

- i) 0.36 g de trietanolamina y 10.9 g de bromuro hexadeciltrimetilamonio (CTAB) fueron añadidos a una solución de 90 mL de agua desionizada.
- ii) Se mantuvo la mezcla en agitación durante 1 hora a 60 °C.
- iii) Después se añadió a la mezcla 32 mL de ciclohexano y 8 mL de tetraetilortosilicato (TEOS).
- iv) La solución se mantuvo en agitación durante 16 horas a 60 °C bajo reflujo.
- v) Posteriormente la mezcla fue calentada a 90 °C durante 3 horas mediante tratamiento de envejecimiento. Luego fue enfriada a temperatura ambiente.
- vi) La solución fue centrifugada a 8000 rpm durante 15 minutos y lavada con etanol y agua desionizada para limpiar el material y retirar los residuos de los reactantes que pudiesen quedar.
- vii) El sólido recuperado fue secado a 100 °C durante 10 horas y calcinado a 600 °C durante 3 horas en aire.

Finalmente a estas esferas de sílice se las denominó SiSPH (del inglés “silica spheres”).

Con el soporte sintetizado, se llevó a cabo la adición de Zr mediante el método de impregnación húmeda usando agua desionizada. Para ello, diferentes concentraciones de nitrato de zirconio (ZrO(NO₃)₂·H₂O) fueron añadidas a una disolución acuosa para sintetizar catalizadores con diferentes cantidades de Zr soportadas sobre SiSPH. Una vez añadido el soporte, se llevó a agitación a 80 °C hasta que se obtuvo una pasta. El catalizador fue recuperado y secado a 120 °C durante 12 horas para posteriormente ser calcinado a 500 °C durante 6 horas.

El catalizador fue denominado como xZrO₂/SiSPH, siendo x el porcentaje másico de Zr añadido al catalizador durante la síntesis, el cual era: 4, 6, 8, 10, 12 y 20.

Experimental

3.2.5. Preparación de catalizadores de Zr sobre SiO₂.

Para comparar la efectividad del catalizador con el soporte sintetizado (ZrO₂/SiSPH), se llevó a cabo la síntesis de un catalizador con Zr usando una sílice comercial (Aerosil, Degussa, 180 m²/g) como soporte. La síntesis se realizó mediante el método de impregnación húmeda, seleccionando la cantidad del 8 % de Zr añadido sobre el soporte. Tras añadir el precursor de Zr y el soporte a la solución de agua desionizada, ésta fue agitada a 80 °C hasta que el disolvente se evaporó totalmente. El sólido fue recuperado, secado a 120 °C durante 12 horas para posteriormente ser calcinado a 500 °C durante 6 horas.

Este catalizador fue denominado 8ZrO₂/Silica.

3.2.6. Preparación de catalizadores de Zr sobre zeolita Y desaluminizada.

Además otro catalizador fue sintetizado usando una zeolita Y desaluminizada como soporte y con un contenido del 8 % en masa de contenido de Zr. Para llevar a cabo el tratamiento de desaluminización de esta zeolita se realizó siguiendo un procedimiento similar al realizado por Zhang et al. [Zhang et al., 2019]. Esta zeolita Y (con un ratio molar Si/Al=15, denominada Al-HY-15) fue tratada con HNO₃ (12 M) a 80 °C durante 24 horas. Posteriormente la zeolita fue recuperada por centrifugación y lavada con agua desionizada para retirar los restos que pudieran quedar de HNO₃. El sólido fue secado a 100 °C durante toda la noche. Esta zeolita tratada fue denominada como HY-15. Según Zhang et al, esta zeolita tenía un ratio molar de Si/Al = 72 después del tratamiento.

Posteriormente se realizó la síntesis del catalizador con HY-15 mediante el método de impregnación húmeda con agua desionizada. Se sintetizó el catalizador con un 8 % de Zr sobre el soporte. Se añadió el precursor de zirconio junto con el soporte a una solución de agua desionizada y mantuvo a 80 °C hasta que el agua se evaporó totalmente. El catalizador fue recuperado, secado a 120 °C durante 12 horas para posteriormente ser calcinado a 500 °C durante 6 horas.

Este catalizador fue denominado 8ZrO₂/HY-15.

Experimental

3.2.7. Preparación de catalizadores de Zr sobre sepiolita.

Se llevó a cabo la síntesis de un catalizador de Zr soportado sobre sepiolita. Los catalizadores fueron sintetizados por el método de impregnación húmeda usando agua como disolvente. Diferentes concentraciones de Zr fueron usadas por adición de una cantidad apropiada de nitrato de zirconio ($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$) en agua destilada. Una vez disuelto el precursor de zirconio en el agua, se añadió la sepiolita y se puso a 80 °C bajo agitación hasta que el disolvente fue evaporado. Los catalizadores fueron denominados como $xZrO_2/Sep$, siendo x el contenido de ZrO_2 (2.5; 6.5; 9; 12; 17 y 29 % en masa respecto del catalizador). Todas las muestras fueron secadas a 100 °C durante 8 horas y posteriormente calcinadas a 500 °C en aire durante 6 horas.

3.2.8. Preparación de catalizadores soportados sobre zeolita Y desaluminizada.

Se usó una zeolita Y con un ratio molar Si/Al=15 (denominada Al-HY-15) como soporte para llevar a cabo la síntesis de los catalizadores. Esta zeolita Y fue desaluminizada utilizando un tratamiento con HNO_3 en una solución acuosa. Para ello se mezclaron 18.4 mL de agua con 21.6 mL de HNO_3 por cada 4 g de Al-HY-15. Esta mezcla fue mantenida en reflujo a 80 °C durante 24 horas. Posteriormente la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente, centrifugada para recuperar la zeolita y lavada con agua desionizada para retirar el ácido nítrico. La zeolita desaluminizada fue secada a 100 °C durante toda la noche y fue denominada como HY-15.

Los catalizadores fueron sintetizados mediante el método de impregnación húmeda usando agua desionizada como disolvente. La concentración calculada del metal precursor fue añadida al agua desionizada. Tras disolverse el precursor metálico, se añadió la zeolita desaluminizada (HY-15) a la solución. Se mantuvo en agitación a 80 °C hasta que el disolvente fue totalmente evaporado (se añadieron 20 mL de agua por cada gramo de soporte). Se realizaron catalizadores de Zr usando nitrato de circonio utilizando diferentes relaciones molares Si/Metal (2.5; 5, 10, 20 y 30). Además se sintetizaron catalizadores con otros precursores metálicos como el Ni (Nitrato de circonio), Fe (nitrato de hierro), Co (nitrato de cobalto), Cu (nitrato de cobre), Al (nitrato de aluminio) y Sn (oxalato de estaño) con un ratio Si/Metal = 5 (teniendo en cuenta que prácticamente toda la cantidad de soporte añadida era SiO_2).

Experimental

Por último, todos los catalizadores fueron secados a 100 °C durante 12 horas y posteriormente calcinados a 500 °C durante 6 horas.

3.2.9. Preparación de catalizadores de Zr y Sn con ácido oxálico.

Se usó la zeolita Y desaluminizada (HY-15) como soporte para realizar los catalizadores.

Los catalizadores fueron sintetizados mediante el método de impregnación húmeda usando agua desionizada como disolvente. La concentración calculada del metal precursor ($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ y/o SnC_2O_4) y ácido oxálico fueron añadidos al agua desionizada. La cantidad añadida de ácido oxálico fue en una relación molar metal:ácido oxálico de (1:3) y la cantidad de metal añadida fue en una relación molar Si/metal=5 (teniendo en cuenta que prácticamente toda la cantidad de soporte añadida era SiO_2). Tras disolverse la mezcla de ácido oxálico y el metal precursor, la zeolita Y desaluminizada fue añadida y se puso en una placa calefactora bajo agitación a 80 °C hasta que el disolvente fue totalmente evaporado (se añadieron 20 mL de agua por cada gramo de soporte). El catalizador fue denominado como Sn/HY-15-5 o Zr/HY-15-5.

Por otra parte, se sintetizaron catalizadores bimetalicos usando una relación molar Sn:Zr de 9:1; 1:1 y 1:9. Para llevar a cabo la síntesis, el precursor de Sn y de Zr junto el ácido oxálico eran añadidos al agua desionizada. Posteriormente se añadía el soporte (igual que el caso anterior por cada 20 mL de agua desionizada se añadió 1 g de soporte). Estos catalizadores fueron etiquetados como Sn:Zr/HY-15-5-(9:1); Sn:Zr/HY-15-5-(1:1) and Sn:Zr/HY-15-5-(1:9).

Por último, todos los catalizadores fueron secados a 100 °C durante 12 horas y posteriormente calcinados a 500 °C durante 6 horas.

3.3. Técnicas de caracterización.

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas para obtener información de sus propiedades físico-químicas. En la Tabla 3.1 se muestra un resumen de las técnicas realizadas.

Tabla 3.1. Técnicas de caracterizaciones utilizadas para los catalizadores sintetizados.

Técnica	Información aportada
Adsorción de N₂	Determinación las propiedades texturales.
XRD	Determinación de las fases cristalinas.
XPS	Determinación del estado del estado de oxidación y de la composición elemental de las especies presentes.
HR-TEM	Observación de la estructura y morfología del material. Determinación del tamaño de las nanopartículas.
UV-vis	Determinación del estado de oxidación y simetría del entorno.
IR	Determinación de los grupos funcionales.
TPD	Cuantificación de centros ácidos y básicos.
DRIFT	Cuantificación de la proporción de centros ácidos de Lewis y Brønsted.
ICP	Determinación del contenido metálico del material.

Experimental

3.3.1. Adsorción y desorción de nitrógeno.

Para determinar las propiedades texturales de materiales porosos tales como la superficie específica y la distribución de tamaño de poro pueden usarse técnicas de adsorción física de gases. Estas propiedades influyen sobre la actividad catalítica del catalizador, debido a que se puede detectar la presencia de centros activos en la superficie del catalizador. El gas más utilizado para realizar esta técnica es el N₂.

Esta técnica permite calcular la superficie total del catalizador teniendo en cuenta la fisorción del nitrógeno sobre su superficie, realizando unas suposiciones previas [Sing, 1998; Condon, 2019]:

- a) La superficie de adsorción es plana.
- b) No existe interacción entre moléculas.
- c) Todos los centros son energéticamente equivalentes.
- d) Las moléculas adsorbidas están inmóviles.

La ecuación teórica de BET es:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Siendo:

V el volumen de gas adsorbido a la presión P.

V_m el volumen de gas requerido para cubrir la monocapa.

P₀ la presión de vapor saturado del gas.

C una constante de la diferencia entre el calor de adsorción de la primera y la segunda monocapa adsorbida.

Por lo tanto, con la isoterma de adsorción puede calcularse V_m.

Finalmente el área superficial (S_{BET}) puede ser calculado teniendo el volumen de la monocapa mediante la siguiente expresión:

$$S_{BET} = (V_m/22414)N_a\sigma$$

Experimental

Donde:

V_m es el volumen de la monocapa

N_a es el número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas/mol)

σ la superficie ocupada por una molécula de nitrógeno, cuyo valor ha sido establecido en 0.162 nm^2 .

Además, también se puede determinar el tipo de porosidad del material con las isothermas de adsorción. Existen 6 tipos de isothermas de adsorción según la clasificación IUPAC y Brunauer para el equilibrio gas-sólido, las cuales se muestran en la Figura 3.1.

Según esta clasificación, las isothermas de adsorción-desorción del tipo I se corresponden con materiales microporosos como las zeolitas. Las isothermas de tipo II y III describen la absorción de materiales macroporosos con interacciones adsorbato-adsorbente fuertes y débiles respectivamente. Los tipos IV y V representan la adsorción monocapa y multicapa respectivamente de materiales mesoporosos. Las de tipo VI, que fueron incluidas por la IUPAC, muestran que la isoterma de adsorción puede tener uno o más capas [Donohue & Aranovich, 1998].

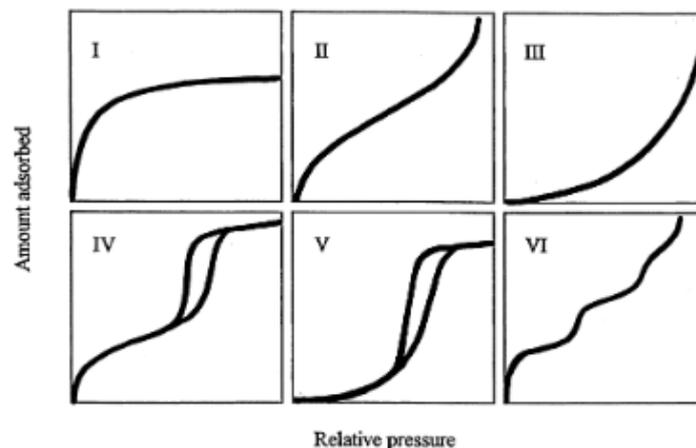


Figura 3.1. Clasificación IUPAC de isothermas de adsorción para el equilibrio gas-sólido [Donohue & Aranovich, 1998].

Con respecto a la porosidad del material, éstos pueden clasificarse en 2 según el diámetro de poro en: microporos (<2 nm), mesoporos (2–50 nm) y macroporos (>50 nm). Las zeolitas son un ejemplo de material microporoso, el material M41S uno mesoporoso y la silica gel sería un ejemplo de material macroporoso [Valtierra, 2004].

La distribución de tamaño de poro se calculó por el método Barrett–Joyner–Halenda (BJH) a partir de las isothermas de adsorción–desorción de N_2 . Este método está basado en la ecuación

Experimental

de Kelvin, que permite establecer una relación entre ella, el radio de poro "r" y la presión relativa a la que se produce el llenado. Esta ecuación para los poros con sección transversal circular es:

$$r (\text{Å}) = 4,14 / \log \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

También se puede calcular el volumen de gas que se absorbe a las presiones relativas se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$V = V_a * 0,001547/m$$

Siendo:

V el volumen de poro (cm³/g)

V_a el volumen de gas adsorbido (cm³/g)

M es la cantidad de muestra añadida al ensayo (g)

Por otra parte, Boer desarrolló un método denominado "método de la curva t" para determinar el área y el volumen según la ecuación:

$$t (\text{Å}) = \frac{13,99}{-\log \left(\frac{P}{P_0} \right) + 0,034}$$

Siendo:

t el espesor estadístico de una capa adsorbida.

Si se produce una combinación gráfica de r frente a la presión relativa y del volumen adsorbido V_a frente a P/P₀, puede obtenerse las curvas de distribución de tamaño de poro. Al representar los valores de a P/P₀ frente a V_a, se obtiene una recta cuya ordenada en el origen es el volumen gas adsorbido y la pendiente da el valor del área superficial.

La adsorción de nitrógeno fue llevada a cabo a -196 °C y se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2460 (Micromeritics, Norcross, GA, USA). Las muestras fueron primero desgasificadas a 150 °C antes de alcanzar las condiciones de vacío. EL volumen total de poro fue obtenido usando el volumen adsorbido a una presión relativa de 0.97. El área superficial específica fue calculada con la aproximación de Brunauer-Emmet-Teller (S_{BET}) de la isoterma de adsorción de nitrógeno mediante un rango de presiones relativas entre 0.05 y 0.25. El tamaño de

Experimental

distribución de poro fue determinado mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a través de análisis de las isotermas de adsorción de N₂.

3.3.2. *Difracción de Rayos X.*

La difracción de rayos X (XRD de sus siglas en inglés “X ray diffraction”) es una técnica muy útil para entender la disposición espacial de los átomos de los materiales, detectando si presentan una estructura amorfa o cristalina, identificando sus fases cristalinas y determinando su parámetros de celda unidad.

En un ensayo de difracción, una onda de rayos X incide sobre el material y un detector se mueve para detectar la intensidad de la radiación difractada como una función del ángulo. El fenómeno de la difracción surge de la interferencia coherente de las ondas dispersas.

Existe una relación geométrica entre la dirección de las ondas que interfiere constructivamente (incluyendo el patrón de difracción) con la estructura cristalina del material. Esta relación se resume en la siguiente ecuación mediante la ley de Bragg [Fultz & Howe, 2012]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Siendo:

n el número entero llamado el orden de la reflexión

λ la longitud de onda de los rayos X

d la distancia entre dos planos reticulares

θ el ángulo entre los rayos X entrantes y la normal al plano de la red reflectante

Dados los ángulos 2θ del experimento, para relacionar estos a las distancias de red d, características de la fase cristalina específica. A partir de estos datos de difracción es posible estimar el tamaño cristalino L por la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

Siendo:

K un factor de forma adimensional, que suele estar cercano a la unidad.

Experimental

λ la longitud de onda.

B el ancho total a la mitad del máximo del pico (radianes).

θ el ángulo (en grados).

Un ensayo convencional de XRD consiste en una diana (normalmente Cu), la cual es bombardeada con electrones de alta energía. Tras el choque, se producen rayos X (electrones de alta energía) que son emitidos a la energía discreta típica del elemento en la fuente, que da lugar a las líneas características en el espectro (por ejemplo Cu $K\alpha_1$). Aunque los electrones emitidos también pueden perder energía en forma de calor. Si se trabaja con muestras en polvo, se puede obtener una imagen de difracción porque el cristal está orientado a diferentes posiciones para crear una interferencia constructiva [Niemantsverdriet, 2007].

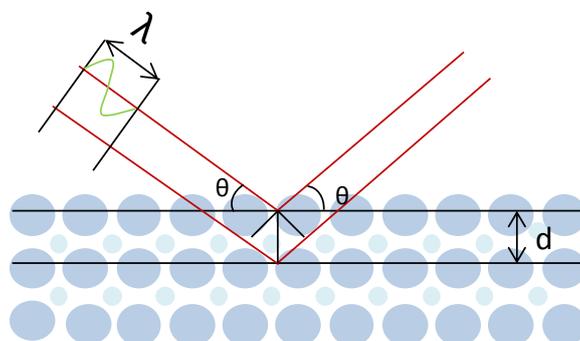


Figura 3.2. Representación esquemática del fenómeno de difracción.

La difracción de rayos X (XRD) fue usada para conocer las fases cristalinas de los catalizadores y observar si las partículas metálicas estaban oxidadas o reducidas. El equipo utilizado fue un difractómetro de tubo sellado Enraf Nonius FR590 (Bruker, Delft, Países Bajos) equipado con una fuente monocromática de Cu $K\alpha_1$ (30 mA de intensidad de corriente y 40 kV de tensión). La velocidad del goniómetro fue de 0.02 °/s, y el intervalo de barrido fue de $2\theta = 5^\circ$ a 80° .

3.3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es utilizada para determinar la composición superficial de un catalizador y determinar el estado de oxidación, ya que proporciona información sobre la naturaleza química de la superficie del componente.

Experimental

Esta técnica consiste en la irradiación con fotones de rayos X de alta energía sobre la superficie del material, produciéndose así una emisión de fotoelectrones cuya energía depende de la energía de excitación y de la energía de unión al núcleo. Lo cual se basa en el efecto fotoeléctrico: cuando una muestra se irradia con luz de una longitud de onda suficientemente pequeña, emite electrones desde la capa K (Figura 3.3). Si se conoce la energía cinética del electrón emitido y la energía del fotón irradiado se puede calcular la energía de este electrón, que es característica del átomo y del orbital en el que se encontraba el electrón emitido. La señal es procesada por el equipo de XPS y puede mostrar un espectro que presenta la velocidad de recuento de electrones (electrones del nivel s^{-1}) frente a su energía de ligadura.

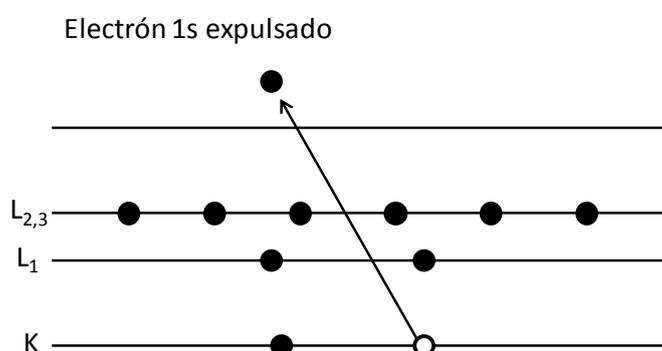


Figura 3.3. Representación esquemática del efecto fotoeléctrico en el electrón 1s.

Se puede así determinar la energía de ligadura, que es proporcional al potencial de ionización del electrón, con la siguiente ecuación:

$$B. E. = h\nu - KE - \Phi$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, KE la energía cinética del fotoelectrón y Φ la función de trabajo del espectrofotómetro.

El potencial de ionización de un electrón depende de su estado de oxidación y del entorno químico del átomo al que pertenece, pudiéndose observar un desplazamiento de la energía de ligadura al modificar cualquiera de los otros factores [Watts & Wolstenholme, 2003; Van der Heide, 2011].

Las mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizaron en un espectrómetro de fotoelectrones Kratos Axis Ultra DLD usando una fuente de rayos X de $Mg K\alpha$ no monocromatizada ($h\nu = 1253.6$ eV). Usando una energía de paso del analizador de 50 eV para escaneos topográficos y de 20 eV para escaneos detallados. Las energías de ligadura se refieren al pico C1s de la contaminación carbonosa adventicia, que tiene una energía de

Experimental

ligadura de 284.8 eV. Los datos de XPS se analizaron utilizando el software CasaXPS. Todos los picos de los espectros corregidos se ajustaron con funciones de forma asimétrica o gaussiana-lorentziana para ajustar los datos a los picos. Las iteraciones se realizaron utilizando el método de Marquardt y siguiendo aquellas restricciones previamente optimizadas por Morgan. Las desviaciones estándar relativas siempre fueron inferiores al 1.5 %.

3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

La microscopía electrónica de transmisión es una de las técnicas de caracterización más usadas en catálisis ya que permite realizar un estudio de la morfología, tamaño y estructura del material.

El microscopio electrónico funciona como un microscopio óptico con la diferencia de que la fuente de radiación es un rayo de electrones. Los electrones presentan una doble naturaleza de onda y partículas, por lo que pueden ser tratados como una radiación. Esta fuente de electrones son empleados como una fuente de luz y gracias a ello, se pueden obtener imágenes de alta resolución, particularmente útiles cuando se trata de analizar materiales que contienen nanopartículas. La resolución d , que puede obtenerse en un microscopio es dependiente de la longitud de onda de la radiación λ y de la apertura numérica del sistema, NA , siguiendo la ecuación:

$$d = \frac{\lambda}{2n\sin\theta} = \frac{\lambda}{2NA}$$

Siendo n el índice de refracción, λ la longitud de onda de los electrones, la cual es inversamente proporcional a la energía cinética, por lo que cuanto mayor sea la energía cinética, menor es la longitud de onda.

Los electrones emitidos son acelerados por la diferencia de potencial en la muestra. La interacción de los electrones con la muestra produce no solo una imagen, sino que también produce el fenómeno como los rayos X, electrones Auger o electrones difractados, entre otros, los cuales pueden dar información adicional sobre la estructura interna y composición del material. Al analizar las muestras mediante TEM, las imágenes recogidas pueden darse en campo claro (respuesta de los electrones transmitidos) o en el campo oscuro (respuesta de los electrones difractados) [Niemantsverdriet, 2007]. Según la potencia utilizada por el

Experimental

microscopio se pueden obtener imágenes de mayor o menor magnificación. Los microscopios que llegan a alcanzar potenciales entre 100 y 200 kV permiten obtener imágenes de alta resolución y reciben el nombre de microscopios electrónicos de transmisión de alta resolución (HRTEM).

La espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) se basa en el análisis de los rayos X emitidos durante el proceso de relajación del átomo cuyos electrones del núcleo han sido expulsados tras la interacción con el haz de electrones. Los rayos X emitidos son analizados por un detector de dispersión de energía de rayos X, que consiste en un cristal semiconductor refrigerado por nitrógeno, localizado a una posición fija respecto a la muestra. El espectro EDX representa la intensidad de la señal detectada en función de la longitud de onda de los rayos X generados. Como cada elemento tiene una longitud de onda característica que se atribuye a la diferencia de energía entre los electrones del núcleo y los niveles superiores, se puede obtener información de los elementos de la muestra.

También puede realizarse un patrón de difracción de electrones, introduciendo una apertura en el plano imagen de la lente objetiva, lo cual se denomina difracción de electrones de un área selecta (SAED). La apertura es llamada apertura de área selecta. Los patrones de SAED pueden usarse para determinar la orientación del cristal, medir las constantes de la red o examinar sus defectos.

Los catalizadores fueron analizados mediante HRTEM, empleando un microscopio TECNAI G2 F20 (FEI company, Hillsboro, OR, EE. UU.) operando a 200 kV y un microscopio JEM 3000F (JEOL, Tokio, Japón, 300 kV), para determinar su estructura y morfología. Además este equipo se utilizó para realizar energía de dispersión de rayos X (EDX) y difracción de electrones de un área seleccionada (SAED) sobre algunas muestras.

Para realizar este análisis de microscopía, las muestras se sometieron a ultrasonidos durante 20 minutos en etanol absoluto y se depositaron en una película de carbón perforada apoyada en una rejilla de cobre. Posteriormente se secó la rejilla de cobre. Se realizaron fotografías TEM y se usaron además de para determinar su estructura y morfología, para calcular el tamaño promedio de partículas metálicas que se observaron sobre el soporte. Se utilizaron entre 80 y 100 partículas para construir un histograma de tamaño de partícula.

Experimental

3.3.5. Espectroscopía de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (UV-vis).

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) es una técnica espectroscópica que consiste en la radiación de la muestra con una longitud de onda entre 100 y 1000 nm. La adsorción de esta radiación causa que un electrón pase a un estado excitado. Estos electrones excitados son los que se forman enlace entre moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con diferentes tipos de enlaces presentes en la muestra. Esta técnica se utiliza para identificar grupos funcionales presentes en la muestra.

Las muestras a analizar eran polvo y por ello se utilizó la reflexión o reflectancia no especular, la cual tiene lugar en todas direcciones debido a los procesos de adsorción y dispersión por parte de la muestra cuando se irradia con un haz de radiación UV-vis. A esta reflexión se la denomina como reflectancia difusa, y la intensidad del haz difuso reflejado por las partículas de una muestra será menor que la del haz incidente. Si esta diferencia se mide para cada longitud de onda irradiada se obtiene el mismo tipo de información que en un experimento de transmisión.

Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa fueron recopilados usando un equipo UV-2600 Shimadzu con un accesorio "Praying Mantis" de Harrick. Antes de realizar una medida de la muestra de interés, se realizó un barrido del espectro sobre un patrón inerte (no adsorbe) de sulfato de bario, en el mismo rango de longitudes de onda en el que se haría la muestra, el cual sería utilizado por el equipo para hacer un procesado del espectro de la muestra para corregir la línea base.

3.3.6. Espectroscopía infrarroja (IR).

La espectroscopía infrarroja es la medida de la interacción de la radiación infrarroja con la materia por absorción, emisión o reflexión. Se suele utilizar para obtener información estructural, superficial y propiedades ácido-base de los materiales así como identificar grupos funcionales [Schrader, 2008]. Generalmente se usa espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), ya que permite una mayor resolución que la espectroscopía IR tradicional. Las longitudes de onda IR se suelen dar en micrómetros μm , que están relacionados con los números de onda de forma recíproca. Al irradiar la muestra con estas ondas, se produce un movimiento vibracional de los átomos de las moléculas como consecuencia de un

Experimental

alargamiento o balanceo de los enlaces interatómicos sobre la posición de equilibrio, lo que origina modificaciones en el momento dipolar de la molécula. Al coincidir la frecuencia de uno de estos movimientos vibracionales con cambio en la polarizabilidad de la molécula con la frecuencia de la radiación incidente, se produce el fenómeno de resonancia con absorción de energía por parte de la molécula. Todo ello constituye la base de la espectroscopía de absorción IR.

El análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de las muestras se realizó utilizando un espectrómetro Cary 600 (Agilent Technologies) con una resolución de 4 cm^{-1} y una frecuencia de exploración de 32 min^{-1} a temperatura ambiente. Los espectros se recogieron en la región de $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

3.3.7. Desorción programada por temperatura (TPD).

La desorción programada por temperatura (TPD) es una técnica que permite el estudio de la interacción de gases con superficies de sólidos, por lo que puede resultar una técnica muy útil para evaluar centros activos de la superficie de los materiales para comprender los mecanismos de las reacciones catalíticas, como la adsorción, la reacción superficial y la desorción. En este tipo de análisis el catalizador es sometido primero a un flujo de gas inerte, luego se somete con un gas de reacción que se adsorbe sobre la superficie del catalizador. Posteriormente, el catalizador se calienta a una velocidad de calentamiento lineal bajo un flujo de gas portador. El cambio de gas de reacción que se desorbe de la superficie del material tras ser calentado es controlado por un detector de conductividad térmica (TCD). Las moléculas más comunes usadas para TPD son amonio para centros ácidos y dióxido de carbono para centros básicos. El amonio es capaz de interactuar con los centros ácidos de Brønsted y Lewis, por lo que no es posible distinguir entre la naturaleza de los centros, aunque se puede determinar la acidez total del material [Ishii & Kyotani, 2016].

TPD-NH₃

Los ensayos de NH₃-TPD fueron medidos usando un instrumento Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

Para llevar a cabo los análisis de los catalizadores de Ni, se utilizaron 0.2 g de catalizador, los cuales fueron previamente desgasificados bajo un flujo de Argón a 500 °C durante 6 horas seguidos de una saturación a 150 °C usando un flujo de $30\text{ cm}^3\text{ STP/min}$ de 5 % v/v de NH₃ en

Experimental

Ar. La mezcla gaseosa fue entonces cambiada por Ar y se purgó la muestra a 125 °C durante 30 minutos. Los perfiles de NH₃-TPD se registraron posteriormente bajo un flujo de He de 30 cm³ STP/min, de 50 °C a 600 °C usando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min se volvió a cambiar a Ar y la muestra se purgó a 125 °C durante 30 min. Los perfiles de NH₃-TPD se registraron posteriormente bajo un flujo de He de 30 cm³ STP/min, de 50 °C a 600 °C usando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Para investigar la fuerza y la densidad de los centros ácidos de los catalizadores basados en Zr se utilizó la desorción térmica programada de amoníaco (NH₃-TPD) medida con un analizador Micromeritics Autochem II 2920. Alrededor de 100 mg de las muestras se colocaron en un tubo de cuarzo y se pretrataron con He 20 mL/min de He a 500 °C durante 2 horas, luego se disminuyó la temperatura a 100 °C y se expuso a una mezcla de 10 % NH₃ en He (20 mL/min) durante 20 min. La muestra se purgó con He durante 2 horas después del lavado. Posteriormente se monitoreó la desorción de NH₃ utilizando un detector de conductividad térmica (TCD) a una velocidad de calentamiento de 10 °C min hasta 500 °C bajo flujo de He (20 mL/min).

TPD-CO₂

Las mediciones de espectroscopia de desorción térmica de CO₂ (CO₂-TPD) se llevaron a cabo en un reactor de flujo de lecho fijo. Se pretrataron 100 mg de la muestra con He a 200 °C durante 1 h. Después de enfriar a 150 °C, se introdujo CO₂ y se adsorbió hasta la saturación. Luego, se inició la desorción a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en He (50 mL/min). El CO₂ desorbido se analizó con un detector de conductividad térmica (TCD).

3.3.8. Espectroscopía de infrarrojo de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFT).

Para cuantificar la proporción de centros ácidos de Lewis (LAS) y Brønsted (BAS) se suele utilizar el método de la transformada de Fourier de infrarrojos (FT-IR) mediante adsorción de piridina. La piridina puede reaccionar con ácidos de Lewis adsorbiéndose en ellos y al aumentar la temperatura la piridina se desorbe de ellos. Esta piridina adsorbida en el material

Experimental

puede ser detectada mediante IR y obtener un espectro con el que poder cuantificar la proporción de centros BAS y LAS.

La concentración de centros ácidos de Lewis y Brønsted (LAS y BAS) de los catalizadores basados en Zr se midió usando transformada de Fourier de infrarrojos (FT-IR) después de adsorber piridina como molécula sonda. El análisis de FT-IR-piridina se realizó con un instrumento Bruker Vertex 70 equipado con un accesorio de celda Pike DiffusIR y se registró con un detector MCT después de 128 escaneos y con una resolución de 4 cm^{-1} en la región $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ para adquirir espectros de DRIFT in situ. En primer lugar, las muestras fueron pretratadas en flujo de He (10 mL/min) durante 1 hora a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después del pretratamiento, los espectros FT-IT se adquirieron a cuatro temperaturas diferentes (50, 100, 200 y $300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Luego, las muestras se expusieron a un vapor de piridina ($1\text{ }\mu\text{L}$) a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 minutos, seguido de una nueva evacuación a $50\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se recolectaron espectros IR a las diferentes temperaturas (50, 100, 200 y $300\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.3.9. Espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES).

La espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado por inducción es una técnica muy usada en catálisis heterogénea para determinar el contenido metálico de los materiales, ya que esta técnica es capaz de determinar de forma cuantitativa los elementos. Esta técnica se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas).

3.4. Ensayos y análisis catalíticos.

3.4.1. *Conversión de ácido levulínico a altas temperaturas y diferentes fuentes de hidrógeno.*

La reacción de transformación catalítica de ácido levulínico (LA) en γ -valerolactona (GVL) se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de 13 mL, cuyas paredes internas estaban recubiertas internamente por un recipiente de teflón. La reacción fue llevada a cabo añadiendo 3.5 mL de agua, 1.24 mmol de LA y 175 mg de catalizador. Se realizaron 3 tipos de reacciones para comparar la producción de GVL a partir del uso de diferentes fuentes de hidrógeno.

- i) Sin ningún aditivo, para observar si el Ni es capaz de producir H_2 a partir del agua.
- ii) Añadiendo 171.6 mg de Zn, usado para producir hidrógeno a partir del agua.
- iii) Añadiendo 2.65 mmol de ácido fórmico (FA), que por descomposición produce H_2 y CO_2 .

Además se realizaron ensayos catalíticos utilizando solamente Sep, SepB y Atap, Zn o FA para observar si se producía conversión de LA y producción de GVL.

Una vez añadidos todos los componentes de reacción, se procedió a purgar el reactor con N_2 para minimizar la oxidación que pudiese producirse del metal. Posteriormente se procedió al sellado del reactor y se introdujo en un baño de silicona bajo agitación de 800 rpm durante 2 horas. Se seleccionó esta velocidad de agitación para asegurar el correcto mezclado de los reactivos y el catalizador. La reacción se produjo a dos temperaturas diferentes: 120 y 180 °C. Después de 2 horas de reacción el reactor se introdujo en un baño de hielo para detener la reacción. Los productos de reacción fueron recogidos para ser analizados mediante filtración con una membrana adecuada (tamaño de poro de 0.22 μm).

Experimental

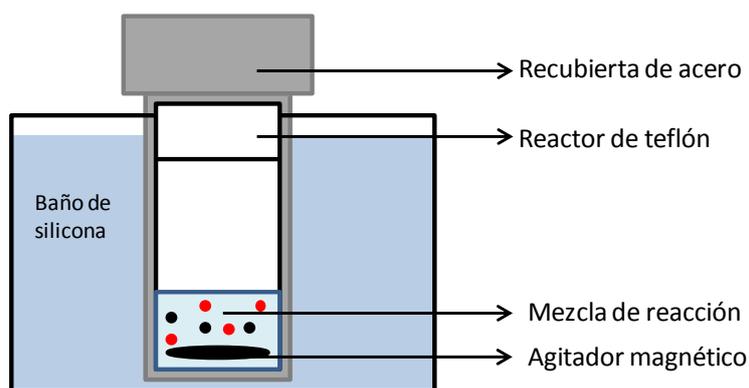


Figura 3.4. Esquema del reactor donde se llevó a cabo la reacción de conversión de LA en GVL.

3.4.2. Conversión de ácido levulínico a bajas temperaturas.

Para llevar a cabo la conversión de LA a GVL a bajas temperaturas se utilizó un matraz de tres bocas de 75 mL. En un experimento estándar el matraz era alimentado con 1.24 mmol de LA, 3.5 mL de agua, 175.6 mg de catalizador y 171.6 mg de Zn.

El estudio de la influencia de la carga de Zn fue llevado a cabo usando 175.6 mg de catalizador con tasas de Zn variando entre 0 y 285 mg. Además de contener 1.24 mmol de LA y 3.5 mL de agua.

Por otra parte, otro experimento se realizó usando dos matraces de tres bocas conectados. En uno de ellos se introdujo 3.5 mL de agua y 171.6 mg de Zn y en el otro matraz se alimentó con 1.24 mmol de LA, 3.5 mL de agua y 175.6 mg del catalizador de Ni.

También se realizaron blancos de reacción, en los cuales se llevaron a cabo las reacciones en ausencia de catalizador para comprobar que no se producía GVL.

Para llevar a cabo la reacción, los matraces eran alimentados y luego purgados con N_2 3 veces para evitar la posible oxidación del metal y luego el matraz era sellado e introducido en un baño de agua a 30 °C en agitación durante 2 horas. Después, la mezcla fue inmediatamente filtrada con una membrana apropiada para obtener la fase líquida y llevar a cabo el análisis de los productos.

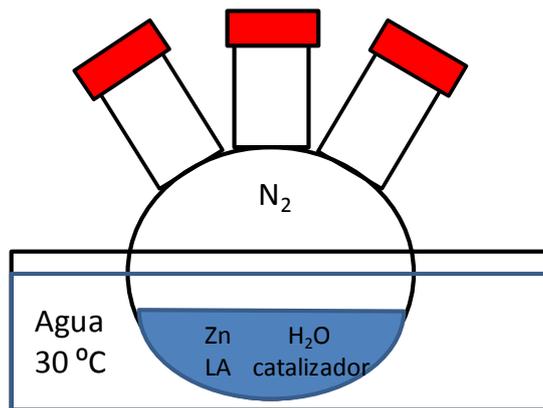


Figura 3.5. Esquema del matraz donde se llevó a cabo la reacción de conversión de LA en GVL.

3.4.3. Conversión de alquil levulinatos con diferentes fuentes de hidrógeno.

La conversión de LA, ML y EL en GVL se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de 13 mL, cuyas paredes internas estaban recubiertas internamente por un recipiente de teflón. En una reacción típica, el reactor era alimentado con 1.24 mmol de sustrato y 175 mg de catalizador. Se llevaron a cabo diferentes tipos de reacción según la fuente de hidrógeno utilizada:

- 1) En las reacciones donde se usó alcohol como fuente de hidrógeno, 3.5 g de 2-propanol eran mezclados con el catalizador y el sustrato.
- 2) En las reacciones llevadas a cabo con hidrógeno molecular 3.5 g de agua eran añadidos como disolvente junto con el catalizador y el sustrato. La reacción se llevó a 30 bares de presión de hidrógeno (presión inicial de H_2).
- 3) En las reacciones donde se usó Zn como productor de hidrógeno a partir de agua, 171.6 mg de Zn y 3.5 g de agua era añadidos al reactor junto con el sustrato y el catalizador. Además se realizaron controles sin la adición de Zn o catalizador y otra reacción usando solamente Zn y agua (sin sustrato).

En todos los casos el reactor fue purgado con nitrógeno para minimizar la oxidación del catalizador metálico que pudiese haber. Luego se produjo el sellado del reactor y se introdujo en un baño de silicona bajo agitación a 200 rpm durante 2 horas a la temperatura deseada (180 °C). Se realizaron además experimentos a diferentes tiempos para comparar la influencia del tiempo de reacción en la producción de GVL. Tras la reacción, el reactor fue enfriado en un baño de hielo para detener la reacción. Finalmente, la mezcla fue filtrada con la membrana apropiada para obtener los productos de reacción y ser analizados.

Experimental

3.4.4. Conversión de furfural en γ -valerolactona.

Para llevar a cabo la reacción de conversión de FF en GVL se utilizó un reactor de teflón de 25 mL el cual fue alimentado con 5 mL de 2-propanol con una concentración de furfural de 0.05 M (0.25 mmol de FF) y 0.2 g de catalizador. El reactor fue purgado tres veces con nitrógeno durante 1 minuto y sellado posteriormente. El reactor fue introducido en un baño de silicona a 180 °C bajo agitación durante 5 horas. También se realizaron ensayos catalíticos a diferentes tiempos de reacción para observar la producción de GVL y detectar la producción de otros productos intermediarios de reacción. Por otra parte, algunos ensayos catalíticos se realizaron a 120 y 150 °C para observar además la influencia de la temperatura sobre la producción de GVL. Para detener la reacción el reactor era enfriado en un baño de hielo para detener la reacción. Tras ser enfriado, la mezcla de reacción fue filtrada para obtener los productos para ser analizados.

También se realizaron ensayos con ZrO_2 puro, SnO_2 puro y con los soportes utilizados para detectar la actividad catalítica y comparar con el rendimiento catalítico de los catalizadores sintetizados.

3.4.5. Conversión de azúcares en γ -valerolactona.

Para llevar a cabo la conversión de azúcares como xilosa, fructosa y glucosa en GVL en una sola etapa se realizaron dos tipos de ensayos diferentes utilizando diferentes tipos de disolventes y fuentes de hidrógeno.

Los dos tipos de reacciones diferentes fueron las siguientes:

1. Reacciones utilizando 5 mL de 2-propanol como medio de reacción y fuente de hidrógeno, 0.25 mmol del azúcares utilizado (0.25 mM) y 0.2 g del catalizador. La reacción se llevó a cabo en un reactor de teflón de 25 mL.
2. Reacciones utilizando 5 mL de 2-propanol, una relación molar de xilosa:propanol de 1:50, catalizador (10 g/L). Llevando a cabo la reacción a 180 °C durante 48 horas.

Experimental

3. Reacciones utilizando 3 mL de agua, 0.25 mmol de sustrato (0.4 mM), 0.2 g de catalizador; 0.184 g de ácido fórmico (FA).

Una vez añadido el medio de reacción, el sustrato y el catalizador, el reactor fue purgado con nitrógeno 3 veces durante 1 minuto, luego el reactor fue sellado e introducido en un baño de silicona a 180 °C con agitación constante durante diferentes tiempos de reacción. Una vez finalizado el tiempo de reacción el reactor fue enfriado en un baño de hielo para parar la reacción. Los productos fueron recogidos por filtración para ser analizados.

3.5. Método analítico.

3.5.1. Cromatografía de gases.

La cromatografía de gases es una técnica de separación de compuestos volatilizables y térmicamente estables aunque también se utiliza como una técnica analítica. La cromatografía de gases se basa en la volatilización de una muestra que se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. En todas las separaciones cromatográficas se produce la elución por un flujo de una fase móvil que es un gas inerte (normalmente se utiliza He o N₂), ésta fase móvil no interacciona con las moléculas del analito, ya que solo tiene la función de transportar el analito a través de la columna. La fase móvil se desplaza a través de una fase estacionaria con la que es inmisible y está fijada a una columna o a una superficie sólida. Se suelen elegir ambos componentes de manera que los componentes de la muestra inyectada se distribuyan de modo distinto entre ambas para que se puedan separar eficazmente. Como consecuencia de la diferencia de movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas que pueden identificarse de forma cualitativa y/o cuantitativa. Los componentes una vez separados se determinan mediante un detector que amplifica la señal integrándola y dando resultados analíticos.

Los detectores más utilizados son:

-Detector de ionización de llama: (FID, Flame Ionization Detector). En este tipo de detector, el efluente de la columna se mezcla con H₂ y aire en un quemador. Los compuestos orgánicos se pirolizan a la temperatura de la llama de hidrógeno y aire y producen iones y electrones que conducen electricidad a través de la llama. Al aplicar una diferencia de potencial entre el extremo del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama, la corriente resultante se dirige a un amplificador operacional de alta impedancia para ser medida. El FID responde al número de átomos de carbono que entra en el detector por unidad de tiempo, por lo que es más sensible a la masa que a la concentración.

-Detector de conductividad térmica: (TCD, Thermal Conductivity Detector). Este detector se basa en los cambios en la conductividad térmica de la corriente de gas que se ocasiona por la presencia de las moléculas del analito. El dispositivo se denomina también catarómetro. El sensor de un catarómetro consiste en un elemento que se calienta eléctricamente cuya

Experimental

temperatura, a una potencia eléctrica constante, depende de la conductividad térmica del gas circundante. El elemento calentado puede ser un fino hilo de metal como platino, oro o wolframio o un termistor semiconductor.

Además el cromatógrafo de gases puede acoplarse a un espectrómetro de masas (GC-MS) para mejorar el análisis de muestras complejas, ya que sirve para identificar y cuantificar moléculas orgánicas volátiles. En esta técnica analítica, una vez separadas las sustancias en la columna cromatográfica, éstas son fragmentadas y analizadas en función de su patrón de fragmentación, el cual se puede comparar con información recopilada en una base de datos de espectros de masas para su identificación preliminar. La identificación final y la cuantificación deben hacerse mediante el uso de sustancias de referencia.

3.5.2. Método analítico para reacciones de LA.

El análisis de los productos de reacción usando LA como sustrato se realizó mediante cromatografía de gases (CG), usando un instrumento 5890 GC instrument (Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA). Este CG tiene una columna Agilent HP-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m) con un detector FID trabajando a 240 °C y un puerto de inyección a 220 °C. Además como patrón interno se usó decano (10 g/L), el cual se añadió a algunas de las reacciones llevadas a cabo.

El programa de temperaturas para el ciclo cromatográfico era:

- (i) Isotherma de 35 °C durante 6 min.
- (ii) Rampa de temperatura de 20 °C/min desde 35 hasta 230 °C.
- (iii) Isotherma de 230 °C durante 26 min.

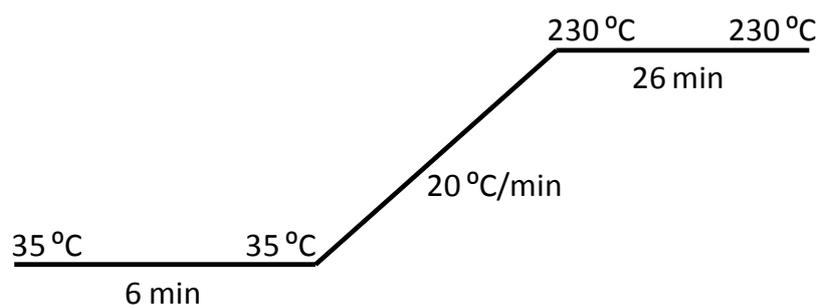


Figura 3.6. Programa de temperaturas para el ciclo cromatográfico en reacciones con LA como sustrato.

Experimental

Se realizaron además controles sin LA y sin catalizador para compararlo con las otras muestras.

Por otra parte los productos fueron identificados mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-SM) (GC-MS 5977A MSD-7890A, Agilent, Santa Clara, CA, USA) usando el mismo programa de temperaturas que en CG-FID.

Además en los ensayos catalíticos realizados a bajas temperaturas usando matraces de 3 bocas, se realizó un análisis del gas del espacio de cabeza del matraz para detectar y cuantificar la cantidad de hidrógeno. El análisis fue realizado utilizando un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 (Palo Alto, California, USA) equipado con dos columnas: (i) Carbosieve-S y (II) Porapak QS.

3.5.3. Método analítico para reacciones de ML, EL y FF.

El análisis de los productos de reacción usando ML, EL y FF como sustrato se realizó mediante cromatografía de gases (CG), usando el mismo instrumento que para el análisis de los productos de reacción usando LA como sustrato, pero variando el programa de temperaturas del ciclo cromatográfico:

- (i) Isoterma de 35 °C durante 30 min.
- (ii) Rampa de temperatura de 1.5 °C/min desde 35 hasta 230 °C.
- (iii) Isoterma de 230 °C durante 26 min.

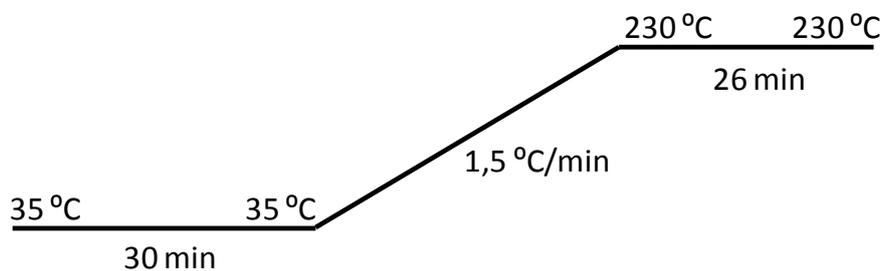


Figura 3.7. Programa de temperaturas para el ciclo cromatográfico en reacciones con ML, EL y FF como sustrato.

Experimental

3.5.4. Método analítico para reacciones de fructosa, xilosa y glucosa.

Para determinar la conversión de los azúcares se utilizó cromatografía líquida de alta presión (HPLC). Para ello se utilizó un equipo de HPLC (Agilent 1100 Series HPLC system, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) acoplado con una columna Aminex® HPX-87 (300 mm x 7.8 mm, Bio-Rad Laboratories Inc., Hercules, CA, USA) a 50 °C. Un detector de índice de refracción (RID) a 35 °C fue utilizado para detectar los monosacáridos y alcoholes, mientras que se utilizó un detector de matriz de diodos (DAD) a 210 nm para detectar ácidos y a 280 nm para detectar acetona. Se utilizó decano como patrón interno (10 g/L).

Además también algunos de los productos de reacción fueron analizados mediante GC-MS para identificar los compuestos que se producían en la reacción, utilizando el mismo equipo y método que el apartado 3.5.3.

3.6. Referencias material y métodos.

Cao, S., Monnier, J. R., & Regalbuto, J. R. (2017). Alkali promotion of alumina-supported ruthenium catalysts for hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. *Journal of Catalysis*, 347, 72-78.

Cao, S., Monnier, J. R., Williams, C. T., Diao, W., & Regalbuto, J. R. (2015). Rational nanoparticle synthesis to determine the effects of size, support, and K dopant on Ru activity for levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone. *Journal of Catalysis*, 326, 69-81.

Condon, J. B. (2019). Surface area and porosity determinations by physisorption: measurement, classical theories and quantum theory. Elsevier.

Donohue, M. D., & Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in colloid and interface science*, 76, 137-152.

Fultz, B., & Howe, J. M. (2012). Transmission electron microscopy and diffractometry of materials. Springer Science & Business Media.

Guerrero-Torres, A., Jiménez-Gómez, C. P., Cecilia, J. A., García-Sancho, C., Franco, F., Quirante-Sánchez, J. J., & Maireles-Torres, P. (2019). Ni supported on sepiolite catalysts for the hydrogenation of furfural to value-added chemicals: Influence of the synthesis method on the catalytic performance. *Topics in Catalysis*, 62, 535-550.

Ishii, T., & Kyotani, T. (2016). Temperature programmed desorption. In *Materials science and engineering of carbon*, 287-305. Butterworth-Heinemann.

Niemantsverdriet, J. W. (2007). Spectroscopy in catalysis: an introduction. *John Wiley & Sons*.

Schrader, B. (Ed.). (2008). Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications. *John Wiley & Sons*.

Sing, K. S. (1998). Adsorption methods for the characterization of porous materials. *Advances in colloid and interface science*, 76, 3-11.

Experimental

Van der Heide, P. (2011). X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices. *John Wiley & Sons*.

Valtierra, J. M. (2004). Materiales inorgánicos con poros ordenados. *Conciencia Tecnológica*.

Watts, J. F., & Wolstenholme, J. (2019). An introduction to surface analysis by XPS and AES. *John Wiley & Sons*.

Zhang, H., Yang, W., Roslan, I. I., Jaenicke, S., & Chuah, G. K. (2019). A combo Zr-HY and Al-HY zeolite catalysts for the one-pot cascade transformation of biomass-derived furfural to γ -valerolactone. *Journal of catalysis*, 375, 56-67.

4. RESULTADOS

La parte de resultados ha sido dividida en cuatro partes, las cuales tratan sobre la producción de GVL a partir de diferentes sustratos utilizando los catalizadores y condiciones adecuadas para llevar a cabo. Estos sustratos han sido: ácido levulínico (LA), alquil levulinatos (AL), furfural (FF) y azúcares (como glucosa, fructosa y xilosa). Un pequeño esquema simplificado de los apartados del presente capítulo se muestra en la Figura 4.1. Una representación más ajustada de las etapas que tienen lugar para la obtención de valerolactona se representa en la Figura 4.2.

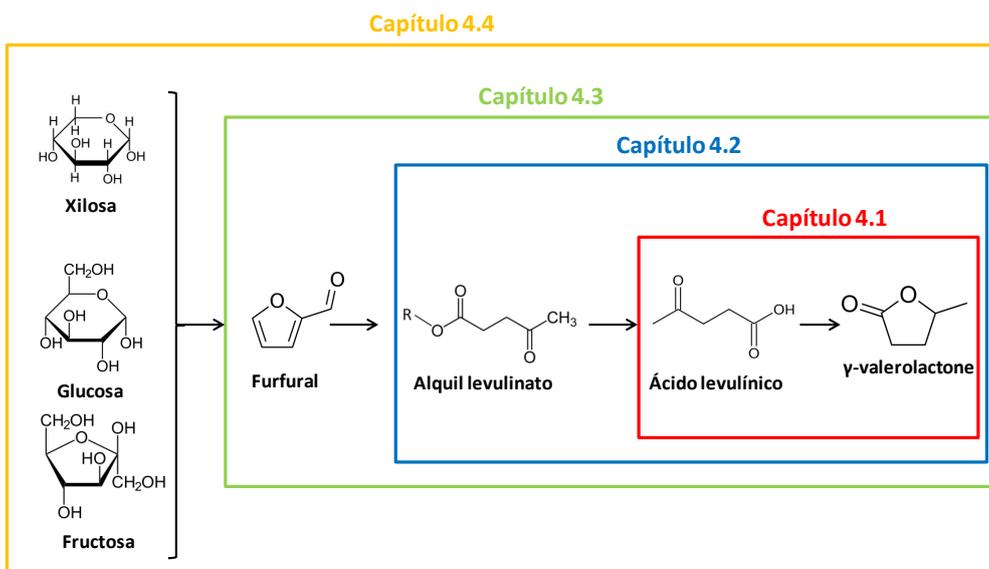


Figura 4.1. Esquema del presente capítulo de resultados.

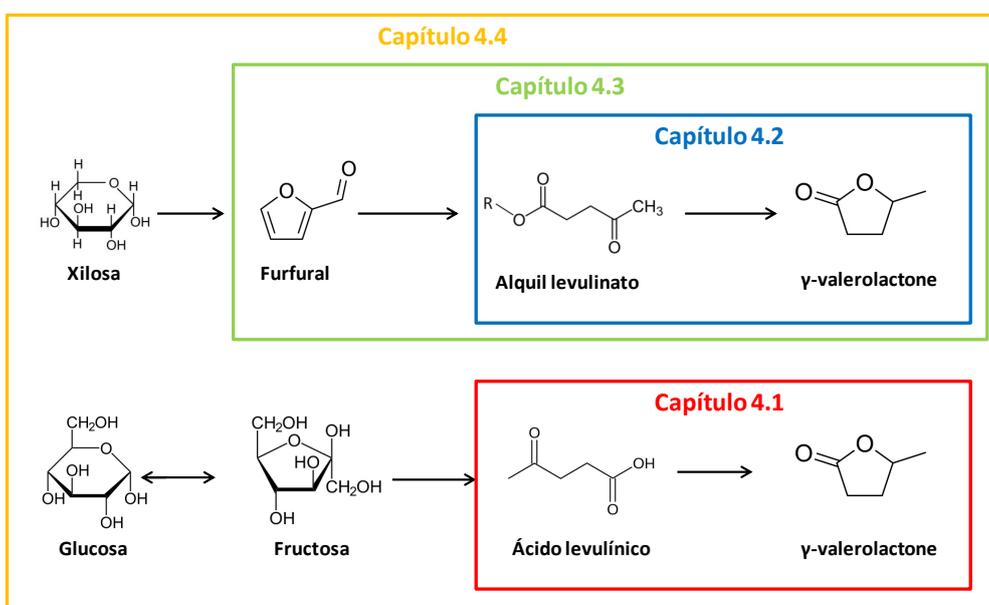


Figura 4.2. Esquema del presente capítulo de resultados de forma realista según los mecanismos de reacción para la producción de γ-valerolactona.

4.1. Producción de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico.

Dicha transformación supone un proceso de deshidratación e hidrogenación, por ello se necesita usar una fuente de hidrógeno adecuada. Para ello, se ha estudiado el uso de catalizadores de Ni soportados sobre diferentes tipos de materiales, debido a su menor coste que la producción de catalizadores basados en metales nobles. El presente capítulo se ha dividido en dos partes. La primera parte muestra los resultados experimentales llevados a cabo a temperaturas de reacción habituales a las empleadas en bibliografía (superiores a 120 °C) y una segunda parte donde se lleva a cabo la reacción a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente (30 °C).

4.1.1. Producción de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico a temperaturas estándar.

El níquel es probablemente uno de los metales no nobles más eficientes en la transformación de LA a GVL. Por ello se sintetizaron diferentes tipos de catalizadores de Ni soportes provenientes de canteras y por tanto muy económicos. En particular se emplearon como soportes: sepiolita, sepiolita tratada y atapulguita. Inicialmente se probaron diferentes contenidos de Ni sobre la atapulguita y el contenido óptimo de Ni se empleó con los otros soportes.

Se utilizaron estos catalizadores para llevar a cabo la conversión de ácido levulínico (LA) en valerolactona (GVL) utilizando diferentes tipos de fuentes de hidrógeno que pudieran llevar a cabo la producción de GVL con altos rendimientos sin la necesidad de tener tiempos de reacción elevados. Se han caracterizado los catalizadores y se han realizado diferentes ensayos para comprobar su actividad catalítica en la producción de GVL.

a) Caracterización de catalizadores de Ni soportados sobre diferentes materiales.

Se utilizaron tres soportes diferentes. El primero utilizado fue la atapulguita, la cual es un silicato de aluminio y magnesio que presenta una fórmula ideal $(Mg_2Al_2)Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 4H_2O$, que presenta una estructura en anillos de seis tetraedros conectados mediante bandas de

Resultados y discusión

octaedros. Además la atapulguita puede contener impurezas de hierro y potasio. También se utilizó sepiolita, la cual es un silicato de características fibrosas que presenta una fórmula ideal $[\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Tiene una estructura en capas formada por grandes túneles paralelos a las láminas de filosilicato (Figura 4.3A) que están parcialmente ocupados por moléculas de H_2O . Estos túneles miden $3.7 \times 10.6 \text{ \AA}$ de sección transversal. Por último se utilizó una sepiolita que había sido tratada para aumentar su área superficial.

Previamente a la determinación de su comportamiento catalítico los catalizadores sintetizados fueron reducidos en H_2 (ver apartado experimental). En Tabla 4.1 se muestran los catalizadores sintetizados con su nomenclatura.

Tabla 4.1. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

Nomenclatura	Soporte	% Ni	Método de síntesis
1Ni/Atap-ox	Atapulguita	1	
2Ni/Atap-ox	Atapulguita	2	
5Ni/Atap-ox	Atapulguita	5	
10Ni/Atap-ox	Atapulguita	10	
2Ni/Sep-ox	Sepiolita	2	Impregnación con etanol
2Ni/SepB-ox	Sepiolita tratada	2	y ácido oxálico

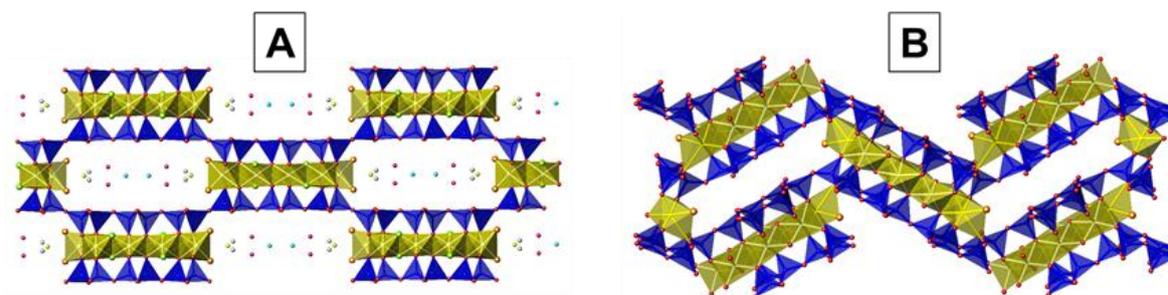


Figura 4.3. Representación esquemática de la estructura de la sepiolite (A) antes y (B) después de un tratamiento térmico.

Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X. En la Figura 4.4 se muestran los difractogramas de los catalizadores de Ni preparados con diferentes soportes antes (A) y después (B) de su reducción. Además, para realizar una comparación se realizaron también patrones de difracción de rayos X de los soportes.

En el difractograma de rayos X de la sepiolita pura, se observan todos los picos típicos de la sepiolita. Este difractograma se corresponde a una simetría ortorrómbica de grupo espacial Pnan [Post et al., 2007].

Resultados y discusión

Al tratar térmicamente la sepiolita a alta temperatura se eliminan las moléculas de agua de su estructura y ocurren modificaciones estructurales. Preisinger [Preisinger, 1961] demostró que la pérdida del enlace H_2O da lugar a un cambio de fase en el cual la estructura se pliega por rotación de las láminas de filosilicatos. Estas láminas rotan alrededor de un eje a través de los enlaces de esquina Si-O-Si que unen las láminas (Figura 4.3).

El cambio de fase de la sepiolita se produce aproximadamente a 600–650 K cuando se trata térmicamente en aire. Esta sepiolita anhídrida (estructura plegada) se designa como “Sepiol- $2\text{H}_2\text{O}$ ”, donde “ $2\text{H}_2\text{O}$ ” corresponde a las dos moléculas estructurales de H_2O que se mantienen.

Los máximos de Bragg en el patrón XRD de 2Ni/SepB-ox se han indexado sobre la base de esta estructura. El cambio estructural debido al plegamiento se vuelve irreversible a 570 °C [Ruiz et al., 1996]. En este sentido, los catalizadores Ni/Sep parecen estar formados por una mezcla de Sep y Sepiol- $2\text{H}_2\text{O}$, ya que el tratamiento térmico de estas fases no superó los 500 °C.

Por otro lado, la atapulguita existe en formas ortorrómbicas y monoclinicas estructuralmente relacionadas. En el difractograma de rayos X de la atapulguita pura (Figura 4.4A), todos los picos pueden indexarse sobre la base de una estructura ortorrómbica. Además, hay dos máximos que podrían asignarse al cuarzo [SiO_2], como se indica en la Figura 4.4A. Al igual que la sepiolita, la atapulguita es un silicato fibroso (fórmula ideal $(\text{Mg}_2\text{Al}_2)(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$) que presenta una estructura de capas construida a partir de grandes túneles paralelos a las láminas de filosilicato que están parcialmente ocupados por moléculas de H_2O . La sección transversal de estos túneles mide $3.7 \times 6 \text{ \AA}$. En el tratamiento térmico en aire de esta arcilla se produce también un cambio estructural a una estructura plegada. De hecho, los máximos correspondientes a esta fase plegada, Atap-deshidratada, se observan en el patrón XRD de las muestras de Ni soportados sobre la atapulguita (Figura 4.4A).

Los difractograma de rayos X de los precursores de Ni (antes de ser reducidos) (Figura 4.4A), muestran en el caso de los catalizadores con atapulguita y sepiolita, un patrón muy similar al de los soportes puros mientras que la sepiolita tratada se ve afectada por la calcinación y se observa un difractograma con nuevos picos. Hay que indicar que los picos a $2\theta = 37.3^\circ$; 43.3° y 63.2° son típicos de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras del óxido de níquel (representada por líneas en la Figura 4.4A) y, sin embargo, estas reflexiones no se han observado claramente en estos precursores, aunque no se puede descartar por completo un pico de baja intensidad en $2\theta = 43.3^\circ$. Esta ausencia de picos se debe probablemente a que la cantidad de níquel es muy baja y las partículas de NiO están bien dispersas sobre el soporte.

Resultados y discusión

En los difractogramas de rayos X de los catalizadores basados en Ni (tratados en H₂) (Figura 4.4B), se puede observar que los catalizadores parecen reducirse ya que el pico de NiO de baja intensidad observado en los precursores ahora está ausente. Sin embargo, no es posible ver los picos principales de Ni metálico ($2\theta = 44.5^\circ$; 51.1° ; 76.1°) probablemente debido a la baja concentración de níquel en los catalizadores y al bajo tamaño de las partículas de níquel.

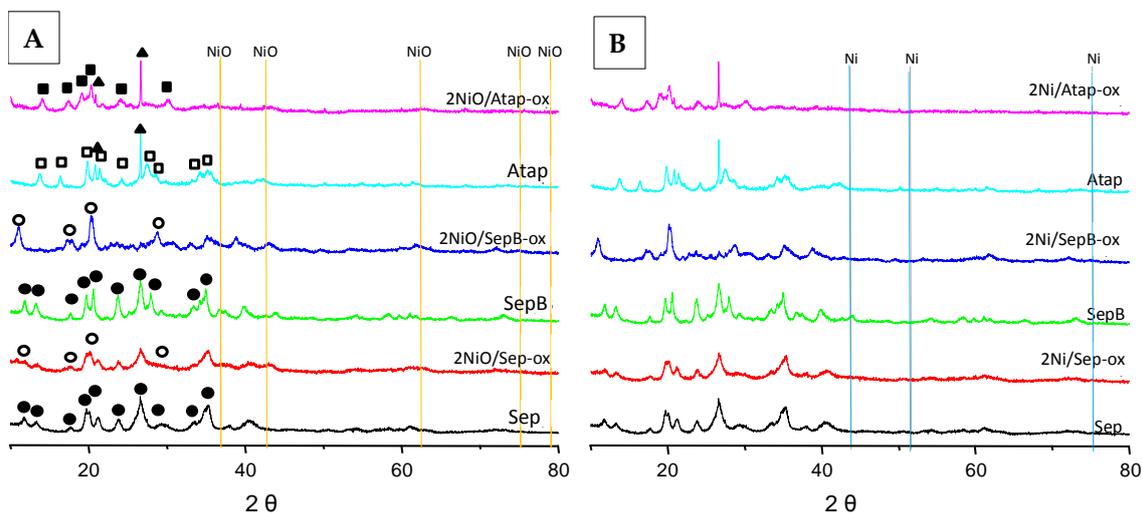


Figura 4.4. Patrones de difracción de rayos X de los precursores de NiO (A) y de los catalizadores finales (B) y los soportes (Sep, SepB y Atap). Símbolos: (●) sepiolita, (○) sepiolita-deshidratada, (□) atapulguita, (▲) atapulguita- deshidratada, (▲) cuarzo. – NiO, -- Ni.

Las propiedades texturales de los catalizadores de Ni soportados sobre diferentes materiales se determinaron por adsorción-desorción de N₂. Se usó la ecuación BET para determinar el área superficial. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2. Todos los catalizadores de Ni mostraron áreas superficiales específicas inferiores de los soportes correspondientes. El área superficial de la sepiolita estándar (Sep) es de 242 m²/g, que disminuye ligeramente tras la incorporación del níquel, cuya área superficial para 2Ni/Sep-ox es 202 m²/g. La sepiolita tratada (Sep B) alcanza un área superficial alta de 381 m²/g pero disminuye drásticamente hasta 121 m²/g en el catalizador final de Ni. Esta caída está en concordancia con las variaciones observadas por XRD en las que se observan diferentes patrones en el soporte y en el catalizador de Ni final. Así, tras el tratamiento térmico que provoca un plegamiento en la estructura, el área superficial de los catalizadores disminuye, en concordancia con la literatura existente [Ruiz et al., 1996].

En el caso de la atapulguita también se observó una notable disminución del área superficial (216 m²/g en el soporte vs 75 m²/g en el catalizador final). De nuevo, este hecho podría estar

Resultados y discusión

relacionado con el plegado de la estructura como consecuencia del tratamiento térmico, en concordancia con los datos de XRD, tal como se comentó anteriormente.

Tabla 4.2. Propiedades texturales de los catalizadores de Ni soportados en diferentes materiales.

Muestra	S_{BET} (m²/g)	V_T (cm³/g)
Sep	242	0.392
2Ni/Sep-ox	202	0.447
SepB	381	0.619
2Ni/SepB-ox	121	0.579
Atap	216	0.499
2Ni/Atap-ox	75	0.440

La Figura 4.5A muestra los patrones de isothermas para los catalizadores con 2 % en peso de Ni soportados tanto en sepiolitas como en atapulguita, y la de los soportes puros. Según la clasificación IUPAC las isothermas de los catalizadores y los soportes se clasifican como Tipo IV [Thommes et al., 2015]. Estos patrones de isothermas son típicos de adsorbentes mesoporosos, por lo que muestran la naturaleza mesoporosa de las arcillas (sepiolita y atapulguita). No se apreciaron grandes diferencias entre la forma de las isothermas correspondientes a los soportes y las de los catalizadores finales. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, existen diferencias importantes en la cantidad de N₂ adsorbido (en el área superficial).

La distribución de poros de los catalizadores con un contenido de Ni del 2 % en peso se muestra en la Figura 4.5B. Los soportes originales presentan un máximo cercano a 4 nm correspondiente a la presencia de mesoporos pequeños, propios de este tipo de arcillas [Tang et al., 2012]. Sin embargo, solo en el catalizador de Ni sobre la sepiolita estándar (catalizador 2Ni/Sep) todavía es visible el máximo a unos 4 nm, mientras que está ausente en 2Ni/Atap y 2Ni/SepB. Esto confirma el colapso de las estructuras de atapulguita y sepiolita tratada tras la incorporación de níquel y los tratamientos térmicos. Este dato está de acuerdo con la ligera disminución del área superficial en el caso de la sepiolita y la drástica caída en los catalizadores con atapulguita y la sepiolita B.

Resultados y discusión

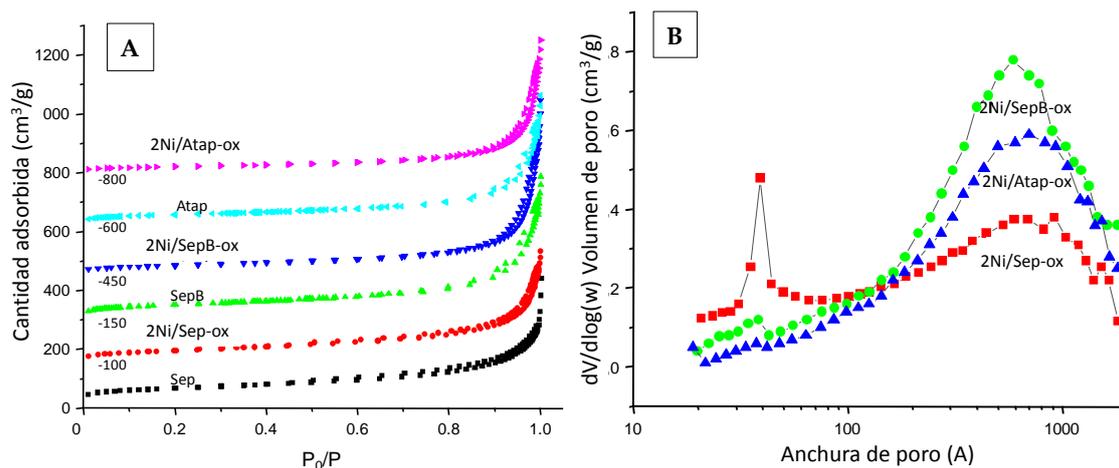


Figura 4.5. Gráficas de las isothermas de N_2 para los catalizadores de Ni al 2 % en masa soportados sobre diferentes materiales (A) y la distribución de tamaño de poro (B).

Las características microestructurales de los catalizadores soportados se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). La Figura 4.6 muestra las imágenes HRTEM y los histogramas correspondientes de los catalizadores 2Ni/Sep, 2Ni/SepB y 2Ni/Atap.

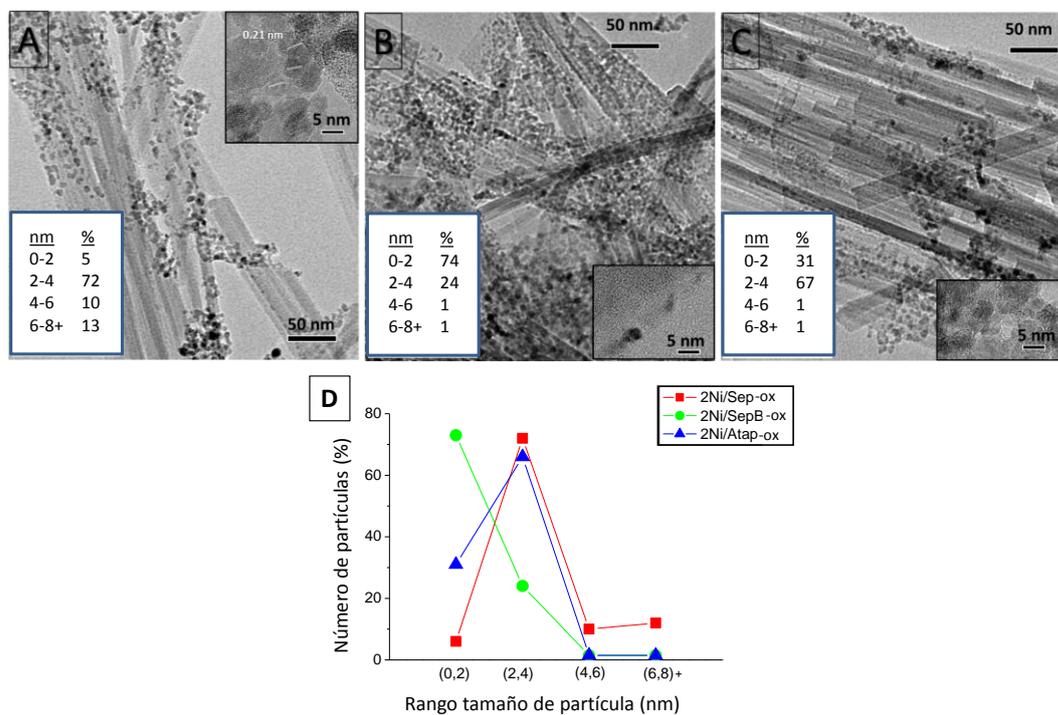


Figura 4.6. Imágenes representativas de HRTEM de los catalizadores (A) 2Ni/Sep, (B) 2Ni/SepB y (C) 2Ni/Atap, y (D) distribución del tamaño de partícula de Ni en esos catalizadores.

En todos los catalizadores se pueden observar claramente fibras de soporte de arcilla con una longitud que varía entre 50 nm y varias μm y anchos que oscilan entre 5 y 20 nm. El análisis de

Resultados y discusión

las partículas que contienen níquel mostró la presencia de níquel metálico y la ausencia de partículas de NiO. Los contrastes periódicos de 0.21 nm en las imágenes, que corresponden a distancias interplanares de Ni cúbico (111) (recuadro de la Figura 4.6A), indican la cristalinidad de las nanopartículas de Ni. Además, cuando se coloca un imán cerca de las muestras, las partículas son atraídas por el imán. Este es un comportamiento típico del Ni metálico que es ferromagnético y esto no ocurriría si las partículas fueran NiO, que es antiferromagnético. Por lo tanto, se puede afirmar la presencia de nanopartículas de Ni y que el tratamiento con H₂ realizado ha reducido el NiO a Ni metálico. Estas nanopartículas de Ni recubren el soporte de arcilla con una homogeneidad similar en todos los casos y presentan un tamaño medio en torno a los 3 nm. En muy pequeña medida, aparecen partículas mayores (de 6 a 9 nm de tamaño). Teniendo en cuenta los histogramas de distribución de tamaño de partículas (recuadros en las Figura 4.6A-C), las nanopartículas de Ni de un tamaño promedio de 3 nm predominan en todos los casos. Sin embargo, mientras que para 2Ni/Sep-ox en torno al 25 % de las partículas son mayores de 4 nm, los catalizadores 2Ni/SepB-ox y 2Ni/Atap-ox están compuestos prácticamente solo por nanopartículas con tamaños inferiores a 4 nm.

b) Resultados catalíticos.

Inicialmente se probaron en reacción los catalizadores de Ni soportados sobre atapulguita con diferentes contenidos máxicos de Ni (1, 2 y 5 % denominados 1Ni/Atap-ox, 2Ni/Atap-ox y 5Ni/Atap-ox). Además, también se probó un catalizador de Ni puro sin soportar (100Ni). Estos catalizadores se utilizaron para la transformación de LA en GVL a 180 °C. Para seleccionar cual podría ser el catalizador óptimo se probaron en reacción sin la adición de Zn ni de ácido fórmico como fuentes de hidrógeno. Los resultados catalíticos de este primer ensayo se muestran en la Figura 4.7. Se observó que se produjo GVL en todos los casos. El rendimiento más alto a GVL se produjo con el catalizador de Ni sin soportar siendo del 16 %, mientras que no hubo conversión de LA a GVL en el blanco de reacción realizado sin catalizador. Los catalizadores de 2Ni/Atap-ox y 5Ni/Atap-ox obtuvieron rendimientos a GVL alrededor del 13 %, muy próximos al obtenido con 100Ni-ox. Se seleccionó el catalizador del 2 % en masa de Ni para preparar catalizadores con diferentes soportes porque se obtuvieron rendimiento similares entre el 5 y 2 %, pero si tenemos en cuenta la productividad de GVL por centros de Ni, el catalizador del 2 % es muy superior al del 5 %, como se puede observar en la Figura 4.7B.

Resultados y discusión

Otro de los resultados que se pudo observar es que el catalizador de Ni es capaz de producir hidrógeno a partir del agua para llevar a cabo la reacción de hidrogenación del LA, ya que, sin la adición de ninguna fuente de hidrógeno externa, se detectó GVL. Por tanto, si el Ni reacciona con agua para producir hidrógeno, además de producirse hidrógeno se produce la oxidación del metal. El Ni pasaría por tanto a actuar como fuente de hidrógeno y como catalizador para la conversión de LA a GVL: $\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2$.

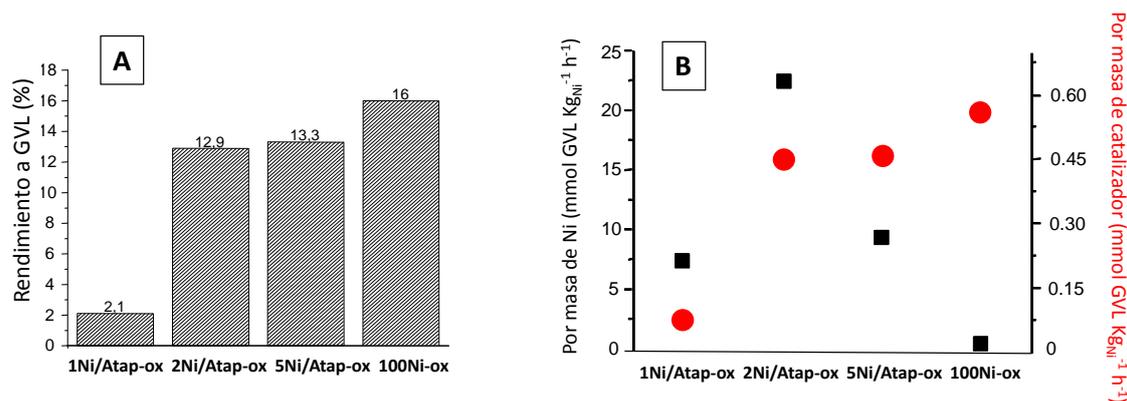


Figura 4.7. Influencia de la carga de Ni en catalizadores de Ni/Atapulguita-ox (A) en la conversión de LA a GVL y (B) en la productividad de GVL por masa de catalizador (●) y por masa de Ni (■). Condiciones de reacción: T= 180 °C, 3.5 mL agua, 1.24 mmol de LA y 175 mg de catalizador.

Seleccionada la cantidad del 2 % en masa de Ni, se sintetizaron catalizadores por el mismo método de impregnación utilizando los tres soportes: sepiolita, sepiolita tratada y atapulguita.

Para llevar a cabo el proceso de hidrogenación evitando el uso de hidrógeno molecular a presión, se exploraron diferentes fuentes de hidrógeno. Una de las opciones que se estudiaron fue la producción de hidrógeno “in-situ” a partir del agua, usando para ello catalizadores metálicos. Esta ruta catalítica fue explorada en algunos estudios con diferentes metales no nobles y para el uso de diferentes aplicaciones [Mastuli et al., 2017; Jin et al., 2014]. Una de esas rutas catalíticas implicaban el uso de Zn para producir hidrógeno a partir del agua [Zhong et al., 2017]. Además el Zn ha sido usado en otro estudio previo para la transformación de LA en GVL [Steinfeld et al., 1998]. Por lo tanto, el Zn es capaz de reaccionar con agua para producir H₂ a través de la formación de ZnO. La formación de ZnO supone uno de los principales problemas, debido a que si se quiere volver a utilizar ha de ser reducido. Sin embargo, es posible llevar a cabo esta reducción de ZnO en Zn en un porcentaje superior al 90 % usando energía solar [Osinga et al., 2004; Haueter et al., 1999; Yadav & Banerjee, 2018]. Por ello, la oxidación del Zn sería un problema menor si se usa la energía solar para reducir el óxido y darle un nuevo uso a este Zn [Sun et al., 2018].

Resultados y discusión

Para llevar a cabo la transformación de LA en GVL se utilizaron 3 condiciones de reacción diferentes en las cuales se usaba agua como disolvente para llevarla a cabo:

-Usando solamente la adición del catalizador de Ni.

-Usando Zn como productor de hidrógeno a partir de agua ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2$).

-Usando ácido fórmico como fuente de hidrógeno, ya que su descomposición catalítica produce CO_2 e hidrógeno.

Se realizaron ensayos catalíticos a dos temperaturas diferentes: 120 y 180 °C.

Los resultados indicaron que la selectividad a GVL en todos los casos era superior al 95 % y se identificaron 2 subproductos de reacción mediante CG-MS: 2-metil 2(3H)-furanona y 5-metil 2(5H)-furanona (Figura 4.8).



Figura 4.8. Compuestos detectados como subproductos de reacción en la hidrogenación de LA a GVL a 180 y 120 °C.

En la Tabla 4.3 se muestran los rendimientos a GVL así como la productividad obtenida por los catalizadores usando diferentes fuentes de hidrógeno a 120 °C y 180 °C. Las reacciones llevadas a cabo sin fuente de hidrógeno con 2Ni/Sep-ox, 2Ni/SepB-ox y 2Ni/Atap-ox mostraron unos rendimientos a GVL muy bajos en todos los casos. A 120 °C los rendimientos a GVL no superaron el 5.1 % mientras que a 180 °C el catalizador 2Ni/Sep-ox alcanzó un rendimiento a GVL del 14.6 %. Como se esperaba, la conversión de LA y el rendimiento a GVL aumentaba al aumentar la temperatura de reacción.

En las reacciones donde se añadió Zn, además del catalizador de Ni, el rendimiento a GVL aumentó considerablemente. En las reacciones llevadas a 120 °C la conversión de LA fue superior al 70 %, siendo similar con los catalizadores 2Ni/SepB-ox y 2Ni/Atap-ox, obteniéndose un 82 % y un 82.7 % de rendimiento a GVL respectivamente. En el caso del catalizador de 2Ni/Sep-ox el rendimiento fue algo más bajo (del 72.6 %). La misma tendencia se observó cuando la reacción se produjo a 180 °C. Prácticamente todo el LA se convirtió en GVL empleando los catalizadores 2Ni/SepB-ox y 2Ni/Atap (rendimientos a GVL superiores al 98 % en ambos casos) y en cambio, el rendimiento a GVL fue del 85 % cuando se empleó 2Ni/Sep.

Resultados y discusión

En cambio, cuando se usaba ácido fórmico como fuente de hidrógeno los resultados no fueron buenos. Así se obtuvieron rendimientos a GVL muy bajos, similares a los ensayos sin ácido fórmico ni Zn. Esta fuente de hidrógeno era mucho menos efectiva para la transformación de LA a GVL que si se usaba Zn. Aunque el ácido fórmico puede ser una fuente de hidrógeno apropiada de hidrógeno debido a su descomposición en CO₂ y H₂ si se usan temperaturas y catalizadores adecuados, tal como se ha descrito en la bibliografía (ver Introducción), en estas condiciones experimentales la descomposición del ácido fórmico fue muy baja y no contribuyó a la producción de GVL, ya que con ningún catalizador se obtuvieron rendimientos a GVL superiores al 7 % a las dos temperaturas probadas. Además, parece que la presencia de ácido fórmico dificulta la formación de hidrógeno a partir del agua originada por la presencia de níquel ($\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2$). Esto puede ser debido a la adsorción del ácido fórmico en la superficie de los centros activos de níquel, de esta manera se dificulta la formación de H₂ por oxidación de los centros de Ni y por lo tanto la reacción de hidrogenación del LA.

Tabla 4.3. Rendimiento a GVL (%) a partir de LA y productividad (mmol GVL/g catalizador/h y mmol GVL/g Ni/h) usando los catalizadores de Ni usando diferentes soportes y fuentes de hidrógeno.

Catalizador	Adición de fuente de H ₂	Rendimientos a GVL		Mol GVL kg ⁻¹ catalizador h ⁻¹		Mol GVL kg ⁻¹ Ni h ⁻¹	
		180 °C	120 °C	180 °C	120 °C	180 °C	120 °C
2 Ni/Sep-ox	No	14.6	2.31	0.510	0.082	25.8	4.08
2 Ni/SepB-ox	No	12.0	5.05	0.428	0.180	21.3	8.93
2 Ni/Atap-ox	No	12.9	1.01	0.451	0.040	22.7	1.77
2 Ni/Sep-ox	Zn	85.2	72.6	3.01	2.57	151	128
2 Ni/SepB-ox	Zn	>98	82.0	3.54	2.90	177	145
2 Ni/Atap-ox	Zn	>98	82.7	3.54	2.92	177	146
2 Ni/Sep-ox	FA	5.39	6.50	0.187	0.233	9.52	11.5
2 Ni/SepB-ox	FA	3.02	4.54	0.111	0.156	5.41	8.02
2 Ni/Atap-ox	FA	4.02	6.26	0.142	0.219	7.09	11.1

Condiciones de reacción: agua (3.5 mL), LA (1.24 mmol), catalizador del 2 % de Ni soportado (175 mg), temperaturas de reacción (180 y 120 °C), tiempo (2 horas) y Zn (171.6 mg) o ácido fórmico (FA) (122 mg).

Así, si se comparan estas tres estrategias, el uso de Zn como fuente de hidrógeno es lo más efectivo para la transformación de LA en GVL. La productividad a GVL es al menos un orden de

Resultados y discusión

magnitud más alta cuando se usa Zn que cuando se utiliza ácido fórmico o sin la adición de una fuente de hidrógeno. Los análisis de gas del reactor en discontinuo demuestran que en todos los experimentos realizados con el catalizador de Ni se formaba hidrógeno siendo mucho más abundante su producción cuando se usaba Zn. La cuantificación del hidrógeno no se llevó a cabo con exactitud debido a las limitaciones experimentales.

Para comprobar la idoneidad de estos soportes se sintetizó un catalizador con un 2 % de Ni sobre sílice amorfa (Aerosil SBET= 181 m²/g) empleando el mismo método de impregnación. Este catalizador se probó en reacción para transformar LA en GVL utilizando Zn y a 180 °C durante 2 horas. Con este catalizador se obtuvo un elevado rendimiento a GVL (73.7 %) pero menor que cuando se usaban los soportes de sepiolita, sepiolita tratada y atapulguita.

Además, se realizaron controles en las tres condiciones mencionadas en ausencia del catalizador. Cuando no se añadía nada o sólo se añadía ácido fórmico apenas había conversión de LA, pero, sin embargo, cuando se usaba solamente Zn se detectó un rendimiento a GVL del 35 % cuando la reacción se llevaba a cabo a 180 °C. Por ello, en los ensayos con el catalizador de Ni y la adición de Zn el papel catalítico de ambos debe considerarse para explicar el elevado rendimiento a GVL. En los experimentos control se detectó hidrógeno en la fase gas en la reacción llevada a cabo usando Zn, pero no se detectó en la reacción donde no se añadió ni catalizador ni fuente de hidrógeno. En la Figura 4.9 se muestra un esquema de la producción de GVL a partir de LA usando las diferentes fuentes de hidrógeno.

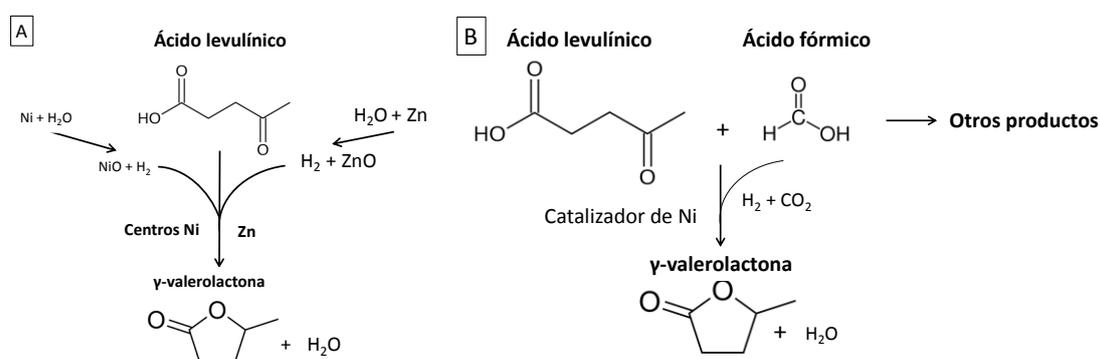


Figura 4.9. Producción de GVL a partir de LA cuando se usa (A) Zn para producir hidrógeno a partir del agua o (B) ácido fórmico como fuente de hidrógeno.

c) Discusión.

El Ni es un metal no noble efectivo capaz de producir la conversión de LA en GVL con alta eficiencia. De esta forma, se evita el uso de metales nobles y se abarata este proceso. De hecho, se ha observado que es posible producir GVL con alto rendimiento utilizando pequeñas cantidades de Ni soportadas en soportes baratos y de alta disponibilidad empleando un método de preparación fácil mediante impregnación con ácido oxálico. Los mejores resultados se han obtenido con 2Ni/SepB y 2Ni/Atap utilizando Zn como fuente de hidrógeno.

En los catalizadores de Ni soportados sobre arcillas, las nanopartículas recubren el soporte homogéneamente, presentando la mayoría de las partículas un tamaño aproximado de 3 nm. Sin embargo, en la atapulguita o en la sepiolita tratada (Sep B) no hay partículas de níquel mayores de 4 nm, mientras que en la sepiolita estándar hay una porción importante de partículas grandes entre 6-9 nm de tamaño. Esta característica microestructural probablemente esté relacionada con el mejor rendimiento de los catalizadores 2Ni/SepB y 2Ni/Atap en comparación con 2Ni/Sep. Así, los mayores rendimientos de GVL obtenidos con níquel en atapulguita o en sepiolita B probablemente están relacionados con la menor presencia de partículas grandes de níquel que en la sepiolita estándar. Entonces, para una carga fija de níquel (2.0–2.1 % en peso en nuestros catalizadores), cuanto menor es el tamaño de los cristales, mayor será la cantidad de centros activos disponibles. No se puede despreciar el posible papel catalítico del entorno alrededor de los centros de Ni, aunque la similitud entre las superficies de los soportes nos lleva a concluir que las principales diferencias probablemente se deban a los diferentes tamaños de los cristales de níquel. De manera similar, en otros trabajos [Yan et al., 2017; Li et al., 2016a] se demostró que los centros de Ni pueden catalizar reacciones de transferencia de hidrógeno a través de un efecto de acoplamiento (coupling effect), y las nanopartículas de Ni dispersas presentan la mayor eficiencia catalítica en la reacción de LA a GVL. Curiosamente, el disolvente tiene un papel crucial en la reacción de transferencia de hidrógeno porque puede interactuar con el metal y reaccionar para suministrar hidrógeno.

Para confirmar que el Zn metálico se había oxidado a ZnO, con la consiguiente formación de H₂ por reducción del H₂O, se recogieron muestras de catalizadores de Ni con Zn después de llevar a cabo la reacción a 120 °C y 180 °C y se analizaron por DRX. La Figura 4.10A muestra los patrones de DRX del catalizador 2Ni/SepB con Zn después de la reacción a 120 °C y 180 °C. En la muestra utilizada a 120 °C, además de las difracciones del catalizador de Ni, se observaron picos de alta intensidad correspondientes a ZnO (JCPDS: 36-1451). Sin embargo, apenas se

Resultados y discusión

observaron difracciones de Zn metálico (JCPDS: 04-0831). Luego, a 120 °C más del 95 % del Zn metálico inicial se ha transformado en ZnO en presencia de agua con la consiguiente formación de hidrógeno. En la muestra utilizada a 180 °C, además de las difracciones de ZnO (principal fase cristalina detectada) y Zn, se observan picos correspondientes a una nueva fase que contiene Zn a $2\theta = 12.7; 21.7; 22.1; 25.5; 31.5; 34.0; 38.8$ y 49.0° (solo se citan los más intensos). Este patrón encaja bien con el de un silicato de Zn (fase Zn_2SiO_4 , JCPDS: 08-0492). Por tanto, aparte de la oxidación de Zn a ZnO, el Zn/ZnO reacciona con parte del silicio de la sepiolita para formar esta nueva fase.

La Figura 4.10B muestra los difractogramas de rayos X del catalizador 2Ni/Atap con Zn después de la reacción a 120 °C y 180 °C. En el experimento realizado a 120 °C, además de las difracciones del catalizador de Ni, se detectaron picos intensos de ZnO. La intensidad relativa de los picos más intensos de ZnO en comparación con los de Zn está en torno a 5, que es inferior al observado con 2Ni/SepB, en el que casi todo el zinc estaba presente como ZnO. Además, en esta muestra la formación de la fase Zn_2SiO_4 ya es visible a 120 °C a diferencia de 2Ni/SepB. Este hecho podría explicarse teniendo en cuenta la presencia de cierta cantidad de cuarzo como fase secundaria en la atapulguita, tal como se observa en los datos DRX (Figura 4.4A). En la muestra a 180 °C las principales reflexiones corresponden a la fase Zn_2SiO_4 mientras que también se han detectado picos de menor intensidad de Zn y ZnO. Estos resultados indican que el silicio de la atapulguita reacciona mayoritariamente con Zn/ZnO para formar la fase de silicato de Zn.

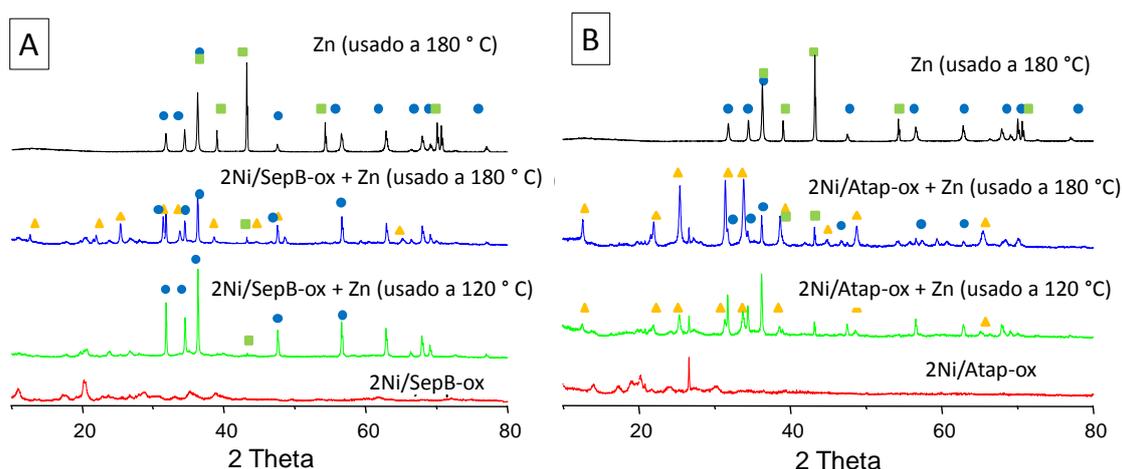


Figura 4.10. Patrones de DRX de 2Ni/SepB-ox (A) y 2Ni/Atap-ox (B): frescos, después de ser usados en reacción a 120 °C con Zn y después de ser usados a 180 °C con Zn. Por comparación el patrón DRX de Zn usado a 180 °C ha sido incluido. Símbolos: (■) Zn^0 , (●) ZnO, (▲) Zn_2SiO_4 .

Resultados y discusión

El patrón de DRX de la muestra de solo Zn usada a 180 °C muestra que alrededor del 40 % del Zn se oxida a ZnO. Esta oxidación tiene lugar en menor medida que cuando el zinc está junto con catalizadores Ni/SepB-ox o Ni/Atap-ox (Tabla 4.4). Parece que la presencia de los catalizadores de níquel acelera inicialmente la oxidación del Zn a ZnO y luego, especialmente a altas temperaturas, reacciona con una parte del soporte.

Tabla 4.4. Intensidad relativa de los picos más intensos del DRX de Zn, ZnO y Zn₂SiO₄ en muestras usadas en reacción.

Muestra del experimento	Temperatura de reacción (°C)	ZnO/Zn	Zn ₂ SiO ₄ /Zn
Zn	180	0.71	-
2Ni/SepB-ox + Zn	120	98	0
2Ni/SepB-ox + Zn	180	8.9	4.0
2Ni/Atap-ox + Zn	120	5.2	2.2
2Ni/Atap-ox + Zn	180	1.5	3.5

Un estudio de microscopía de la muestra de Zn + 2Ni/SepB-ox usada a 120 °C muestra fibras de sepiolita con pequeñas partículas de níquel junto con grandes partículas de ZnO (Figura 4.11). Como ya se indicó anteriormente, la longitud de las fibras de sepiolita varía de 50 a 100 nm a 4 µm, mientras que su ancho varía de 5 a 20 nm. Esta misma tendencia se mantiene tras su uso en estas condiciones. Por otra parte, las partículas de ZnO son bastante heterogéneas en tamaño y forma, aunque predominan las rectangulares con una longitud típica de 200 a 300 nm y un ancho de 80 a 150 nm. En el estudio de microscopía inicial, se observó que el níquel de los catalizadores soportados frescos estaba presente como níquel metálico. En la Figura 4.11C podemos observar una imagen de HRTEM, donde una partícula que contiene níquel se encuentra depositada sobre una fibra de sepiolita. La parte más clara de la partícula corresponde al óxido de níquel ($d_{hkl} = 0.21$ y 0.24 nm, asignados a NiO 200 y NiO 111, respectivamente) mientras que la parte más oscura corresponde al níquel metálico ($d_{hkl} = 0.20$ y 0.18 nm asignados a Ni 111 y Ni 200, respectivamente). Luego, después de la reacción, no solo se oxida Zn, sino que también una parte del níquel metálico se transforma en NiO. Debe mencionarse que el tamaño de las partículas de Ni/NiO en el catalizador usado fue similar al del catalizador fresco y, en general, no se aprecia aglomeración de las partículas. Sin embargo, aunque la mayoría de las partículas (>95 %) eran menores de 6 nm, también se observó un pequeño porcentaje de partículas grandes (>15 nm) en la muestra usada.

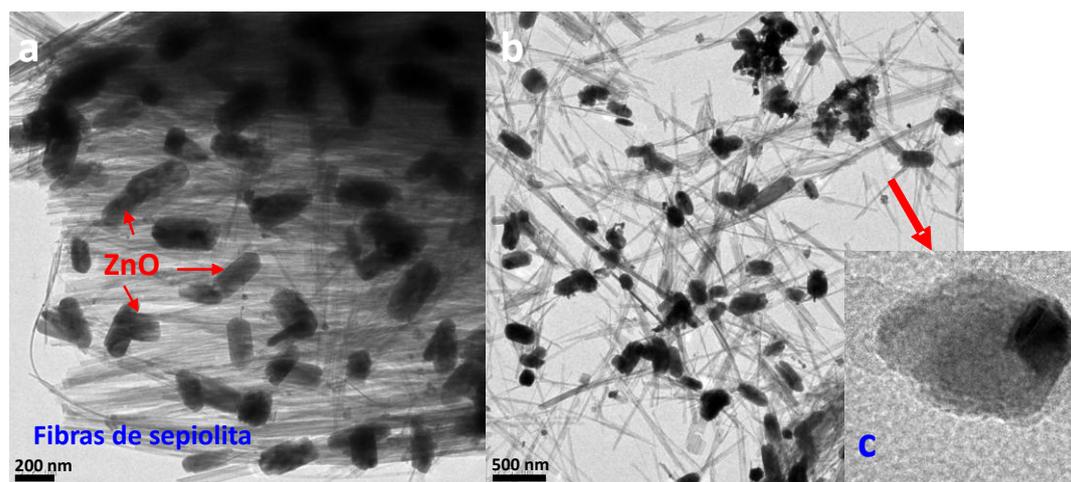


Figura 4.11. Imágenes de TEM (a, b) y HRTEM (c) de 2Ni/SepB-ox con Zn usado en reacción a 120 °C.

La reacción usando 2Ni/Atap y añadiendo Zn fue seleccionada para estudiar la influencia del tiempo de reacción en el rendimiento de GVL. Se realizaron dos pruebas catalíticas más durante 1 y 6 h a 120 °C (Figura 4.12). Después de 1 h de reacción, el rendimiento a GVL fue del 53.6 % y después de 2 h el rendimiento a GVL había aumentado hasta el 82.7 %. Sin embargo, para tiempos de reacción más largos (6 h), el rendimiento a GVL (84.3 %) se mantuvo casi igual al de 2 h. Este escaso aumento puede ser debido a que a las 2 h la mayor parte del Zn ya está transformado en ZnO (Figura 4.12B) y luego de 2 a 6 h apenas queda hidrógeno disponible para seguir reaccionando. Para corroborar esto, la Figura 4.12B muestra los patrones de DRX de 2Ni/Atap con Zn después de 1, 2 y 6 h de reacción a 120 °C. Se puede observar que cuando aumenta el tiempo de reacción el Zn metálico se transforma en ZnO y Zn_2SiO_4 . Luego, después de 1 h hay una gran cantidad de Zn disponible mientras que después de 2 h ha disminuido drásticamente. Finalmente, después de 6h no hay nada de Zn metálico.

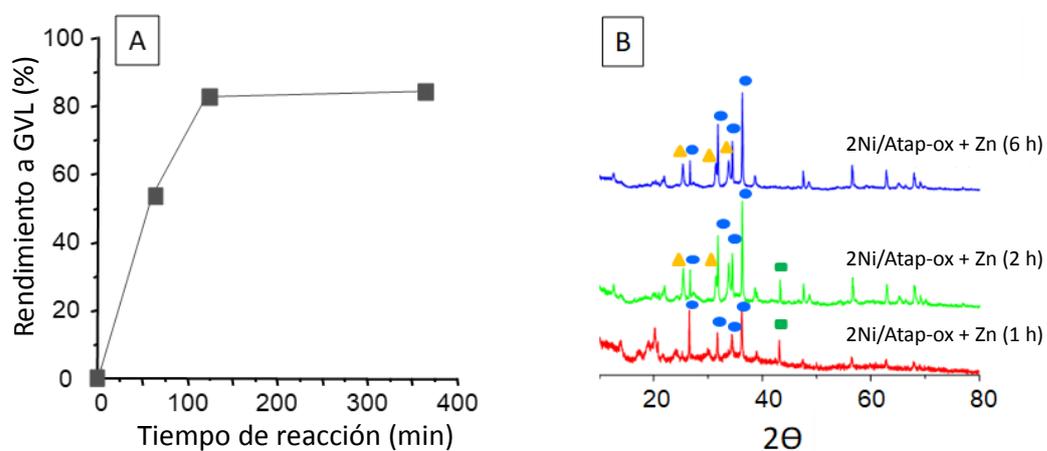


Figura 4.12. Efecto del tiempo de reacción en el rendimiento a GVL (■) usando 2Ni/Atap-ox + Zn a 120 °C (A) con sus correspondientes patrones de DRX tras ser usados en reacción (B). Símbolos: (■) Zn^0 , (●) ZnO, (▲) Zn_2SiO_4 .

Resultados y discusión

Finalmente, se estudió la reciclabilidad de 2Ni/Atap. Después de su uso en condiciones estándar a 120 °C, la mezcla de Ni/Atap + Zn se recogió y se secó. Luego se realizó otro experimento catalítico, con una reducción previa, a 120 °C en condiciones estándar. Antes del segundo ensayo existía Zn aún no oxidado, durante la reacción más Zn metálico obtenido de la reducción del ZnO de la muestra utilizada en el primer ensayo. Como una parte de la mezcla utilizada no pudo ser recogida, se asumió que la pérdida de Ni/Atap y Zn era proporcional. Luego, en el experimento de reutilización se observó una caída moderada en la productividad GVL por masa de catalizador de 2.92 mol GVL/(kg_{catalizador}·h) en el catalizador fresco a 2,29 mol GVL/(kg_{catalizador}·h) en el catalizador reutilizado. Esta caída de la productividad podría estar relacionada con: (i) la formación de silicato de Zn después del uso que podría modificar tanto la naturaleza de los centros catalíticos como la cantidad de hidrógeno disponible por la oxidación de Zn y (ii) a la lixiviación de los centros activos de níquel. De hecho, se puede observar por microscopía que el catalizador usado tiene menor densidad de nanopartículas de níquel que el catalizador fresco. Una tercera prueba dio lugar a una caída moderada en la productividad (2.22 mol GVL/(kg_{catalizador}·h)).

Debemos indicar que una prueba de reciclabilidad similar a 120 °C pero sin reducción previa condujo a una caída drástica de la productividad de GVL (de 2.92 mol GVL/(kg_{catalizador}·h) en el catalizador fresco a 0.42 mol GVL/(kg_{catalizador}·h) en el catalizador reutilizado) probablemente debido a la baja disponibilidad de hidrógeno en el medio de reacción y quizás a la falta de capacidad de activación del níquel oxidado.

Uno de los aspectos positivos de este sistema catalítico es la baja pérdida de actividad catalítica tras su uso si existe una reducción previa. Sin embargo, existe una falta de estabilidad estructural ya que durante la reacción catalítica los soportes reaccionan con Zn formando una nueva fase (silicatos de Zn). Resaltar que a pesar de esta falta de estabilidad estructural, no se ha observado un deterioro drástico del rendimiento catalítico.

La presencia de ambos metales (Ni y Zn) es fundamental para llevar a cabo esta reacción de manera satisfactoria porque el Ni es capaz de transformar LA en GVL en presencia de hidrógeno y el Zn es capaz de producir hidrógeno cuando reacciona con el agua. En realidad, tanto los centros de níquel como los de Zn pueden desempeñar ambas funciones: (i) producir hidrógeno a partir de agua y (ii) ser catalíticamente activos en la deshidratación/hidrogenación de LA a GVL. Sin embargo, atendiendo a los resultados catalíticos obtenidos, el papel principal de los centros de Zn es el suministro de hidrógeno a partir de su reacción con el agua, mientras

que el papel principal de los centros de níquel es catalítico (hidrogenación/deshidratación) (Figura 4.13).

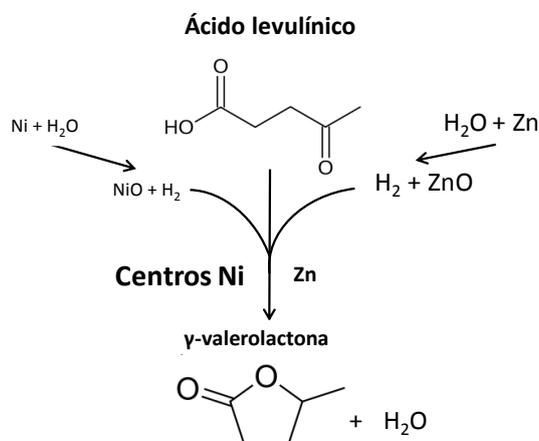


Figura 4.13. Reacción de hidrogenación del LA para formar GVL usando la reacción de Zn con agua para producir H_2 y usando un catalizador de Ni soportado sobre sepiolita.

Finalizando el presente apartado con un breve resumen, cabe destacar que la transformación de LA en GVL puede ser llevada a cabo con catalizadores basados en Ni y usando materiales económicos obtenidos de cantera (atapulguita, sepiolita) como soporte en condiciones de reacción estándar similares a las encontradas en la bibliografía (a temperaturas superiores a $120\text{ }^\circ\text{C}$). Usar Zn para la producción de hidrógeno a partir de agua y poder llevar a cabo el proceso de hidrogenación de LA resultó bastante adecuado para alcanzar elevados rendimientos a GVL.

4.1.2. Producción de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico a bajas temperaturas.

En el apartado anterior se llevaron a cabo experimentos a temperaturas de reacción habituales ($120\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$). Sin embargo, usando H_2 a presión se ha descrito en la literatura que catalizadores de rutenio pueden transformar LA a GVL a temperaturas por debajo de los $60\text{ }^\circ\text{C}$. Así, se decidió estudiar una serie de catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita a temperatura de reacción baja, empleando el mismo método seguido en el apartado previo (adicionando Zn en medio acuoso).

Se sintetizaron diferentes catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita con diferentes cantidades de Ni (Tabla 4.5). Además con la cantidad de Ni optimizada, se realizaron diferentes

Resultados y discusión

catalizadores soportados sobre sepiolita pero mediante diferentes métodos de síntesis. Estos catalizadores se usaron para llevar a cabo la transformación de LA en GVL a una temperatura de reacción de 30 °C.

Tabla 4.5. Resumen de los catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita y sintetizados.

Nomenclatura	Método de síntesis	Soporte	% Ni
1Ni/Sep-ox	Impregnación con etanol y ácido oxálico	Sepiolita	1
2Ni/Sep-ox	Impregnación con etanol y ácido oxálico	Sepiolita	2
5Ni/Sep-ox	Impregnación con etanol y ácido oxálico	Sepiolita	5
10Ni/Sep-ox	Impregnación con etanol y ácido oxálico	Sepiolita	10
100Ni-ox	Impregnación con etanol y ácido oxálico	-	100
2Ni/Sep-a	Tratamiento con APTES	Sepiolita	2
2Ni/Sep-p	Precipitación con Na ₂ CO ₃	Sepiolita	2
2Ni/Sep-u	Deposición por descomposición de urea	Sepiolita	2
2Ni/Sep-i	Impregnación simple con agua	Sepiolita	2

a) Caracterización de catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita.

La sepiolita ($Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$) fue seleccionada como soporte para este estudio. La principal ventaja del uso de este material es su alta disponibilidad, un bajo coste y relativa alta área superficial, la cual permite una buena dispersión de metales en su superficie. Las características composicionales y estructurales del soporte utilizado fueron obtenidas mediante análisis de DRX, TGA, Si-NMR, SEM y EDS por Alonso-Dominguez et al. [Alonso-Dominguez et al., 2018]. En este trabajo se confirmó que el soporte empleado (sepiolita) presenta una estructura ortorrómbica con parámetros de celda $a=13.40$ $b=26.964$ y $c=5.2626$ Å sin presentar ninguna fase secundaria ni impurezas. Este soporte presenta un área superficial de 250 m²/g que tras el proceso de reducción disminuyó hasta 242 m²/g.

Diferentes cantidades de Ni (1, 2, 5 y 10 % en masa) fueron añadidas a la sepiolita, usada como soporte, por impregnación húmeda usando etanol y ácido oxálico (catalizadores denominados Ni/Sep-ox). Además, se sintetizaron catalizadores de Ni al 2 % en masa soportados sobre sepiolita sintetizados mediante diferentes métodos de preparación:

-Precipitación (2Ni/Sep-p).

-Método APTES (2Ni/Sep-a).

-Deposición de urea (2Ni/Sep-u).

Resultados y discusión

-Impregnación simple con etanol (2Ni/Sep-i).

Los catalizadores y el soporte fueron caracterizados mediante varias técnicas.

Primero se realizaron análisis en los que se determinaron las isotermas de adsorción de N₂. Pudo observarse que el soporte y todos los catalizadores presentaban isotermas de tipo IV típicos de materiales mesoporosos (Figura 4.14).

No se observaron diferencias apreciables en las formas de las isotermas del soporte y de los catalizadores de níquel soportados. Con respecto a la distribución de poros de los catalizadores de Ni soportados (Figura 4.14C) se observó un máximo en torno a 3.9 nm en todas las muestras de Ni/sepiolita, lo que sugiere que el níquel no ha bloqueado (o al menos no en elevada proporción) los poros de la sepiolita. La adición de níquel dio lugar a una ligera caída en el área superficial de los catalizadores en comparación con el soporte puro. La superficie del soporte es de 242 m²/g mientras que la de los catalizadores de níquel soportado se encuentra entre 202 y 218 m²/g. Sorprendentemente, esta caída es menor en los catalizadores con mayor carga de níquel (5-10% en peso). Esta tendencia debe ser debida a la formación de nanopartículas de níquel que son más abundantes en los catalizadores con mayor concentración. Probablemente, las pequeñas nanopartículas de níquel presentan una gran superficie externa que contribuye al área superficial total de la muestra. Finalmente, el catalizador de Ni puro (no soportado sobre sepiolita) presenta un área superficial baja de solo 7 m²/g.

Tabla 4.6. Características físico-químicas de los catalizadores de Ni/Sepiolita sintetizados mediante diferentes métodos de preparación.

Catalizador	Método de preparación	Ni % (masa)	Ni % (determinado)	S _{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)	Dp (Å)
Sepiolita	Soporte	0	0	242	0.392	39
1Ni/sep-ox	Ácido oxálico en etanol	1	-	202	n.d	n.d
2Ni/sep-ox	Ácido oxálico en etanol	2	2	202	0.447	39
5Ni/sep-ox	Ácido oxálico en etanol	5	-	210	n.d	38
10Ni/sep-ox	Ácido oxálico en etanol	10	-	218	0.480	39
100Ni	-	100	100	7	-	-
2Ni/sep-i	Impregnación simple	2	-	204	0,447	39
2Ni/sep-p	Precipitación	2	1.3	180	0.370	39
2Ni/sep-a	Método APTEs	2	1.4	171	0.322	38
2Ni/sep-u	Deposición de urea	2	2.1	200	0.473	39

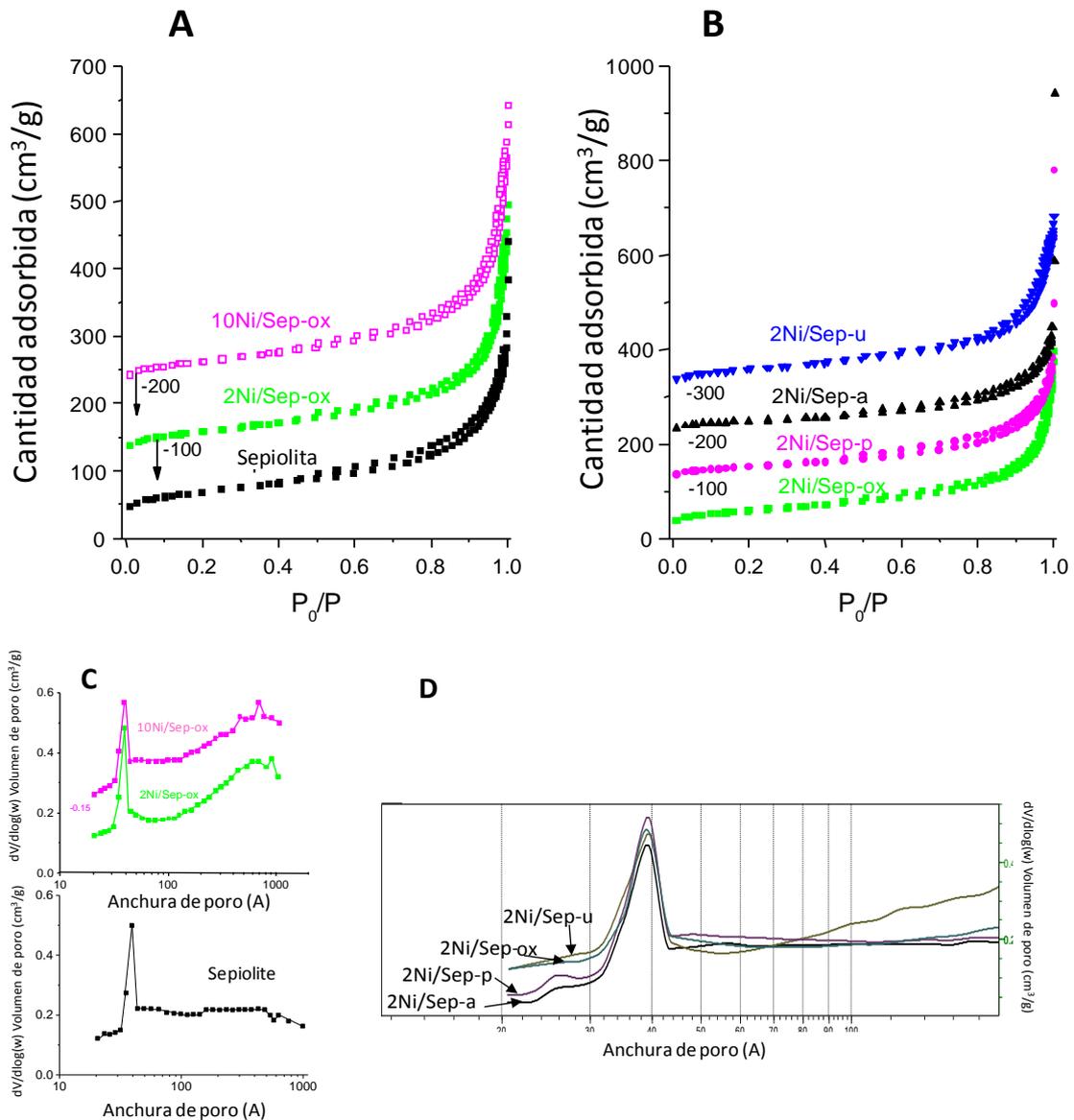


Figura 4.14. Patrones de las isothermas para sepiolita y catalizadores de Ni/Sepiolita (A), catalizadores con un 2 % en masa de Ni preparados mediante diferentes métodos de síntesis (B), distribuciones de tamaño de poro (C, D).

En la Figura 4.15 se muestran los patrones de DRX de los catalizadores basados en Ni y sus precursores de NiO antes y después de la etapa de reducción. Como se puede observar en la Figura 4.15A, los precursores de NiO/Sepiolita presentaban los picos de difracción típicos de la sepiolita. Indicar que, el tratamiento térmico no modificó la estructura de la sepiolita inicial y solo se observó la pérdida de agua correspondiente al agua zeolítica.

En todos los catalizadores preparados por impregnación usando ácido oxálico en la síntesis, se pueden observar picos anchos de NiO cúbico (NiO, JCPDS: 47-1049), lo que sugiere un tamaño

Resultados y discusión

pequeño para los cristales de NiO. La intensidad de estos picos de NiO aumenta cuando aumenta la carga de níquel. En la Figura 4.15B, los difractogramas de los catalizadores reducidos finales muestran que no hay fase aparente de níquel presente en los catalizadores con un contenido de Ni del 5% en peso o inferior, mostrando patrones muy similares al soporte. Esto sugiere que el níquel está presente en estos catalizadores en forma de partículas muy pequeñas. Solo en el catalizador con 10 % en peso de níquel se presentó un pico ancho y de baja intensidad en torno a 44° correspondiente a níquel metálico (Ni, JCPDS: 01-1260). No se observó NiO oxidado en los catalizadores finales. El patrón DRX del soporte no mostró diferencias con respecto a la sepiolita pura, lo que significa que no se produce una modificación importante de la estructura cristalina del soporte de sepiolita en las muestras de Ni/sepiolita después del paso de reducción.

En cuanto a los patrones de DRX de los catalizadores de Ni sintetizados mediante métodos de preparación distintos al de impregnación con ácido oxálico (2Ni/Sep-ox) se puede concluir que tanto antes (Figura 4.15C) como después (Figura 4.15D) de ser reducidos, solo se observa el patrón DRX típico de la sepiolita. Además, los métodos de síntesis y la reducción térmica tampoco afectaron a la estructura de la sepiolita ya que no se detectaron cambios importantes entre el patrón de DRX de los catalizadores y el de la sepiolita pura. Además se observó un pico de baja intensidad de NiO en el precursor 2NiO/Sep-ox pero no en las otras muestras. No se detectaron picos de níquel metálico ni de óxido de níquel en los catalizadores finales. Esto sugiere que las nanopartículas de Ni tenían un tamaño muy pequeño y se encontraban bien dispersas sobre el soporte.

Resultados y discusión

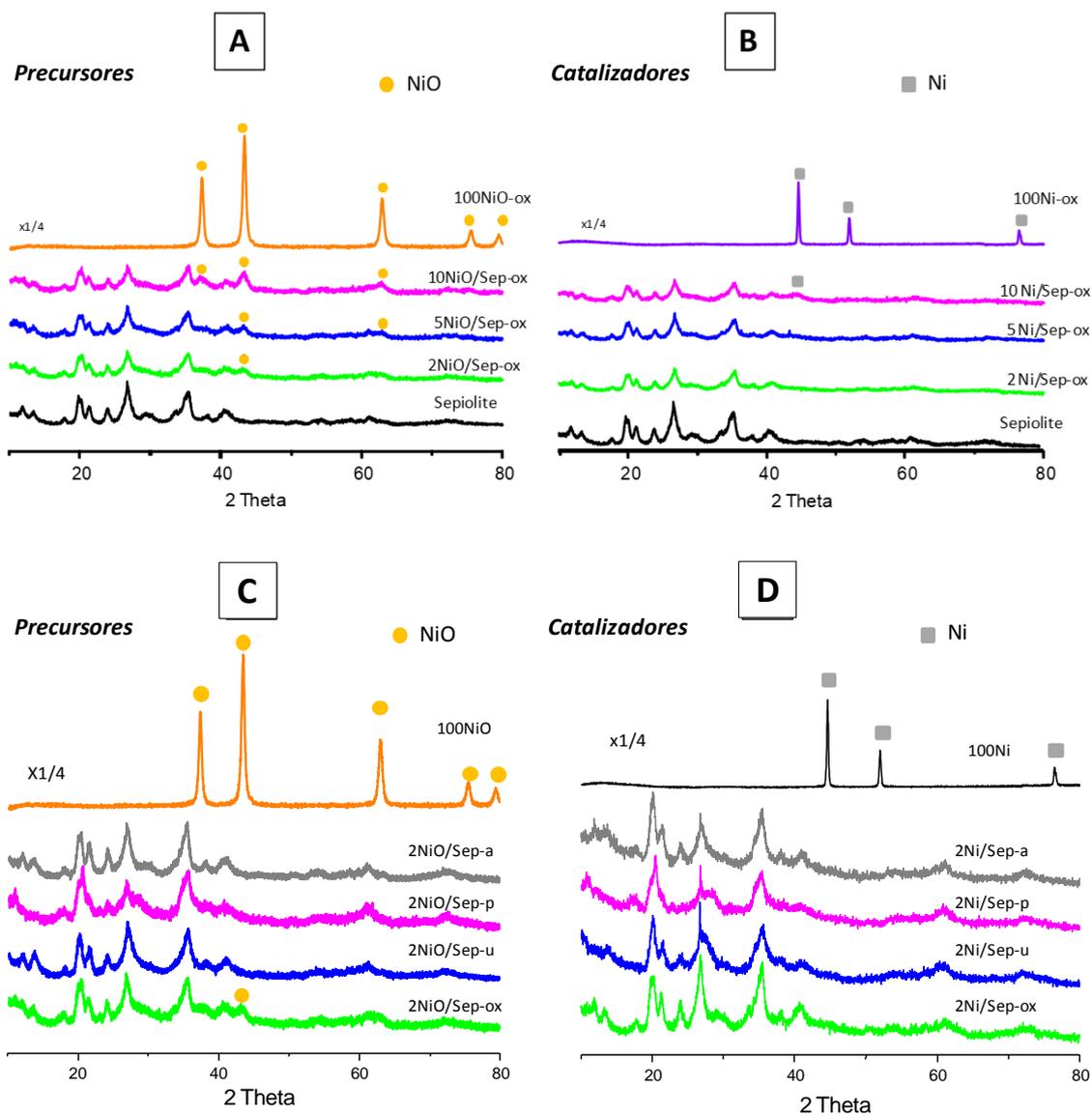


Figura 4.15. Patrones de DRX de los precursores NiO/Sepiolita (A) y de los catalizadores finales reducidos de Ni/Sepiolita (B) preparados por el método de impregnación usando etanol y ácido oxálico y de los catalizadores de 2NiO/Sepiolita (C) y de los catalizadores finales reducidos de 2Ni/Sepiolita (D) preparados mediante diferentes métodos de síntesis.

Por otra parte, se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para localizar, observar y medir el tamaño de las partículas de níquel sobre el soporte. En la Figura 4.16 se muestran las imágenes de HRTEM de los catalizadores de Ni con un 2, 5 y 10 % en masa de Ni preparados por impregnación con ácido oxálico.

En estas muestras se observaron grandes fibras de sepiolita de tamaño variable. La longitud de estas fibras variaba de 50 nm a varias μm , mientras que el diámetro lo hacía en el intervalo de 8 a 20 nm. El níquel se detectó en todos los casos como níquel metálico, aunque se observaron algunas diferencias entre estos catalizadores. Las imágenes TEM evidenciaron la cristalinidad

Resultados y discusión

de las nanopartículas de Ni, como lo indican los contrastes periódicos observados de 0.20 nm en las imágenes, que se asignaron a distancias interplanares de Ni cúbico (111) (ver el recuadro de la Figura 4.16). Por lo tanto, estas nanopartículas estaban bien estabilizadas como Ni metálico, ya que no se oxidan fácilmente bajo la exposición al aire, una vez soportados sobre la sepiolita. En general, al usar ácido oxálico en el método de preparación, las nanopartículas de Ni obtenidas tenían un tamaño de partícula pequeño.

El catalizador con un 2 % en masa de Ni (2Ni/Sep-ox) presentó zonas del soporte con baja concentración de partículas de Ni y otras zonas con alta concentración. Esta falta de uniformidad podría deberse al método de preparación seguido, ya que los métodos de impregnación húmeda a menudo producen distribuciones heterogéneas de nanopartículas. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las nanopartículas de Ni estaban en todos los casos sobre el soporte directamente o en algunos casos aislados formando un par de capas, probablemente debido a su naturaleza magnética.

Como se muestra en la Figura 4.18, la distribución del tamaño de las partículas para el caso de los catalizadores de Ni/Sepiolita fue bastante homogénea, presentando un tamaño promedio pequeño, próximo a 3 nm, siendo el 80 % de las partículas menores de 4 nm. También se observaron algunas aglomeraciones de partículas de Ni libres (“bulk”) sin interactuar con el soporte, lo que dio lugar a agregados de 5 a 6 nm. En el catalizador con un 5 % en masa de Ni (5Ni/Sep-ox), se observó una mayor cantidad de nanopartículas de Ni en la superficie del soporte. Además, también se observaron más aglomeraciones de nanopartículas de Ni. Finalmente, se observó una mayor densidad de nanopartículas en el catalizador de Ni con un 10 % en masa, produciéndose un mayor grado de aglomeración aunque también se observaron algunas nanopartículas aisladas soportadas sobre sepiolita. Globalmente, se puede concluir que a mayor contenido de Ni mayor es la proporción de agregados de partículas de Ni sin interactuar con el soporte.

Resultados y discusión

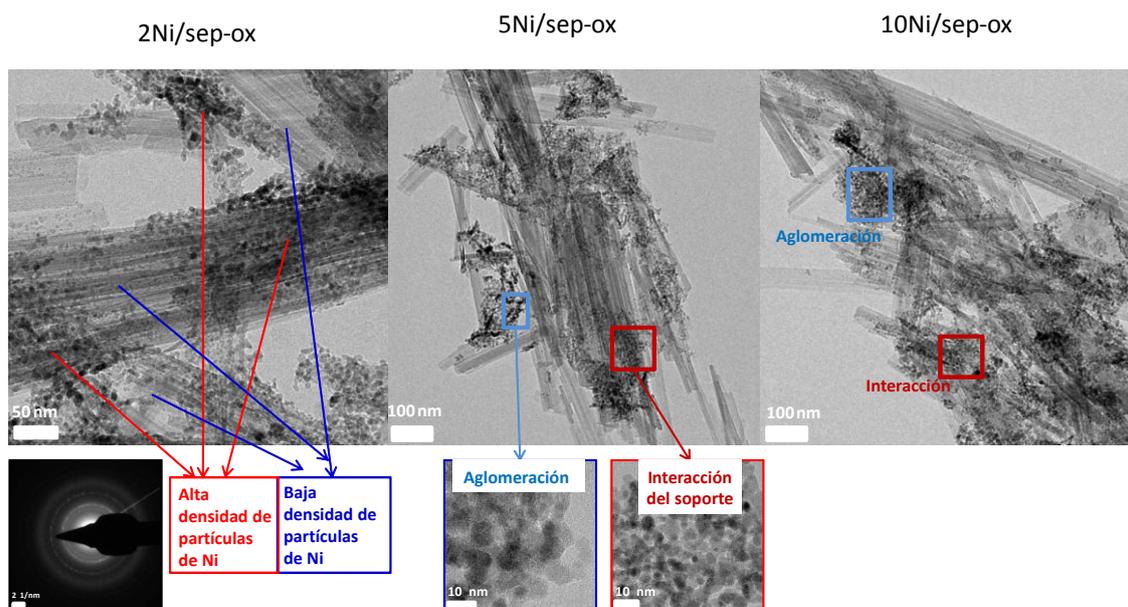


Figura 4.16. Imágenes realizadas por TEM de catalizadores de Ni/Sepiolita preparados bajo el método de impregnación con etanol y ácido oxálico.

Por otra parte, los catalizadores del 2 % de Ni soportados sobre sepiolita y sintetizados mediante diferentes métodos de preparación también fueron analizados por HRTEM para determinar la naturaleza de las fases del níquel presente en los catalizadores así como para medir el tamaño de las nanopartículas de Ni. La Figura 4.17 muestra imágenes realizadas con HRTEM de estos catalizadores y en la Figura 4.18B-C se observa la distribución del tamaño de partícula. Se pudieron observar en todos los casos las fibras de sepiolita y en el caso del catalizador 2Ni/Sep-a se observó que una parte de las fibras de sepiolita (aproximadamente un 30 %) se habían roto, dando lugar a la formación de una estructura de tipo algodonosa (Figura 4.17D derecha).

El objetivo de usar diferentes métodos de preparación fue formar partículas de níquel muy pequeñas altamente dispersadas sobre el soporte de sepiolita. En todos los casos se detectaron nanopartículas de Ni metálico, indicado por los contrastes periódicos observados de 0.20 nm en las imágenes TEM, que se asignaron a (111) distancias interplanares de Ni cúbico (ver recuadro de la Figura 4.17B). Cabe destacar que se detectó respuesta ferromagnética ya que los catalizadores podían moverse al acercarse a un imán permanente.

Los catalizadores preparados por impregnación presentaron partículas de Ni esféricas con tamaños principalmente entre 2 y 4 nm, aunque se detectaron partículas mayores de 8 nm. Sin embargo, en el catalizador preparado por precipitación la mayoría de las nanopartículas de Ni (alrededor del 66 %) eran menores de 2 nm. Además, se detectó una menor concentración de

Resultados y discusión

Ni en esta muestra debido al proceso de filtración que se lleva a cabo en este método de síntesis, en el cual puede perderse parte de este Ni metálico. Esto puede comprobarse con los resultados de análisis químico (por ICP) que indica que la cantidad de Ni más baja (1.3 %) se obtenía en la muestra sintetizada por precipitación mientras que en la muestra preparada por impregnación se obtenía la teórica y añadida (2.0 %). En el caso de la muestra preparada en presencia de urea, 2Ni/Sep-u, se ha observado un porcentaje apreciable de nanopartículas de mayor tamaño (hasta 6 nm), pero predominan las de tamaño medio de 2 nm. Finalmente, en el catalizador preparado por el método APTES, 2Ni/Sep-a, se observaron diferentes tendencias dependiendo de la matriz. Este catalizador presenta tanto fibras de sepiolita como una estructura algodonosa más agregada. Así, sobre las fibras de sepiolita se detectó una gran proporción de partículas de Ni de pequeño tamaño mientras que en la zona con forma algodonosa se observaron aglomeraciones más grandes de partículas de níquel.

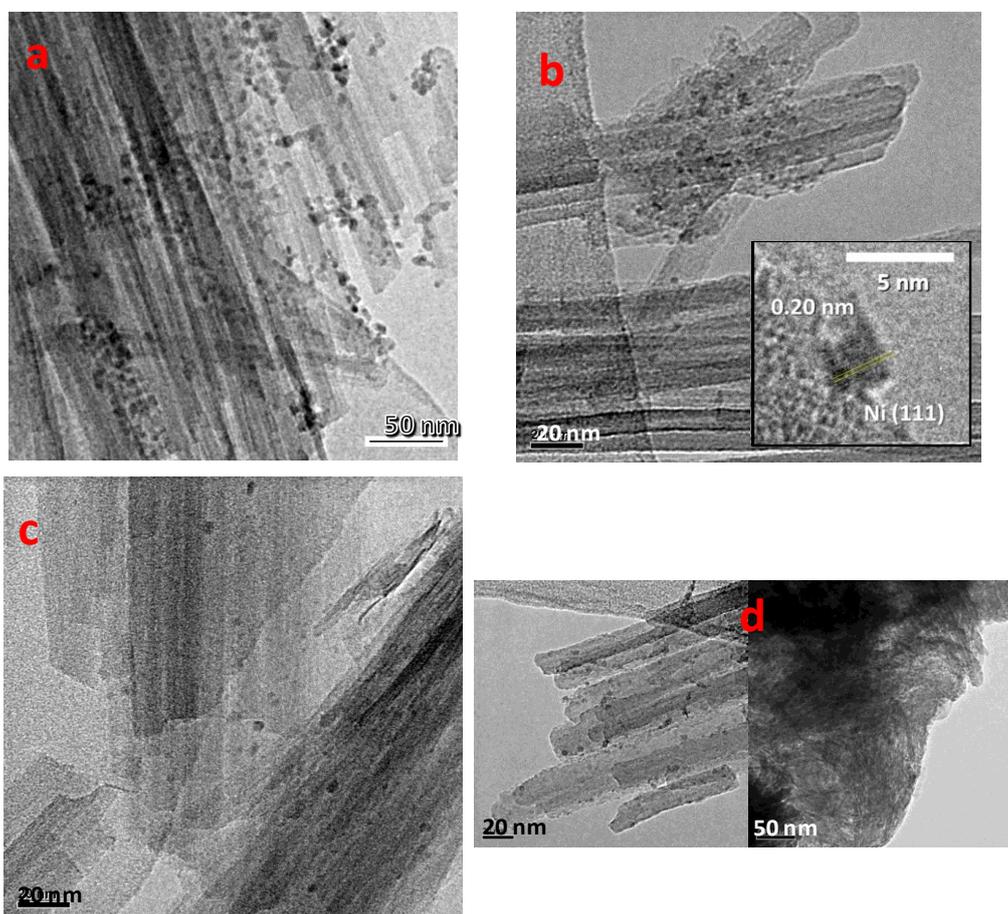


Figura 4.17. Imágenes representativas HRTEM a) 2Ni/sep-ox, b) 2Ni/sep-p, c) 2Ni/sep-u y d) 2Ni/sep-a.

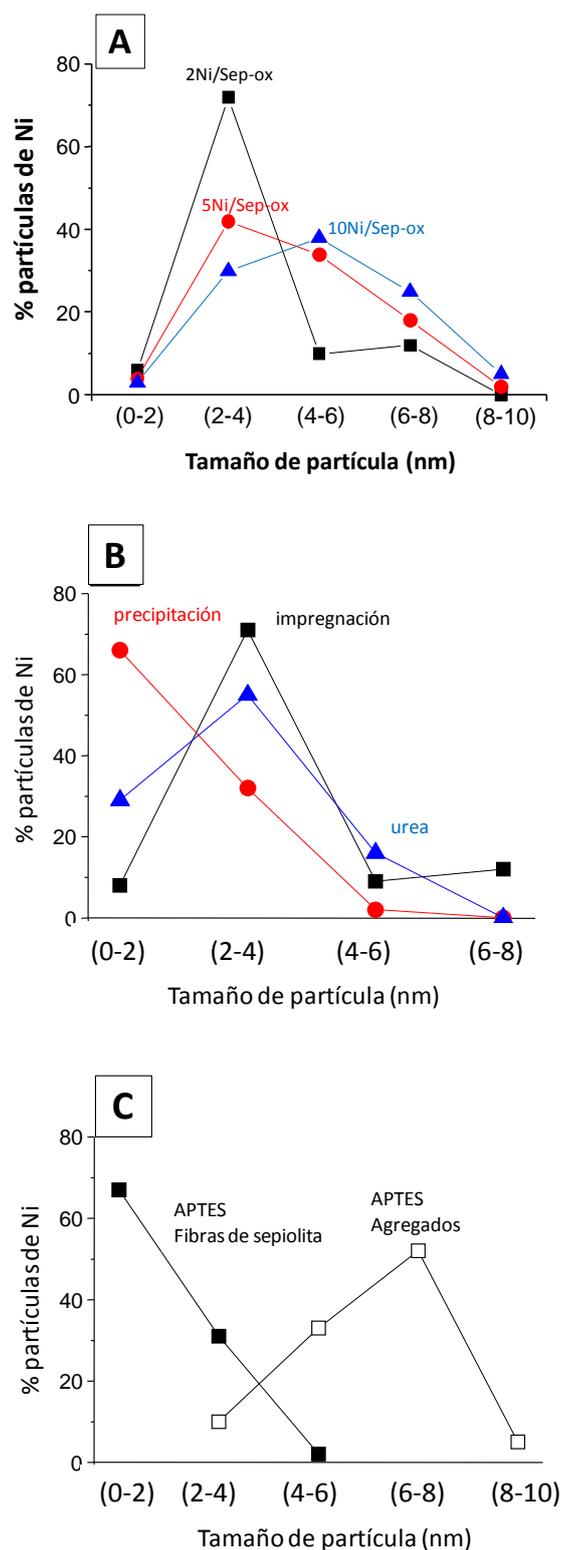


Figura 4.18. Histograma que muestra la distribución del tamaño de partícula de Ni de los catalizadores Ni/Sepiolita preparados mediante el método de impregnación con etanol y ácido oxálico (A), precipitación y deposición de urea (B) y por el método de APTES (C). Símbolos en A: (■) 2Ni/sep-ox, (●) 5Ni/sep-ox, (▲) 10Ni/sep-ox. Símbolos en B: (■) 2Ni/sep-ox, (●) 2Ni/sep-p, (▲) 2Ni/sep-u. Símbolos en C: (■) fibras de sepiolita en método APTES y (□) agregados.

b) Resultados catalíticos.

Los catalizadores previamente descritos se probaron en la reacción de transferencia de LA a una temperatura de 30 °C. Así, inicialmente se probaron los diferentes catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita con diferentes cantidades de Ni (1, 2, 5 y 100 %), un catalizador de Ni sintetizado con oxálico sin la adición de soporte, la sepiolita pura y un catalizador 2Ni/Sep-i sintetizado por impregnación simple con etanol. También se probaron en reacción los catalizadores con un 2 % en masa de Ni sintetizados sobre sepiolita utilizando diferentes métodos de preparación. Como condiciones estándares para hacer una evaluación de la aptitud catalítica de estos catalizadores se realizaron ensayos de 2 horas a 30 °C [1.24 mmol de LA en 3.5 mL de agua, 175.6 mg de catalizador y 171.6 mg de Zn] usando para ello un matraz de 3 bocas (Figura 4.19).

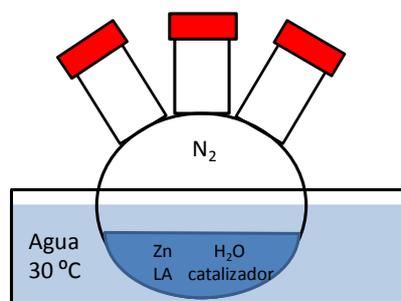


Figura 4.19. Matraz usado como reactor para llevar a cabo la reacción a 30 °C.

Primero, se realizaron unos estudios catalíticos previos donde se probaron en reacción los catalizadores de Ni/Sepiolita sin la adición de Zn para observar si se producía conversión del LA a GVL. Se observó la producción de GVL a partir de LA aunque con una conversión muy baja. Además se comprobó mediante el análisis de GC la producción de hidrógeno en una concentración despreciable. Posteriormente, se probó el catalizador de níquel metálico puro (“Bulk”) (comercial) en las mismas condiciones experimentales. De nuevo, la transformación del ácido levulínico fue marginal, siendo despreciable la formación de valerolactona. Además, el análisis de gas no mostró ninguna formación de hidrógeno cuando se usaba solamente el catalizador de Ni puro.

En el siguiente paso, Zn y níquel metálico puro se incorporaron simultáneamente al medio de reacción. Curiosamente, se observó cierta conversión de GVL, siendo superior a la teóricamente obtenida de la suma de los experimentos con Zn y Ni, por separado (Tabla 4.7). Por lo tanto, se podría suponer que este sistema de reacción podría producir GVL a partir de LA empleando bajas temperaturas de reacción. En la Tabla 4.7 se muestran los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores.

Resultados y discusión

Sin embargo, sería necesaria la optimización del catalizador ya que el número de centros de Ni disponibles en los catalizadores máxicos era bastante limitado. En consecuencia, las nanopartículas de Ni se dispersaron sobre sepiolita, usando el método de impregnación con etanol y ácido oxálico.

Se probaron ensayos catalíticos añadiendo Zn y el catalizador Ni/Sep-ox para transformar LA en GVL. Se detectó una transformación de LA a GVL bastante notable (por encima del 15 %) y una selectividad superior al 96 % en todos los casos. Se realizaron análisis GC-MS y se detectó principalmente GVL como producto de reacción y se identificaron también trazas de otros compuestos como ácido pentanoico, y de algunos intermediarios de reacción como la angelicalactona. En la segunda parte de la Tabla 4.7 se puede observar la influencia del contenido de Ni en el rendimiento a GVL así como la productividad por centro de Ni. Curiosamente, el rendimiento máximo se logró con contenidos de Ni entre 2 y 5 % en masa, mientras que la productividad más alta por centro de Ni se logró con aquellos catalizadores con la carga de Ni más baja (1 y 2 % en peso de Ni). Vale la pena comentar que la actividad catalítica estuvo claramente relacionada con el efecto sinérgico entre los catalizadores soportados en Ni y el sistema redox Zn-agua, ya que la suma de los rendimientos de GVL obtenidos en los experimentos de control individuales con Zn y Ni/sepiolita apenas alcanzó el 2 %. Además, una reacción de control que utilizó el soporte de sepiolita con Zn mostró un rendimiento de GVL comparable al de la reacción de control de Zn, lo que demuestra el papel inerte de la sepiolita en la reacción. Sorprendentemente, el uso de Zn y Ni/sepiolita condujo a conversiones superiores al 25 % para cargas de Ni del 2 y el 5 % en peso. Estos excelentes resultados pueden vincularse a la presencia de una reacción de tipo cascada donde, primero tiene lugar la generación in situ de H_2 por el sistema redox Zn-agua y en segundo lugar, la hidrogenación/deshidratación catalítica de LA a GVL tiene lugar sobre los centros de Ni metálico. Se demostró que el uso de ácido oxálico en el procedimiento de preparación es beneficioso para la producción de GVL, ya que el catalizador preparado en ausencia de ácido oxálico 2Ni/sep-i obtuvo un rendimiento de GVL aproximadamente 1/3 del obtenido por el catalizador análogo preparado con ácido oxálico (Tabla 4.7).

Por otra parte, se estudió la influencia de la temperatura de reacción, realizando ensayos catalíticos a 40 y 50 °C, usando la combinación del catalizador 2Ni/Sep-ox y la adición de Zn. Un aumento de la temperatura implica una reacción más rápida entre Zn y agua y, también, para la transformación de LA a GVL. Entonces, la cantidad de hidrógeno disponible en el medio puede variar en cada experimento y el efecto de la temperatura en la reacción general podría ser incierto. Sin embargo, la tendencia observada es un aumento en la formación de GVL con la

Resultados y discusión

temperatura de reacción, como era de esperar. Cuando se realiza la reacción a 30 °C el rendimiento de GVL fue de 26.9 %, a 40 °C del 34.7 % y a 50 °C del 40.5 %.

Tabla 4.7. Resultados catalíticos conversión de LA a GVL a bajas temperaturas

Catalizador	Conversión de LA (%)	Rendimiento a GVL (%) ^b	Productividad a GVL ^c	Productividad a GVL por centro de Ni ^d
Zn	2.1	1.98	0.07	-
Ni	< 1	< 1	< 0.05	< 1
Zn + Ni	3.5	3.5	0.12	0.12
Sep	0	0	0	-
2Ni/sep-ox	< 1	< 1	< 0.05	< 1
Zn + Sep	2.1	2.1	0.08	-
Zn + 1Ni/sep-ox	17.5	17	0.59	60
Zn + 2Ni/sep-ox	26.9	26.1	0.91	46
Zn + 5Ni/sep-ox	26.1	25.3	0.88	17.9
Zn + 10Ni/sep-ox	18.2	17.8	0.62	6.3
Zn + 100Ni-ox	7	6.5	0.23	0.23

^a Condiciones de reacción: 2 h, 30 °C usando 1.24 mmol de LA en 3.5 mL de agua, 175.6 mg de catalizador o sepiolita y 171.6 mg de Zn.

^b Rendimiento a GVL. La selectividad a GVL excedía en todos los casos el 95 %.

^c Como mmolGVL/(kg_{cat} h).

^d Como mmolGVL/(kg_{Ni} h).

Tal como se ha comentado anteriormente, una vez seleccionada la cantidad del 2 % en masa de Ni, se sintetizaron diferentes catalizadores de Ni/Sepiolita mediante diferentes métodos de preparación: impregnación simple con etanol (2Ni/sep-i), precipitación con Na₂CO₃ (2Ni/Sep-p), por deposición de urea (2Ni/Sep-u) y método con APTES (2Ni/Sep-a) para comparar la actividad catalítica con el catalizador 2Ni/Sep-ox. Los resultados catalíticos obtenidos indican que los mejores rendimientos a GVL se consiguieron con el catalizador sintetizado por el método de precipitación mientras que el peor rendimiento lo consiguió el catalizador con urea: 2Ni/sep-p > 2Ni/sep-ox > 2Ni/sep-a > 2Ni/sep-u < 2Ni/sep-i (Tabla 4.8). Es de destacar la alta productividad obtenida por el catalizador preparado por un método de precipitación teniendo en cuenta que la carga de níquel es algo inferior al contenido nominal. La productividad por contenido de Ni sigue el siguiente orden: 2Ni/sep-p > 2Ni/sep-a > 2Ni/sep-ox > 2Ni/sep-u < 2Ni/sep.

Por otra parte, se decidió utilizar catalizadores con otros soportes desarrollados [2 % de Ni soportados sobre atapulguita (2Ni/Atap-ox) y sepiolita tratada (2Ni/SepB-ox)]. El mayor

Resultados y discusión

rendimiento a GVL se obtuvo con 2Ni/SepB-ox (33.3 %) mientras que cuando se usó 2Ni/Atap-ox hubo un menor rendimiento a GVL (14 %).

Tabla 4.8. Resultados catalíticos de catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita y sintetizados mediante diferentes métodos de preparación^a

Catalizador	Conversión de LA (%)	Rendimiento a GVL (%) ^b	Productividad a GVL ^c	Productividad a GVL por centro de Ni ^d
Zn + 2Ni/sep-i	10	9.6	0.33	16.9
Zn + 2Ni/sep-ox	26.9	26.1	0.91	46
Zn + 2Ni/sep-p	30.9	30.3	1.06	81.5
Zn + 2Ni/sep-a	25.3	24.8	0.87	62
Zn + 2Ni/sep-u	19.2	18.8	0.66	31.4
Zn + 2Ni/SepB-ox	33.3	32.9	1.16	58.3
Zn + 2Ni/Atap-ox	14	13.8	0.49	24.4

^a Condiciones de reacción: de 2 h, 30 °C usando 1.24 mmol de LA en 3.5 mL de agua, 175.6 mg de catalizador y 171.6 mg de Zn.

^b Rendimiento a GVL. La selectividad a GVL excedía en todos los casos el 95 %.

^c Como molGVL/(kg_{cat} h).

^d Como molGVL/(kg_{Ni} h).

Por lo tanto, podemos concluir a partir de un análisis microestructural detallado que los parámetros clave que gobiernan el rendimiento catalítico de la hidrogenación de LA parecen ser el tamaño de las nanopartículas de Ni y su dispersión, prefiriéndose aquellas pequeñas nanopartículas de Ni finamente dispersas en toda la superficie externa de las fibras de sepiolita.

Para confirmar los resultados obtenidos por GV, se llevaron a cabo nuevos análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-MS). De esta manera se puede también identificar los productos obtenidos en la reacción de hidrogenación de LA. En la Figura 4.20 aparecen identificados el reactivo (LA) y el principal producto de reacción (GVL). En la Figura 4.21 aparece una ampliación del cromatograma para determinar cuáles eran los principales subproductos de reacción. Se detectaron como subproductos mayoritarios los siguientes compuestos: 5-metil-2(3H)-furanona, 2-butanona, 3-metil-2ciclopenten-1-ona y ácido pentanoico.

Resultados y discusión

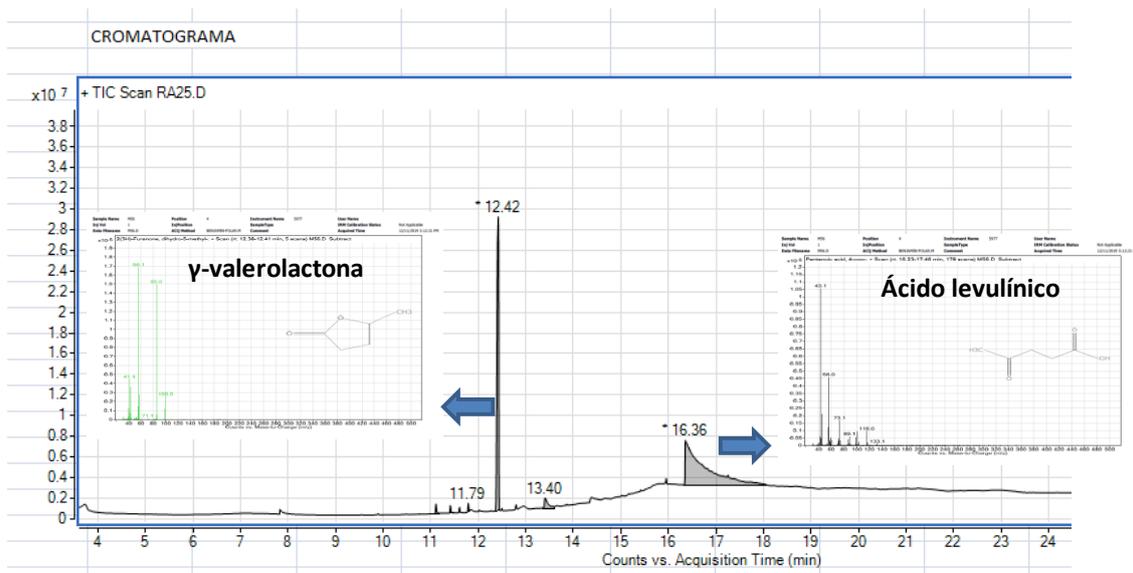


Figura 4.20. GC-MS de un análisis representativo mostrando el sustrato (LA) y el principal producto de reacción (GVL).

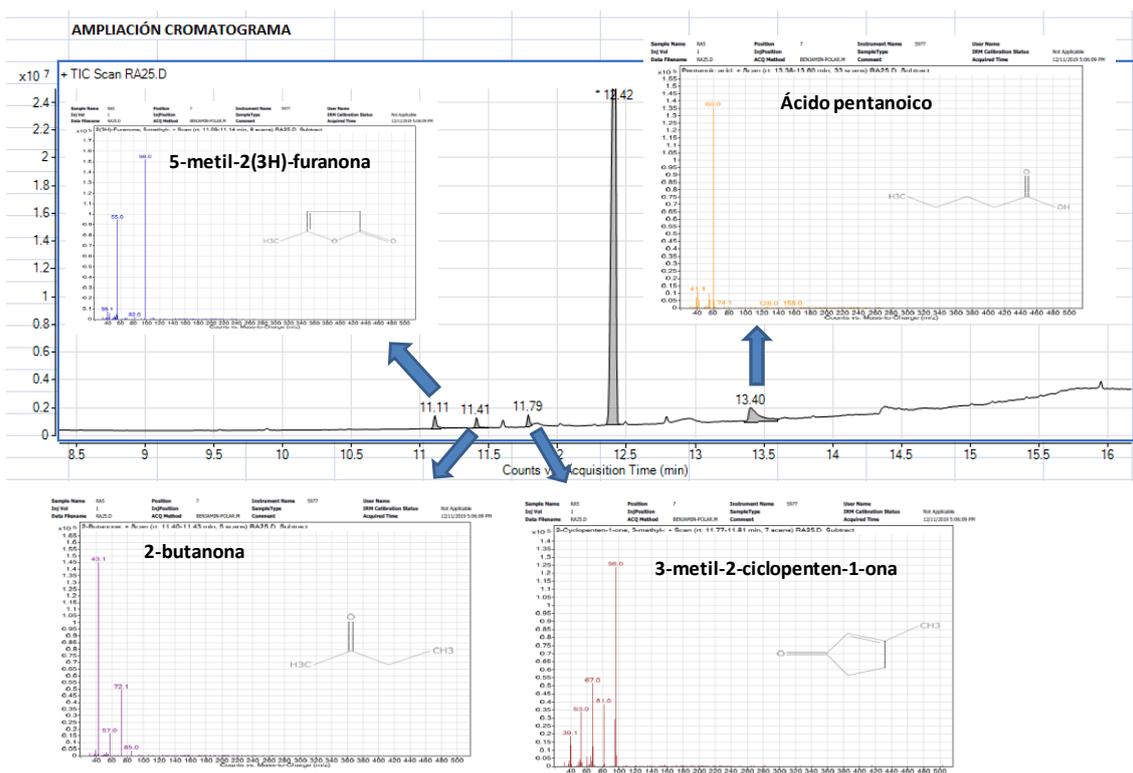


Figura 4.21. GC-MS del análisis representativo entre los minutos 8,5 y 16 minutos para identificar los principales subproductos de reacción.

c) *Discusión.*

En este apartado se ha comprobado que se puede producir GVL a partir de LA en condiciones muy suaves (temperatura cercana a la temperatura ambiente (30 °C), presión atmosférica y usando agua como disolvente) utilizando Zn como generador “in situ” de hidrógeno a partir de agua mediante catalizadores de Ni soportados. Esta combinación supuso una razonable conversión de LA y una excelente selectividad a GVL.

La estabilidad del catalizador es otro parámetro importante que debe estudiarse. Así, se realizaron experimentos para poner a prueba la reutilización del catalizador sintetizado por impregnación con ácido oxálico (2Ni/Sep-ox) debido a su facilidad de síntesis y Zn como generador de H₂ (Figura 4.22).

Tras una reacción estándar, el catalizador de Ni y el Zn se recogieron tras lavar con agua desionizada, filtrar y secar a 120 °C. Desafortunadamente, no se pudo recuperar todo el sólido ya que una parte se quedó en el papel de filtro y en las paredes del reactor, por lo que se produjo una pérdida de peso de aproximadamente un 20 %. Suponiendo que la pérdida de peso es igual para Zn y el catalizador de Ni. De esta forma, después de 3 usos y una reducción previa, la productividad de GVL observada disminuyó solo aproximadamente un 20 % respecto a la productividad obtenida con el material fresco.

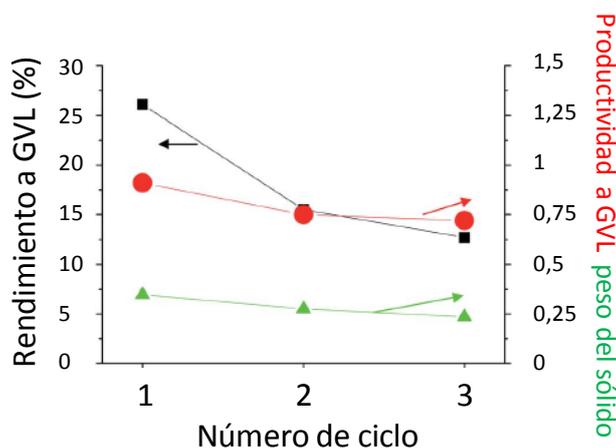


Figura 4.22. Ensayos de estabilidad del 2Ni/Sep-ox y Zn a 30 °C. Símbolos: Productividad a GVL en molGVL/kg_{cat}/h (■), rendimiento a GVL (●), peso del sólido usado en la reacción (2Ni/Sep-ox + Zn) en g (▲). Condiciones de reacción: 30 °C; 2 h; 3.5 mL de agua y 1.24 mmol de LA.

Para estudiar el papel del Zn en todo el proceso, se realizaron varios experimentos con el catalizador de Ni y añadiendo diferentes cantidades de Zn, variando desde 130 a 285 mg (Figura 4.23). En estos estudios, se apreció que el rendimiento catalítico se mantuvo

Resultados y discusión

independientemente de la cantidad en exceso de Zn fresco empleado, probando que la cantidad de hidrógeno liberado no era el parámetro limitante de la velocidad de reacción en la hidrogenación de LA.

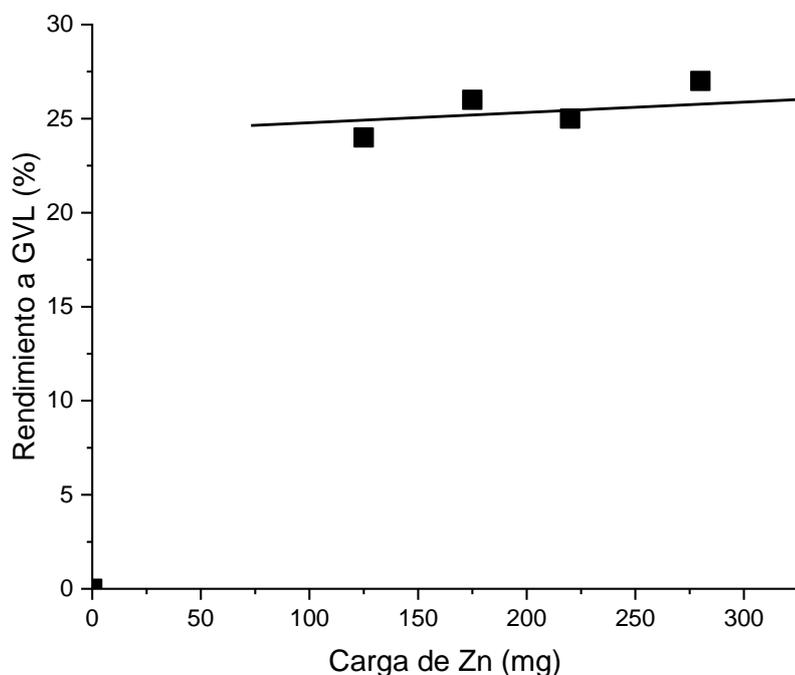


Figura 4.23. Efecto de la cantidad de Zn añadida en el rendimiento a GVL. Condiciones de reacción: 30 °C; 2 h; 3.5 mL de agua y 1.24 mmol de LA y cantidades de Zn entre 0 y 285 mg.

Por otra parte, se llevó a cabo una cuantificación del hidrógeno producido y liberado en un experimento estándar con el catalizador 2Ni/Sep-ox y Zn. Para ello, se extrajo una muestra del espacio de cabeza del matraz usado para llevar a cabo la reacción y la muestra gaseosa fue analizada. Si todo el Zn añadido a la reacción era oxidado a ZnO se producían 2.63×10^3 mol de H_2 . Realizando los cálculos de la cantidad de hidrógeno requerido para la total transformación de LA en GVL, la cantidad de hidrógeno liberado a la fase gas (la cual fue analizada mediante CG y) y la cantidad de hidrógeno en la fase líquida (cuantificada mediante la ley de Henry), de determinó que alrededor de un 16 % del Zn tenía que ser oxidado en ZnO para transformar todo el LA añadido a la reacción.

En la Figura 4.24 podemos ver las imágenes TEM de las mezclas 2Ni/sep-ox + Zn después de ser usados. Se encontraron fibras largas de sepiolita con pequeñas partículas de níquel junto con partículas grandes de Zn/ZnO de tamaño variable (típicamente de 50 a 100 nm de ancho y de

Resultados y discusión

100 a 500 nm de largo). Los análisis de difracción de electrones mostraron que el Zn estaba presente tanto como Zn metálico como ZnO oxidado, en sus respectivas estructuras cristalinas hexagonales. Los resultados de SAED (Tabla 4.9) no han podido cuantificar con precisión el contenido en Zn y ZnO, pero observamos algunas áreas ricas en Zn y otras ricas en ZnO. Por lo tanto, estos datos corroboraron la oxidación parcial de Zn a ZnO durante nuestro experimento en condiciones estándar.

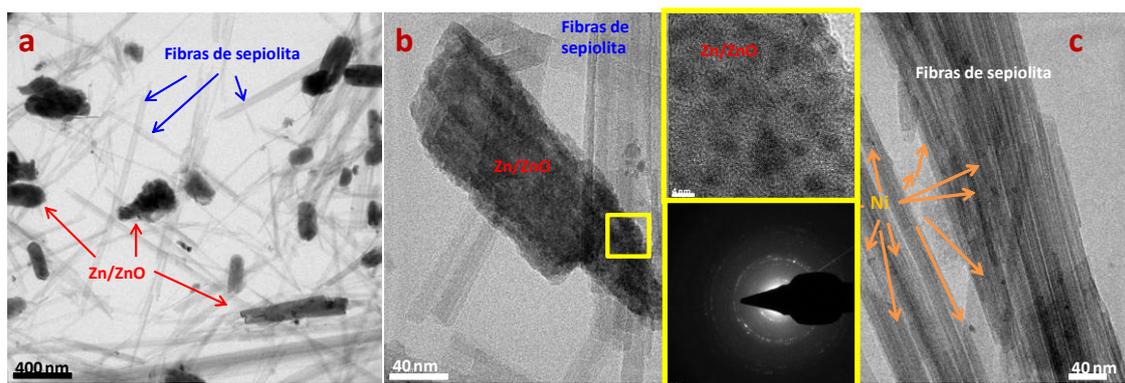


Figura 4.24. Imágenes de TEM DE 2Ni/Sep-ox + Zn después de ser usados a diferentes magnificaciones. Vista general (a) imagen enfocada en una partícula rica en Zn (b) y una imagen enfocada en las fibras de sepiolita (c). El patrón SAED de (b) incluido.

Tabla 4.9. Resumen de las medidas d (hkl) de catalizador 2Ni/Sep-ox y Zn usados en reacción en comparación con datos citados en la base de datos JCPDS: las filas corresponden al Zn hexagonal y al ZnO hexagonal.

d (hkl) (Å)	Posible estructura	
2.8	ZnO 100	
2.6	ZnO 002	
2.47	ZnO 101	
2.39		Zn 002
2.14		
1.87	ZnO 102	Zn 101
1.71		
1.64	ZnO 110	Zn 102
1.2	ZnO 202	

La separación del catalizador 2Ni/Sep-ox y del Zn después de la reacción podría llevarse a cabo debido a las diferentes propiedades físicas y magnéticas de ellos pero sería más fácil si estos

Resultados y discusión

no estuvieran juntos durante el proceso. Por ello, se realizaron una serie de ensayos utilizando dos reactores conectados donde se producía en uno la reacción redox Zn-agua y en otra la hidrogenación del LA. Además estos ensayos harían ver la importancia de la generación in situ de hidrógeno para la hidrogenación del LA. Para llevar a cabo este experimento se introdujeron partículas de Zn en una solución acuosa bajo agitación en un primer matraz, mientras que en otro matraz se introdujo una solución acuosa con LA y con el catalizador 2Ni/Sep-ox (Figura 4.25). Se observó con este sistema que se podía producir GVL aunque con un rendimiento muy bajo (del 3.3 %), mientras que si ambas reacciones se producían en el mismo matraz el rendimiento aumentaba muy considerablemente (hasta un 26.1 %). Probablemente, el hidrógeno a presión atmosférica en la fase gaseosa generado en uno de los matraces interconectados solo permitió que una pequeña cantidad de hidrógeno se disolviera en la mezcla de agua y LA y el catalizador de 2Ni/Sep-ox impidiendo así la hidrogenación de LA en GVL.

La velocidad de reacción relativa entre el hidrógeno generado in situ y la capacidad del catalizador de Ni para la hidrogenación del ácido levulínico debe controlarse para optimizar el sistema combinado. Zn solo puede ejercer ambas funcionalidades, aunque un alto exceso no conduce a una mejora significativa en la formación de GVL (Figura 4.23). Por otro lado, la carga de níquel en el catalizador parece ser de suma importancia para alcanzar una alta producción de GVL y se requieren bajas cargas de níquel. Los catalizadores con baja carga de Ni presentan pequeñas nanopartículas de Ni mientras que con alta carga de Ni el tamaño de las nanopartículas es mayor y, en algunos casos, estas partículas no están en contacto con el soporte. En el catalizador con 2 % en peso de Ni, el menor tamaño de las nanopartículas en comparación con el catalizador con 5 % en peso da lugar a una mayor cantidad de centros activos disponibles normalizados por carga de Ni. Sin embargo, sólo este factor no puede justificar la mayor actividad normalizada por carga de Ni observada. Además, cabe indicar que el catalizador de Ni sin soportar sobre sepiolita presenta una muy baja actividad por contenido de Ni. Por lo tanto, el contenido óptimo de Ni se encuentra entre el 1 y el 2% en peso y esto se debe no solo a la mayor cantidad de centros activos de níquel disponibles (por cantidad de Ni en el catalizador), sino también a la mayor reactividad de las nanopartículas en contacto cercano con la sepiolita.

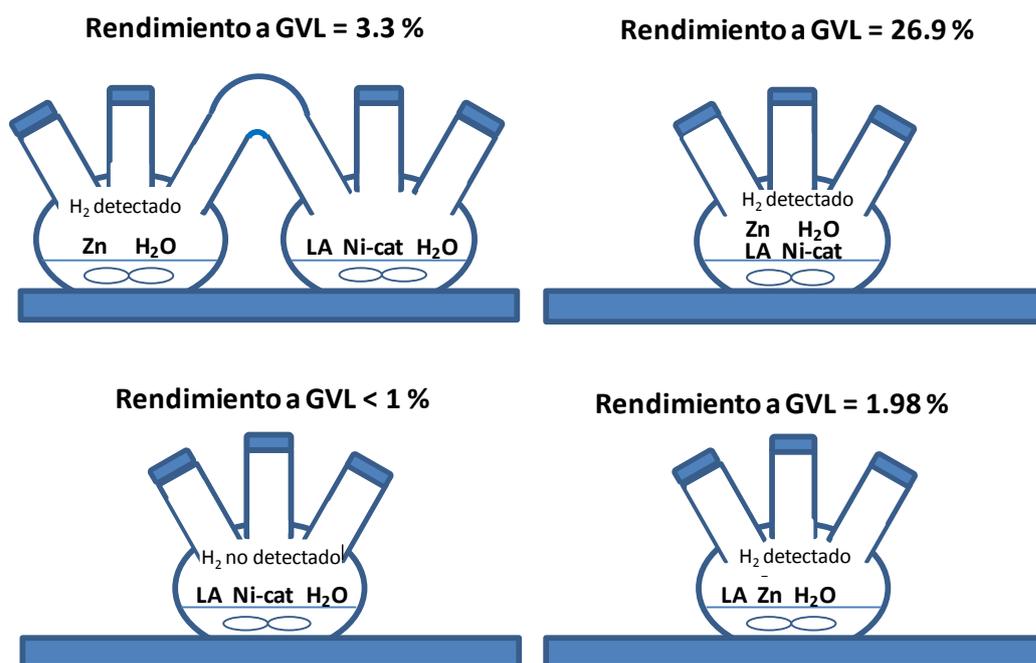


Figura 4.25. Esquema de los diferentes experimentos realizados con el catalizador de 2Ni/Sep-ox para comprobar el efecto de la producción de hidrógeno in situ para la hidrogenación del LA.

También se estudió la influencia del tiempo de reacción en el rendimiento a GVL empleando el catalizador 2Ni/Sep-ox. Así, se realizaron ensayos a tiempos de reacción diferentes (1, 2 y 12 horas). Los resultados pueden observarse en la Tabla 4.10, donde se puede apreciar un aumento en el rendimiento a GVL cuando aumenta el tiempo de reacción. El mayor rendimiento a GVL se obtuvo cuando se realizó el ensayo catalítico de 12 horas. En este caso, el rendimiento a GVL aumentó hasta un 43.2 %.

Por otra parte, se llevó a cabo el estudio de la posibilidad de que pueda ocurrir el fenómeno de lixiviación o "leaching" del Ni (desprendimiento o separación de las partículas de Ni del soporte) durante la reacción. Para llevar a cabo estos ensayos, tras realizar un experimento estándar donde se usaba 2Ni/Sep-ox + Zn (con un rendimiento a GVL del 26.1 %), los sólidos fueron recuperados por filtración y entonces el líquido fue recogido. Este líquido, junto con Zn fresco, fue dejado por dos horas en agitación a 30 °C. El análisis de este experimento resultó en un rendimiento a GVL del 28.7 %. Este resultado encaja con el ligero aumento esperado en el rendimiento a GVL debido a la adición de Zn fresco. Por lo tanto, se puede concluir que o bien no hay lixiviación de níquel o bien el níquel disuelto no produce GVL.

Resultados y discusión

Tabla 4.10. Influencia del tiempo de reacción en el rendimiento de 2Ni/sep-ox.

Tiempo (h)	Rendimiento a GVL (%) ^b	Productividad a GVL ^c	Productividad a GVL por centro de Ni ^d
1	15.5	1.08	54.6
2	26.9	0.91	46.0
12	43.2	0.26	13.1

^a Condiciones de reacción: 3.5 mL de agua, 1.24 mmol de LA, 175.6 mg de catalizador, 171.6 mg de Zn, temperatura de reacción 30 °C.

^b Rendimiento a GVL. La selectividad a GVL excedía el 95 % en todos los casos.

^c Como mmolGVL/(kg_{cat} h).

^d Como mmolGVL/(kg_{Ni} h).

Por último, cabe destacar de este apartado que se ha llevado a cabo con éxito la producción de GVL a partir de LA a temperaturas de reacción de 30 °C con unos rendimientos aceptables (del 30 %) tras solo 2 horas de reacción utilizando el sistema de producción de hidrógeno a partir de Zn y H₂O y usando catalizadores basados en Ni sintetizados de forma sencilla y soportados sobre materiales económicos.

4.2. Producción de γ -valerolactona a partir de alquil levulinatos.

Una vez tratada la transformación catalítica de LA en GVL se quiso estudiar la obtención de GVL a partir de ésteres de ácido levulínico, en concreto a partir de metil levulinato (ML) y etil levulinato (EL). Para ello, se emplearon los catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita sintetizados por diferentes métodos (Tabla 4.11) con un 2 % teórico en masa de Ni. Además, se probaron diferentes tipos de fuentes de hidrógeno para llevar a cabo su transformación a GVL:

-Uso de hidrógeno molecular a presión.

-Uso de 2-propanol como disolvente y fuente de hidrógeno.

-Uso de Zn y agua para la producción “in situ” de H_2 .

Por último, se sintetizaron catalizadores de Ru soportados sobre sepiolita y alúmina con el mismo contenido metálico que los catalizadores de Ni para realizar una comparación de su comportamiento catalítico.

Tabla 4.11. Catalizadores utilizados en la conversión de alquil levulinatos en GVL.

Nomenclatura	Método de síntesis	Soporte	% Ni
2Ni/Sep-ox	Impregnación con etanol y ácido oxálico	Sepiolita	2
2Ni/Sep-a	Tratamiento con APTES	Sepiolita	2
2Ni/Sep-p	Precipitación con Na_2CO_3	Sepiolita	2
2Ni/Sep-u	Deposición por descomposición de urea	Sepiolita	2

a) Resultados catalíticos.

La producción catalítica de γ -valerolactona a partir de ácido levulínico (LA), metil levulinato (ML) o etil levulinato (EL) se estudió a 180 °C en un autoclave utilizando catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita y sintetizados mediante diferentes métodos de preparación.

Inicialmente, los catalizadores de Ni/sepiolita se probaron utilizando 2-propanol como medio de reacción y como donador de hidrógeno. En este caso la producción de GVL es escasa cuando se usa LA como sustrato independientemente del catalizador de Ni que se emplee, siendo el producto de reacción predominante el isopropil levulinato (IPL). Sin embargo, si se utilizan ML o EL como sustratos, la formación de GVL fue notable. Tanto en los experimentos con ML como en los de EL, el catalizador preparado por precipitación obtuvo la mayor

Resultados y discusión

producción de GVL. Entre los diferentes catalizadores basados en Ni se observó la siguiente secuencia en cuanto al rendimiento a GVL: 2Ni/sep-p > 2Ni/sep-ox > 2Ni/sep-a > 2Ni/sep-u. Si se compara la formación de GVL a partir de ML o EL, se obtuvo el mayor rendimiento a partir EL para todos los catalizadores utilizados. La Figura 4.26 muestra el posible mecanismo de transformación catalítica de ML o EL en γ -valerolactona utilizando 2-propanol como disolvente de reacción y como donador de hidrógeno.

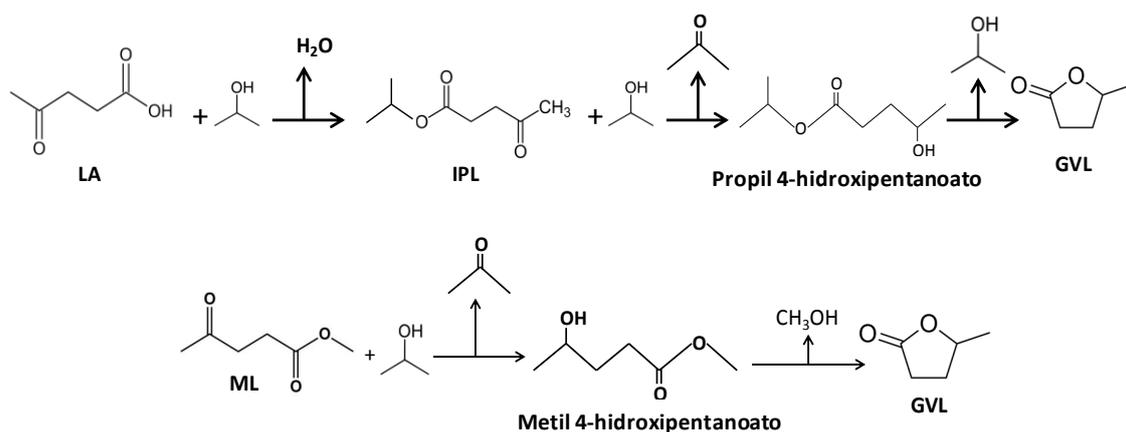


Figura 4.26. Esquema de la transformación de LA y ML en GVL usando 2-propanol como disolvente y como donador de hidrógeno. *En el caso del esquema de la transformación de EL en GVL, es análogo al del caso del ML pero liberando etanol en lugar de metanol y produciendo etil 4-hidroxi-pentanoato como compuesto intermedio.

El mecanismo para la formación de GVL a partir de EL o ML es muy similar e implica una reacción en dos etapas. En primer lugar, la formación del alquilhidroxipentanoato (AHP) y, en segundo lugar, la ciclación y pérdida de metanol o etanol para producir GVL. Cabe destacar que los rendimientos obtenidos con EL son notablemente superiores ya que se obtiene un rendimiento a GVL del 90.3 % tras 2 h a 180 °C con el 2Ni/sep-p mientras que sólo se obtiene un 33.5 % de GL cuando se usa ML. Como la conversión y detección del hidroxipentanoato son mayores a partir del éster etílico, el primer paso (Figura 4.26) debe ser más rápido a partir de EL que de ML, mientras que el segundo paso parece ser la etapa determinante de la velocidad en ambos casos. Debemos indicar que, después de 4 h en reacción, la selectividad al compuesto intermedio AHP disminuye drásticamente, aumentando simultáneamente la selectividad a GVL, en comparación con el experimento de 2 h. En general, después de 4 h de reacción, la conversión de EL superó el 99 % con un rendimiento a GVL del 97 % (Tabla 4.12).

Resultados y discusión

Tabla 4.12. Conversión de ácido levulínico (LA), metil levulinato (ML) o etil levulinato (EL) en γ -valerolactone (GVL) usando 2-propanol como medio de reacción y como donador de hidrógeno con catalizadores de Ni/Sepiolita a 180 °C.^a

Catalizador	Transformación de ácido levulínico			
	Conversión de LA (%)	Rendimiento a GVL (%)	Selectividad	
			GVL (%)	IPL (%) ^b
2Ni/Sep-ox	18.0	0.3	1.7	96.8
2Ni/Sep-p	25.2	0.5	2.0	97.3
2Ni/Sep-a	14.2	0.2	1.4	98.0
2Ni/Sep-u	10.2	0.2	2.0	97.2

Catalizador	Transformación de metil levulinato			
	Conversión de ML (%)	Rendimiento a GVL (%)	Selectividad	
			GVL (%)	LA (%)
2Ni/Sep-ox	28.5	25.7	90.0	10.3
2Ni/Sep-p	36.6	33.5	91.6	8.0
2Ni/Sep-a	21.2	18.5	87.2	12.4
2Ni/Sep-u	16.7	13.8	82.8	16.1

Catalizador	Transformación de etil levulinato			
	Conversión de EL (%)	Rendimiento a GVL (%)	Selectividad	
			GVL (%)	LA (%)
2Ni/Sep-ox	77.7	74.0	95.2	3.2
2Ni/Sep-p	93.0(99.8) ^c	90.3(97.3) ^c	97.1(97.5) ^c	1.2(0.5) ^c
2Ni/Sep-a	67.6	64.0	94.7	4.4
2Ni/Sep-u	45.4	42.6	93.9	5.7

^a Condiciones de reacción: 2-propanol (3.5 mL), LA, ML o EL (1.24 mmol), catalizador (175 mg), temperatura de reacción (180 °C) y tiempo de reacción (2 h); ^b IPL: isopropil levulinato; ^c Entre paréntesis, mismas condiciones de reacción pero a un tiempo de reacción de 4 horas.

Resultados y discusión

Los resultados de la caracterización indican que el níquel estaba presente en todos los catalizadores como níquel metálico, pero el método de preparación influye mucho en el tamaño de partícula. Así, el catalizador más activo preparado por precipitación presentó el tamaño medio de partícula de Ni más bajo, con aproximadamente un 66 % de las partículas menores de 2 nm. En los catalizadores preparados por impregnación (2Ni/sep-ox) o con urea (2Ni/sep-u), más del 70 % de las partículas son menores de 4 nm con una proporción moderada de partículas mayores de 4 nm. Con respecto a la muestra de 2Ni/sep-a se observaron dos morfologías diferentes para el soporte (Figura 4.17D): una mayoría de fibras de sepiolita con partículas pequeñas de Ni (alrededor de 2 nm) en su superficie y una minoría de estructura más agregada con partículas grandes de Ni (más de 6 nm). Por lo tanto, se puede observar una correlación inversa entre el tamaño de partícula de Ni y la actividad catalítica (Figura 4.27). El efecto del tamaño de partícula de Ni es muy importante porque el catalizador más activo es el que tiene el menor contenido de Ni, por lo que las diferencias en la reactividad por contenido de níquel activo son aún mayores.

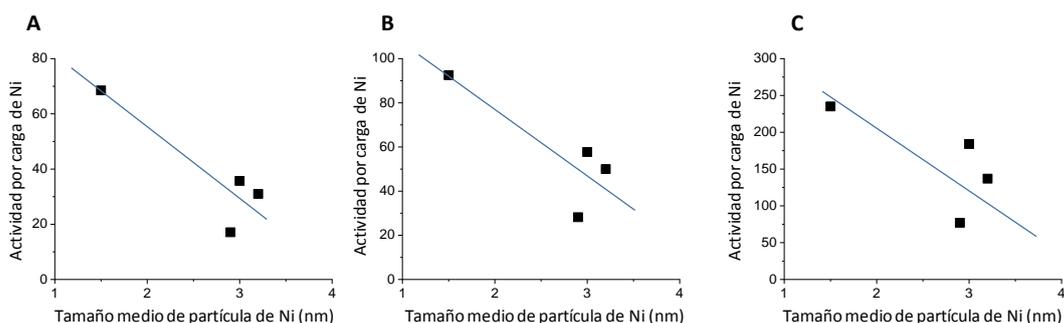


Figura 4.27. Influencia del tamaño de partícula en la actividad catalítica normalizada por carga de Ni: (A) Ácido levulínico, (B) metil levulinato, (C) etil levulinato. Nota: condiciones de reacción iguales a la tabla anterior. Actividad por carga de Ni como $\text{mmol}_{\text{sustrato}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

El catalizador de Ni/sepiolita sintetizado por precipitación también se probó utilizando hidrógeno presurizado. Se demostró que esta no es una opción adecuada si se quieren alcanzar altas producciones de GVL. De hecho, el rendimiento a GVL no superó el 5 % después de 2 h, independientemente del sustrato empleado (Tabla 4.13).

Resultados y discusión

Tabla 4.13. Conversión de ácido levulínico (LA), metil levulinato (ML) o etil levulinato (EL) en γ -valerolactone (GVL) usando el catalizador 2Ni/Sep-p a 180 °C en un medio acuoso con hidrógeno presurizado.^a

Sustrato	Conversión (%)	Rendimiento a		Selectividad	
		GVL (%)	GVL (%)	GVL (%)	LA (%)
Ácido levulínico	1.9	1.9	>99	-	-
Metil levulinato	16.5	1.6	9.7	87.6	-
Etil levulinato	41.8	4.1	9.8	89.9	-

^a Condiciones de reacción. Agua (3.5 mL), LA o ML o EL (1.24 mmol), catalizador (175 mg), temperatura de reacción (180 °C) y tiempo de reacción (2 h). Presión de hidrógeno = 30 bar.

Otra forma de transformar LA o sus ésteres en GVL podría ser utilizando agua como medio de reacción y Zn como reactivo para producir hidrógeno como resultado de la oxidación de Zn a ZnO ($Zn + H_2O \rightarrow ZnO + H_2$). En la Tabla 4.14 se muestran los resultados catalíticos obtenidos con el catalizador Ni/sepiolita preparado por precipitación. A diferencia del uso de hidrógeno presurizado, la ayuda de Zn produjo altos rendimientos a GVL.

Cuando se usa LA como sustrato se requieren etapas de hidrogenación y deshidratación. El catalizador preparado por precipitación logró el mayor rendimiento a GVL, superando el 90 % (90.6% de rendimiento) con muy alta selectividad (> 99 %). Como se mostró anteriormente en la Figura 4.27, la síntesis de valerolactona a partir de ML requiere una reacción de dos etapas, que implica la descomposición inicial en LA y metanol y, posteriormente, la hidrogenación/deshidratación de LA para producir GVL. Los resultados de la conversión de ML en GVL a 180 °C muestran que la conversión de ML supera el 99 %, siendo la mayor parte GVL y LA. También se realizaron ensayos catalíticos con EL como sustrato sobre los catalizadores de Ni y añadiendo Zn (Tabla 4.14). De manera similar, la síntesis de GVL a partir de EL necesita una descomposición inicial en LA y etanol seguida de hidrogenación/deshidratación de LA a GVL. Como se muestra en la Tabla 4.14, la conversión de EL superó el 90 % (principalmente produciendo LA y GVL) pero el rendimiento a GVL fue inferior al 18 %.

Cabe destacar que también se realizaron ensayos sin catalizador de Ni (blanco de reacción) pero con Zn metálico, produciendo un rendimiento a GVL del 35 % tras 2 horas de reacción a 180 °C, como ya se mencionó anteriormente. Utilizando LA como sustrato, la conversión de LA alcanzó el 35 % con una selectividad a GVL de aproximadamente el 98 %. Mientras que si se emplea ML la conversión fue menor (16.3 %), siendo la selectividad a GVL muy baja (5.7%).

Resultados y discusión

Tabla 4.14. Resultados catalíticos en la transformación de ácido levulínico (LA), metil levulinato (ML) y etil levulinato (EL) en γ -valerolactone (GVL) usando el catalizador 2Ni/Sep-p a 180 °C en medio acuoso con la adición de Zn.^a

Sustrato	Conversión (%)	Rendimiento a		Selectividad	
		GVL (%)	GVL (%)	GVL (%)	LA (%)
Ácido levulínico	91.2	90.6	99.3	-	-
Metil levulinato	99.3	37.8	38.1	61.3	61.3
Etil levulinato	91.0	17.6	19.3	80.0	80.0

^a Condiciones de reacción. Agua (3.5 mL), LA o ML o EL (1.24 mmol), catalizador (175 mg), Zn (171.6 mg), temperatura de reacción (180 °C) y tiempo (2 h).

Por otra parte, se utilizaron todos los catalizadores al 2 % de Ni sintetizados bajo los 4 métodos de preparación diferentes para comparar la actividad catalítica y observar el rendimiento a GVL producido por los 4 tipos de catalizadores probados en reacción a 180 °C usando LA como sustrato y el sistema de agua + Zn como fuente de hidrógeno. Como puede observarse en la Figura 4.28, el mayor rendimiento a GVL se produjo con el catalizador 2Ni/Sep-p (90.6 %) y con el catalizador 2Ni/Sep-ox (85.2 %).

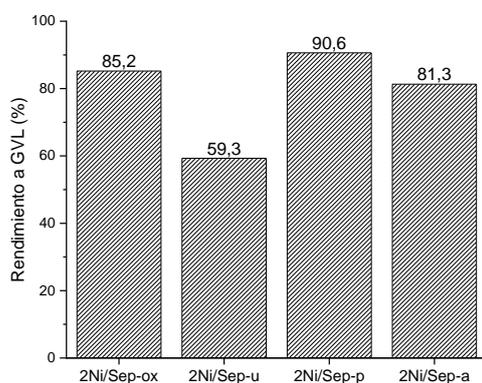


Figura 4.28. Rendimiento a GVL usando los catalizadores de Ni sintetizados mediante diferentes métodos de síntesis. Condiciones de reacción: 180 °C, 2 h, 3.5 mL de agua y 1.24 mmol de LA.

La Figura 4.29 compara el comportamiento distintivo del catalizador Ni/Sep-p según el sustrato y el medio de reacción. Curiosamente, las condiciones de reacción influyen mucho en la reactividad de los sustratos. Así, el mayor rendimiento a γ -valerolactona a partir de LA se obtuvo usando agua y Zn (LA > ML > EL) mientras que los mayores rendimiento a GVL con EL se obtuvieron usando 2-propanol como fuente de hidrógeno (EL > ML > LA). Indicar que, la formación de GVL usando hidrógeno presurizado fue baja para todos los sustratos.

Cabe destacar que tras 4 horas de reacción se obtuvieron rendimientos a GVL cercanos al 98 % a partir de EL usando propanol como disolvente y a partir de LA usando Zn + agua.

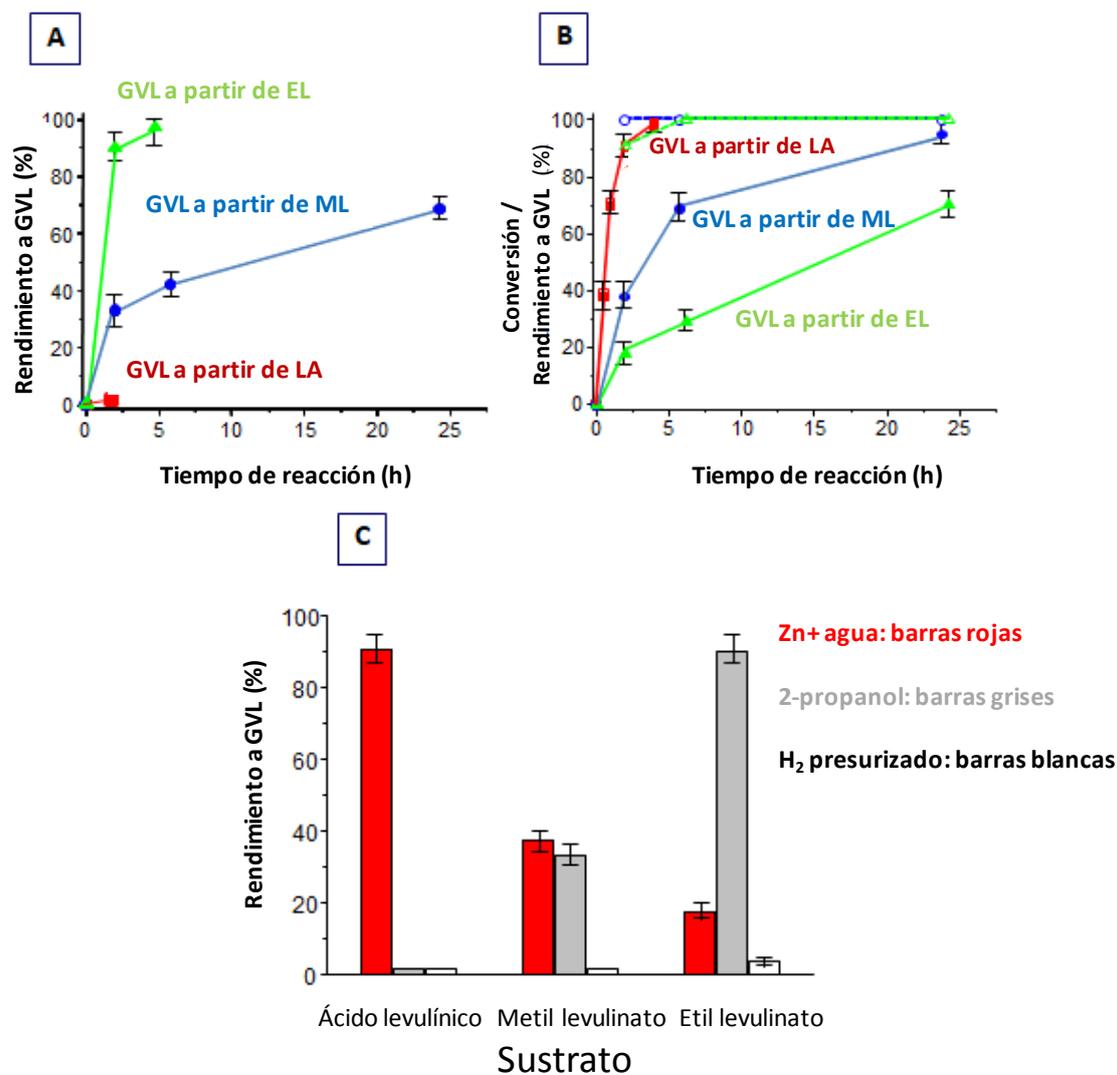


Figura 4.29. Influencia del tiempo de reacción en la conversión de sustrato (símbolos abiertos) y en el rendimiento a γ -valerolactona (símbolos rellenos) usando el catalizador 2Ni/Sep-p en 2-propanol (A) o empleando Zn y agua (B). Símbolos: desde ácido levulínico (\blacksquare, \square), desde metil levulinato (\bullet, \circ), y desde etil levulinato ($\blacktriangle, \triangle$). Figura 29C compara los rendimientos a GVL tras 2 horas de reacción usando 2-propanol (barras grises), H₂ presurizado (30 bar) (barras blancas) o Zn y agua (barras rojas). Condiciones de reacción: en A 2-propanol (3.5 mL), LA, ML o EL (1.24 mmol), temperatura de reacción (180 °C) y tiempo de reacción (2 h). En B agua (3.5 mL), LA o ML o EL (1.24 mmol), catalizador (175 mg), Zn (171.6 mg) y temperatura de reacción (180 °C).

Resultados y discusión

Las diferencias catalíticas encontradas podrían estar relacionadas con la promoción de diferentes mecanismos de reacción dependiendo del medio de reacción utilizado. Usando agua y Zn, ML y EL se transforman por hidrólisis en LA, que luego es hidrogenado formándose GVL (Figura 4.30). Por ello, se requiere un paso catalítico adicional en comparación con la transformación directa de LA. En consecuencia, la transformación de LA a GVL ocurre con una mayor formación de GVL a partir de LA que a partir de sus ésteres. Curiosamente, la formación de GVL aumenta con el tiempo de reacción, mientras que la formación de ácido levulínico disminuye. Esto confirma que la transformación de los ésteres en GVL transcurre a través del LA mediante un paso de desalquilación, en el que se forman metanol (de ML) o etanol (de EL) (ver Figura 4.30). Indicar que, estos alcoholes han sido detectados y cuantificados mediante análisis GC-FID. Así, la primera etapa (hidrólisis, liberación de metanol o etanol) presenta una velocidad de reacción rápida mientras que la hidrogenación/deshidratación tiene lugar a una velocidad más lenta. Sin embargo, cuando se usa LA como sustrato, la velocidad de reacción para la formación de GVL es mucho más rápida. Las velocidades de reacción para la formación de GVL se han calculado para tiempos de reacción bajos (aprox. 15 min). Con estos experimentos se ha llegado a la conclusión de que la velocidad de reacción de LA es aproximadamente 3 veces la de ML y aproximadamente 6 veces si el EL es el sustrato. Por lo tanto, la etapa de hidrólisis de los alquil levulinatos, muy favorecida, retrasa la posterior etapa de hidrogenación/deshidratación, y esto es más notable en el caso del etil levulinato.

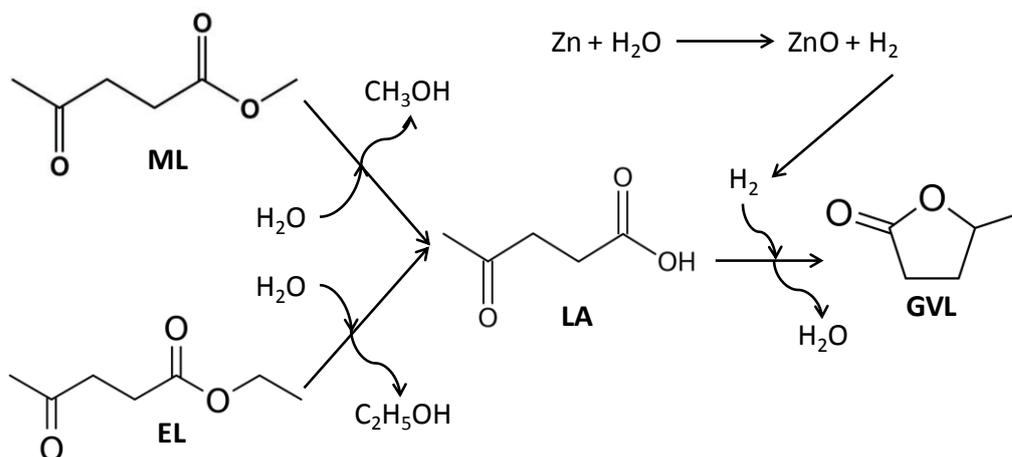


Figura 4.30. Transformación catalítica de LA, ML o EL en GVL usando agua como un disolvente y Zn como productor de hidrógeno a partir de agua.

Sin embargo, si se usa 2-propanol (Figura 4.26), GVL es el producto principal a partir de ML o EL con 4-hidroxipentanoato de metilo o 4-hidroxipentanoato de etilo como intermedios de la reacción, respectivamente [Kawahara et al., 2017; Nadgeri et al., 2014]. Estas etapas,

Resultados y discusión

especialmente en el caso de EL, son rápidas. Sin embargo, al usar LA, la formación de un compuesto altamente estable (isopropil levulinato) como intermedio es notable, lo que ralentiza el paso de IPL a GVL. Para lograr mayores rendimientos de GVL, se requieren tiempos de reacción más largos, temperaturas de reacción más altas o incluso aumentar la carga de metal [Gong et al., 2018].

Cuando se usa el sistema catalítico de agua con la adición de Zn, la producción de GVL es más fácil utilizando LA como sustrato. Tratando de obtener una mayor conversión de ML en GVL, se realizaron nuevos experimentos cambiando la cantidad de catalizador agregado (2Ni/Sep-p) y Zn en la reacción, sin modificar las otras condiciones de reacción (Tabla 4.15). El rendimiento a GVL es bajo si se utilizan catalizadores de Ni sólo o Zn sólo (experimentos de control). Sin embargo, si se usan juntos, el rendimiento a GVL aumenta considerablemente (del 1 % al 37-89 %), lo que demuestra el papel complementario de ambos. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se usaron las cantidades más altas tanto de catalizador de Ni como de Zn. Con 300 mg de 2Ni/Sep-p y 300 mg de Zn, se obtuvo un rendimiento a GVL del 89 % tras 2 horas de reacción, lo cual es un mejor resultado que usar 175 mg de 2Ni/Sep-p y 171.6 mg de Zn después de 6 horas a la misma temperatura. Entonces, la productividad a GVL por masa de catalizador aumenta cuando aumenta la cantidad tanto de catalizador de Ni como de Zn. Esto podría deberse a una mayor producción de hidrógeno que permite que los centros de Ni actúen con una velocidad de reacción más alta (si la cantidad de Zn aumenta y la cantidad de catalizador de Ni se mantiene constante) o a la presencia de más centros de Ni activos disponibles que pueden transformar más rápido los sustratos (si la cantidad del catalizador de Ni aumenta y la cantidad de Zn se mantiene constante). Este incremento en la cantidad de catalizador añadido y Zn podría reducir el tiempo de reacción para obtener un alto rendimiento a GVL utilizando ML como sustrato.

Tabla 4.15. Influencia de la cantidad de catalizador 2Ni/Sep-p y Zn en el rendimiento a GVL usando ML como sustrato.

2Ni/Sep-p (mg)	Zn (mg)	Rendimiento a GVL (%)	Rendimiento a LA (%)	Selectividad a GVL (%)
175	0	0.9	2.0	31.0
175	171.6	37.8	60.9	38.1
300	171.6	73.6	21.7	77.2
175	300	78.7	14.6	84.4
300	300	88.8	8.9	90.9
0	171.6	0.9	15.4	5.7

*Condiciones de reacción: agua (3.5 mL), ML (1.24 mmol), temperatura de reacción (180 °C) y tiempo de reacción (2 h).

b) *Estudio comparativo entre catalizadores de Níquel sobre sepiolita vs catalizadores de Rutenio.*

El rutenio se considera el metal más eficiente para la transformación de LA en GVL [Genuino et al., 2020; Seretis et al., 2020]. Por ello, sería interesante comparar el comportamiento del catalizador de níquel óptimo, es decir, 2Ni/sep-p, con el de dos catalizadores de Ru. Como soporte para el rutenio se seleccionaron un soporte estándar (γ -alúmina, de características ácidas) así como el utilizado con los catalizadores de níquel (sepiolita) (Tabla 4.16). Se determinaron las áreas superficiales de ambos catalizadores, siendo el área del catalizador 2Ru/Sep de $212 \text{ m}^2/\text{g}$ y la de 2Ru/Al de $159 \text{ m}^2/\text{g}$. También se determinaron los tamaños medio de partícula del Ru.

Tabla 4.16. Características físico-químicas de los catalizadores de Ru sintetizados.

Catalizador	Soporte	Ru % en masa	S_{BET} (m^2/g)	Tamaño de partícula del Ru (nm) ^a
2Ru/sep	Sepiolite ($242 \text{ m}^2/\text{g}$)	1.9	212	8.2
2Ru/Al	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($179 \text{ m}^2/\text{g}$)	1.8	159	10.5

^adeterminado por HRTEM

Los difractogramas de rayos X del catalizador 2Ru/Sep y las imágenes por de TEM, se muestran en la Figura 4.31. Además la Figura 4.32 muestra los patrones de DRX de los catalizadores de Ru frescos y usados. La fase con Ru que puede observarse es el Ru metálico.

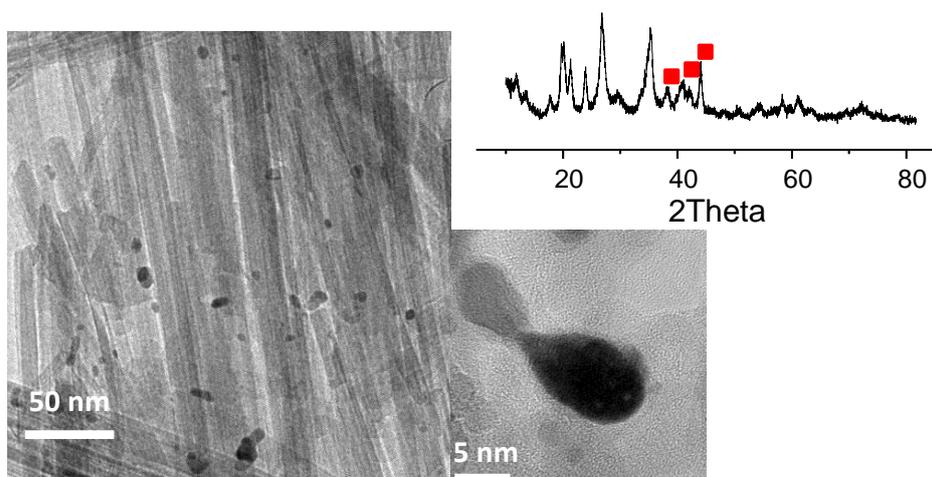


Figura 4.31. Imágenes TEM y patrones de DRX del Catalizador 2Ru/Sep. Nota: (■) Reflexiones del Ru metálico.

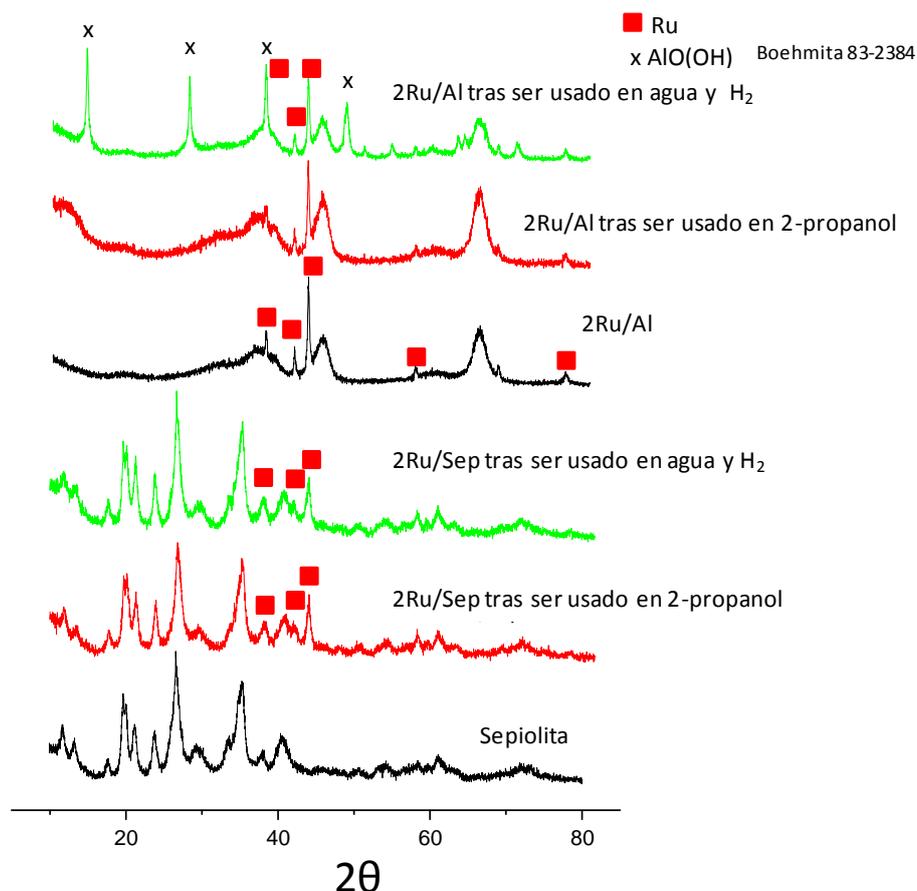


Figura 4.32. Patrones de DRX de los catalizadores de Ru frescos y usados en la conversión de LA (tiempo de reacción de 2 horas).

Con el objeto de obtener información sobre el estado de oxidación del Ru y el Ni en la superficie de los catalizadores se realizó un estudio por XPS. El estudio se llevó a cabo sobre los catalizadores de Ru (2Ru/Sep y 2Ru/Al), así como sobre dos catalizadores representativos de Ni/sep (2Ni/sep-ox y 2Ni/sep-p). Por lo tanto, se analizaron los espectros de niveles de núcleo de Ru 3d, Ru 3p y Ni 2p. Para las muestras basadas en Ru, se observaron claramente bandas asimétricas características del Ru metálico (Figura 4.33B) [Morgan, 2015], como se muestra en la Tabla 4.17. Cabe destacar que no hubo aporte significativo de ninguna especie oxidada de Ru, como se esperaba para muestras tratadas en atmósfera de Hidrógeno a 400 °C. Por el contrario, se observó aporte de especies tanto metálicas como oxidadas en el caso de las muestras de Ni analizadas (las preparadas por impregnación o precipitación), a pesar de que estas muestras también se redujeron en hidrógeno durante 2h. Este resultado no es sorprendente ya que Anderson et al [Anderson et al., 1994] obtuvieron resultados similares. En consecuencia, ambos espectros muestran dos picos en la región correspondiente a los

Resultados y discusión

fotoelectrones Ni 2p_{3/2}. El pico ancho asimétrico más intenso aparece a una energía de ligadura cercana a 854 eV, mientras que un amplio pico simétrico aparece en torno a 6 eV hacia mayores energías de ligadura. Para el primer pico no resuelto, se pueden diferenciar dos contribuciones correspondientes a un pico simétrico para Ni²⁺ en torno a 855 eV y otro pico asimétrico para Ni⁰ sobre 852.5, respectivamente [Grosvenor et al., 2006]. Como postularon Anderson et al [Anderson et al., 1994], la relación entre el área del pico integrado para el níquel metálico y el área del pico total del níquel podría estar relacionada con el grado de reducción en la superficie, siendo estos valores del 27 % y 41 % para los catalizadores 2Ni/sep-ox y 2Ni/sep-p, respectivamente. El mayor grado de reducción se pudo observar para la muestra 2Ni/sep-p, lo que también puede estar asociado a la mayor actividad de esta muestra. La no detección de NiO en el estudio TEM podría estar relacionada con la estructura de las partículas que contienen Ni (por ejemplo, una estructura de “core-shell” con la parte exterior de la partícula totalmente reducida). Sin embargo se necesita realizar un estudio de caracterización más detallado para explicar estos resultados.

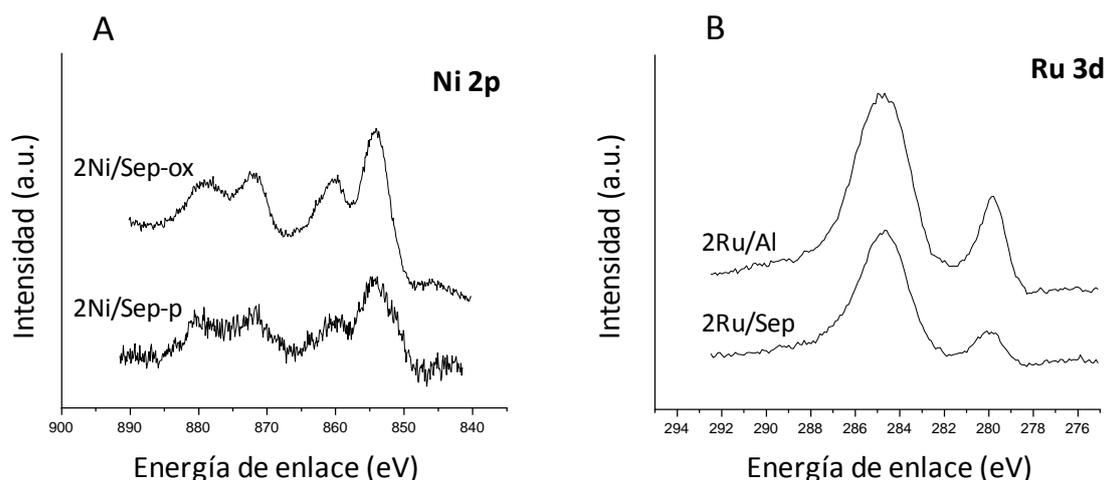


Figura 4.33. Estudio de XPS de los catalizadores de Ni y Ru. (A) Espectros XPS a nivel de núcleo de Ni 2p_{3/2} para 2Ni/Sep-ox y 2Ni/Sep-p. (B) Espectros XPS a nivel de núcleo de Ru 3d para 2Ru/Al y 2Ru/Sep.

Tabla 4.17. Energías de ligadura de los análisis de XPS experimentales (eV) para las diferentes muestras de Ru

Muestra	Core levels			
	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3p _{5/2}	3p _{3/2}
Ru/Al	279.9	284.0	461.0	483.3
Ru/Sep	279.9	284.0	461.1	483.3

Resultados y discusión

En este estudio comparativo entre los catalizadores de Ni y Ru, se utilizaron diferentes fuentes de hidrógeno:

- (i) Hidrógeno in situ de la oxidación de Zn en agua.
- (ii) 2-propanol.
- (iii) Hidrógeno molecular.

Además estos catalizadores se probaron con tres sustratos (ácido levulínico, metil levulinato y etil levulinato). Estos resultados se resumen en la Tabla 4.18.

En general, ninguno de los catalizadores ensayados puede considerarse como el “mejor” para la transformación de LA y alquil levulinatos en GVL, ya que se han obtenido diferentes resultados catalíticos dependiendo tanto del medio de reacción como del sustrato empleado (Figura 4.34).

Resultados y discusión

Tabla 4.18. Influencia de la fuente de hidrógeno y del catalizador utilizados en el rendimiento a γ -valerolactone (GVL) a partir de ácido levulínico (LA), metil levulinato (ML) y etil levulinato (EL).^a

Sustrato	Catalizador	Fuente de hidrógeno	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)	Rendimiento a GVL (%)	Selectividad a GVL (%)	Selectividad a LA (%)	
Ácido levulínico	2Ni/sep-p	Agua+Zn	2	91.2	90.6	>99	-	
		2-PrOH	2	25.2	0.5	2.0	-	
		H ₂	2	1.9	1.9	>99	-	
	Used Zn ^b	H ₂	2	44.2	43.8	>99	-	
		2Ru/Al	Agua+Zn	2	71.5	71.3	>99	-
			2-PrOH	2	16.9	1.7	10.0	-
	H ₂		2	85.7	85.5	>99	-	
	2Ru/sep	Agua+Zn	2	81.8	81.6	>99	-	
			2.5	99.9	99.6	>99	-	
		2-PrOH	2	7.1	1.9	26.6	-	
H ₂			2	96.4	96.2	>99	-	
Metil levulinato	2Ni/sep-p	Agua+Zn	2	99.3	37.8	38.1	61.3	
			24	99.9	95.7	95.8	4.0	
		2-PrOH	2	36.6	33.5	91.6	8.0	
			H ₂	2	16.5	1.6	9.7	87.6
		24	98.0	5.0	12.5	85.4		
	2Ru/Al	Agua+Zn	2	99.3	59.5	60.7	38.8	
		2-PrOH	2	30.7	22.8	74.3	22.8	
		H ₂	2	96.8	94.4	97.5	2.4	
	2Ru/sep	H ₂	3	100	99.5	99.5	-	
			2	62.3	52.3	83.9	15.5	
Etil levulinato	2Ni/sep-p	Agua+Zn	2	91.0	17.6	19.3	80.0	
			24	99.7	69.9	70.1	29.8	
		2-PrOH	2	93.0	90.3	97.1	1.2	
			4	99.8	97.3	97.5	0.5	
		H ₂	2	41.8	4.1	9.8	89.9	
	2Ru/Al	Agua+Zn	2	84.5	43.1	51.0	48.9	
		2-PrOH	2	45.5	37.1	81.5	17.7	
		H ₂	2	83.0	75.1	90.5	3.1	
	2Ru/sep	H ₂	4	99.4	99.0	99.5	< 1	
			2	46.0	29.6	64.4	35.0	

^a Condiciones de reacción estándar; ^b Catalizador de 2Ni/Sep-p previamente usado durante 2 h en agua con la asistencia de Zn.

Resultados y discusión

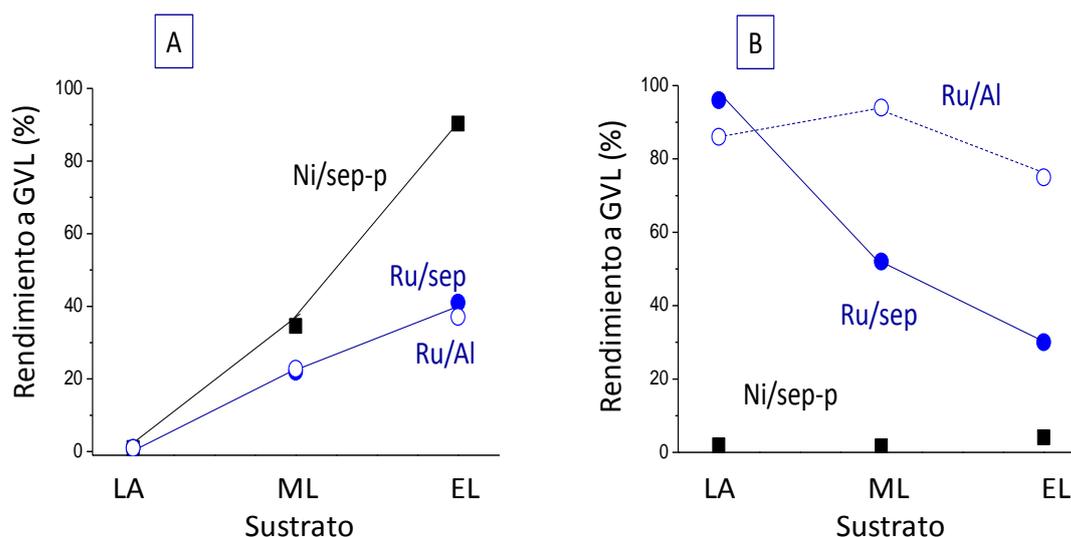


Figura 4.34. Influencia del sustrato y de las condiciones de reacción en la transformación de GVL a partir de ácido levulinico (LA), metil levulinato (ML) y etil levulinato (EL). (A) 2-propanol, (B) H₂ presurizado (30 bares). EN ambos casos tras 2 horas de reacción. Catalizadores 2Ni/Sep-p (■), 2Ru/sep (●) y 2Ru/Al (○). Condiciones de reacción: en A 2-propanol (3.5 mL), LA, ML o EL (1.24 mmol), temperatura de reacción (180 °C) y tiempo de reacción (2 h). En B agua (3.5 mL), LA o ML o EL (1.24 mmol), catalizador (175 mg), H₂ (30 bares) y temperatura de reacción (180 °C).

En el caso de que se use 2-propanol como fuente de hidrógeno, la producción de GVL es escasa usando LA e independientemente del catalizador empleado, debido a la notable formación de isopropil levulinato (IPL). Sin embargo, si se utilizan ML y EL como sustratos, la formación de GVL es importante. Tanto para ML como para EL, el catalizador de Ni obtuvo la mayor producción de GVL: Ni/sep-p > Ru/Al ≈ Ru/sep. Por lo tanto, los centros de Ni han demostrado ser más eficientes que los centros de Ru para la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley.

Sin embargo, el catalizador de Ni presenta para cualquier sustrato una producción muy baja de GVL cuando se realiza la reacción con hidrógeno presurizado. Por el contrario, los catalizadores de Ru, especialmente el de alúmina, presentan rendimientos notables a γ -valerolactona, que están cerca del 100 % para todos los sustratos tras 4 horas de reacción e incluso a tiempos de reacción más cortos. Si se comparan ambos soportes (alúmina y sepiolita) para el catalizador de Ru se puede observar que el catalizador de 2Ru/Sep presenta el mejor comportamiento, superando el rendimiento a GVL del 96 % a las 2 horas mientras que el rendimiento a GVL del catalizador 2Ru/Al es del 85.7%. Curiosamente, después de 2.5 h usando el catalizador de Ru/sepiolita, casi todo el sustrato se convierte en GVL (99.7 %). La elección del soporte parece jugar un papel importante ya que la sepiolita es preferible con LA mientras que con ML y EL el catalizador de alúmina produce más cantidad de GVL. Los catalizadores de Ru soportados

Resultados y discusión

sobre alúmina y sepiolita se caracterizaron mediante HRTEM con el fin de detectar posibles diferencias que pudieran afectar al comportamiento catalítico. Curiosamente, en ambos catalizadores de Ru se detectó la única presencia de Ru metálico, siendo similar el tamaño medio de partícula de rutenio y la distribución de tamaño para ambos soportes (Tabla 4.16). Por lo tanto, el diferente desempeño catalítico debe estar relacionado con las características del soporte más que con los centros de rutenio donde la acidez de los soportes podría ejercer un papel importante.

De hecho en algunos estudios [He et al., 2016; Hengst et al., 2015; Paul et al., 2020] se ha demostrado que la cantidad y la fuerza de los centros ácidos de Lewis y Brønsted influye de una manera importante tanto la actividad catalítica como la selectividad a GVL.

Por ejemplo, en la transformación de LA a GVL el primer paso es la deshidratación para lo cual se requieren centros ácidos mientras que en la etapa de la hidrogenación los centros metálicos son los activos. En el caso de la deshidratación, se ha descrito que los centros ácidos de Lewis son más eficientes que los centros ácidos de Brønsted [Koley et al 2021a]. Además, una fuerte acidez de Brønsted parece ser perjudicial para lograr una alta selectividad a GVL ya que estos centros tienden a descomponer GVL. Además, también se sugirió que la presencia de centros ácidos de Lewis superficiales débiles favorecen la reacción de LA a GVL al facilitar la hidrogenación [Koley et al 2021b]. La Figura 4.35 muestra el análisis de TPD de amoníaco adsorbido sobre los catalizadores probados. Puede observarse que ambos soportes muestran un perfil similar con dos bandas principales [Mostafa et al., 2019]. La primera banda de desorción (150-300 °C a 300-400 °C) indica la presencia de centros ácidos débiles y medios que podrían estar asociados a los grupos hidroxilos superficiales y a centros ácidos marginales de Brønsted en los soportes, respectivamente. La segunda banda, con una temperatura de desorción que oscila entre 400 y 600 °C, podría atribuirse a centros ácidos fuertes, que podrían estar asociados a centros ácidos de Lewis superficiales. Todos estos centros ácidos, grupos hidroxilo superficiales, centros ácidos de Brønsted y Lewis son más intensos si el soporte es alúmina. La acidez total del catalizador Ru/Alum es (700.2 $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}$) significativamente mayor que la encontrada para Ru/Sep (499.8 $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}$). Cabe indicar que, aunque los materiales básicos también pueden catalizar la hidrólisis de ésteres, los soportes ácidos favorecen la hidrólisis de los alquil levulinatos a ácido levulínico [Coumans & Hensen, 2017], por lo que este paso será probablemente más rápido en Ru/alúmina que en Ru/sepiolita. Esta diferente acidez está probablemente relacionada con la mayor formación de GVL a partir de ésteres alcanzando con el catalizador Ru/Alum.

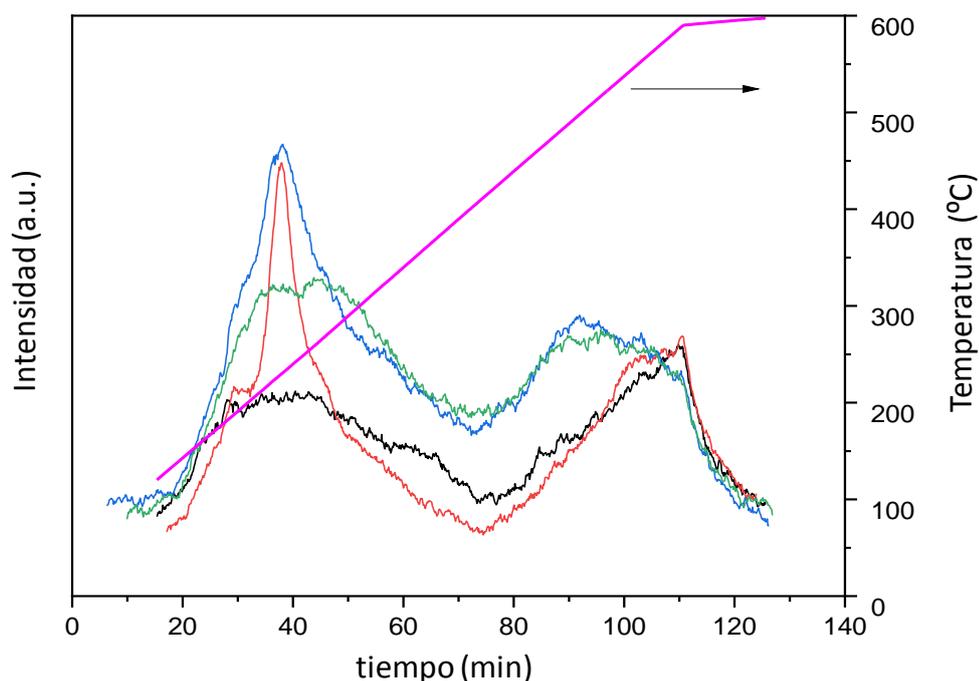


Figura 4.35. Perfiles NH_3 -TPD para los soportes de alúmina (verde) y sepiolita (negro) y para los catalizadores 2Ru/Al (azul) y 2Ru/Sep (rojo).

Finalmente, en la transformación de LA en agua y Zn el catalizador más eficiente resultó ser el catalizador de Ni/sepiolita aunque para los 3 catalizadores la formación de GVL fue notable (Tabla 4.18).

El uso de Zn y agua con el catalizador de Ni lleva después de 2 h de reacción a la formación masiva de GVL a partir de LA (en torno a un 91 % de rendimiento) y moderado a partir de los ésteres (38 y 18 %, de ML y EL, respectivamente). Este resultado puede explicarse por el hecho de que el papel mayoritario del Zn es la producción de hidrógeno a partir del agua y se ha observado que los centros de Ni en la sepiolita no son activos para la formación de GVL usando hidrógeno presurizado como fuente de hidrógeno. Para aclarar un poco este comportamiento, se caracterizó el catalizador de Ni después de haber sido usado en reacción con Zn. Se pudo observar que, después de su uso, el Zn se oxidó a ZnO o reaccionó con la sepiolita del soporte formando silicato de Zn (Figura 4.36), lo que demuestra que el catalizador de Ni es altamente inestable en estas condiciones experimentales. Así, se recogió la muestra usada de (Zn+Ni/sepiolita) que había reaccionado para formar silicato de Zn después de la transformación del LA, y se secó durante toda la noche en un horno a 150 °C. Se empleó la cantidad típica de catalizador (175 mg) usando las condiciones estándar de hidrógeno

Resultados y discusión

presurizado (30 bar) en la hidrogenación de LA. Sorprendentemente, esta nueva fase condujo a la formación de un rendimiento de GVL relativamente alto (44 %) después de 2 h de reacción (Tabla 4.18). Por tanto, parece que mientras que los centros de Ni en el catalizador de Ni/sep-p son poco activos en presencia de hidrógeno molecular hacia la formación de GVL, esta reacción se puede lograr con éxito sobre especies de silicato de Zn.

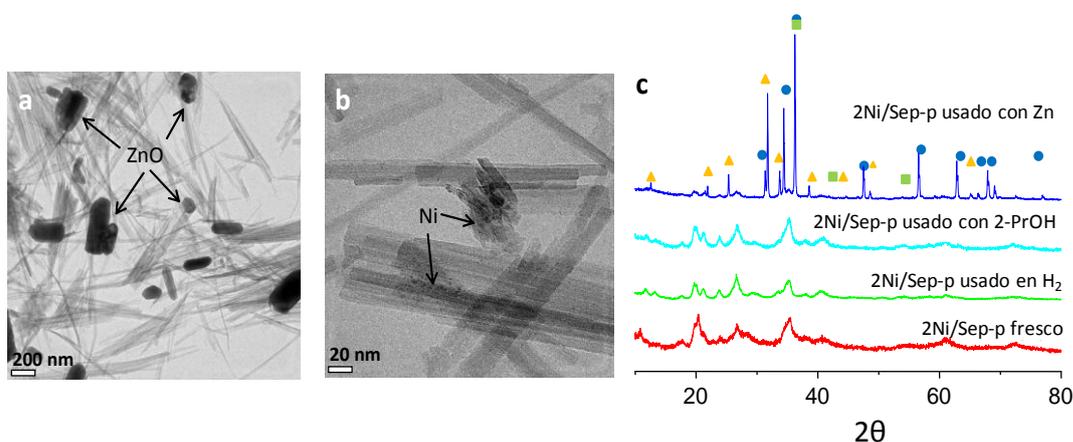


Figura 4.36. Imágenes de TEM de 2Ni/Sep-p tras ser usados a 180 °C con Zn y agua (a), tras ser usados en 2-isopropanol durante 2 horas (b) y patrones de DRX de 2Ni/Sep-p tras ser usados en diferentes condiciones de reacción en la transformación de LA (c). Fases cristalinas: (*) Zn, (●) ZnO, (▲) Zn₂SiO₄.

Hay que mencionar que el catalizador de Ru/alúmina utilizado fue seleccionado ya que se ha descrito en otros estudios que catalizadores equivalentes son altamente eficientes en la transformación de ácido levulínico en valerolactona. Usando un catalizador sintetizado de manera similar al del presente artículo con la misma carga de Ru (2 % en peso de Ru/Al₂O₃) a una temperatura de reacción de 130 °C y 4 MPa de hidrógeno molecular usando agua como disolvente, se alcanzó un rendimiento a GVL del 99 % [Tan et al., 2015]. Estas condiciones no son tan diferentes a las probadas en nuestros experimentos (130 vs 180 °C y 4 MPa vs 3 MPa). Otro catalizador de Ru/alúmina [Delhomme et al., 2013] con mayor carga de Ru (5 % en peso) a 140 °C y 5 MPa de hidrógeno molecular produjo un 98 % de GVL después de 5 h de reacción. Un catalizador similar con un 5 % en peso de Ru [Al-Shaal et al., 2012] usando un medio etanólico y agregando hidrógeno (1.2 MPa) logró un rendimiento a GVL del 32 % a 130 °C, que aumentó hasta un 76 % empleando una mezcla de etanol + agua. Un resultado notable es el logrado por Van Nguyen et al [Van Nguyen et al., 2019] en el que se logró un rendimiento a GVL del 88 % en agua a baja temperatura (60 °C) y presión (1 atm de H₂) utilizando un catalizador de Ru al 3.2 % en masa soportado en Al₂O₃.

En general, el catalizador de Ni es la mejor opción si se usa 2-propanol, mientras que los catalizadores de Ru se comportan mejor cuando se usa hidrógeno presurizado. La mayor

Resultados y discusión

eficiencia del Ni cuando se usa 2-propanol puede estar relacionada con la mayor selectividad hacia hidrógeno de los centros de níquel en comparación con los de rutenio en la descomposición del 2-propanol [Wang et al., 2015a]. De una manera similar, en los trabajos previos relacionados con la producción de hidrógeno catalizado a partir de propanol, los catalizadores basados en Ru presentaron una baja producción de hidrógeno ya que se favorecía la reacción de metanación no deseada [Karakuş et al., 2013]. Además se ha informado que las nanopartículas de Ni son un poco más eficientes que las nanopartículas de Ru en la deshidrogenación de 2-propanol, y se atribuyó a la diferente estructura electrónica de los metales [Tamura et al., 2012]. Así, la intervención de los catalizadores en la reacción de la deshidrogenación del 2-propanol podría ser un factor relevante en la respuesta observada.

Para comprender la diferencia de comportamiento de los catalizadores de Ni y Ru, hay que tener en cuenta que la reacción con 2-propanol tiene lugar en ausencia de agua y la reacción que utiliza hidrógeno molecular como fuente de hidrógeno utiliza agua como disolvente. En la bibliografía estudiada existen varias investigaciones que muestran un mejor comportamiento de los catalizadores de Ru cuando el agua está presente en el medio. Así, se descubrió que los catalizadores de Ru soportadas son los más eficientes para obtener una conversión rápida y selectiva de los grupos carbonilo en los alcoholes correspondientes [Michel & Gallezot, 2015]. Se pueden tener en cuenta dos mecanismos diferentes. Por una parte, las moléculas de agua coadsorbidas disminuyen las barreras energéticas, facilitando la hidrogenación de los grupos carbonilo por hidrógeno disociado. Por otra parte, la disociación del agua aumenta la concentración superficial en átomos de hidrógeno, facilitando así el proceso de hidrogenación. En ambos casos, está relacionado con la oxofilicidad del metal y de acuerdo a esto, el Ru (0.4) presenta valores mas altos que el Ni (0.2) [Kepp, 2016]. Para la reacción de transformación de LA en GVL, Michel et al [Michel et al., 2014] demostraron, utilizando calculos DFT, que la actividad catalítica de los centros de Ru es altamente sensible a los medios y esto se debe a la presencia de una molécula de agua con enlace H, que reduce drásticamente el intervalo energético de la reacción y, por lo tanto, mejora la actividad catalítica en la transformación selectiva del ácido levulínico. Así, los metales oxofílicos se ven favorecidos si trabajan en agua, mientras que los otros, supuestamente más reactivos como el Pt o el Pd, no se ven favorecidos [Lee et al., 2013].

A modo de resumen, en la Tabla 4.19 se muestra el mejor catalizador para obtener el mayor rendimiento a GVL según el sustrato y el medio de reacción utilizado. El uso de Zn en medio acuoso no parece ser una opción adecuada debido a la falta de un rendimiento estable por la oxidación del Zn metálico a ZnO o su reacción con la sepiolita. Sin embargo el uso de hidrógeno

Resultados y discusión

presurizado con agua como disolvente o el uso de 2-propanol son alternativas adecuadas si se optimiza y elige el catalizador adecuado.

Tabla 4.19. Mejores catalizadores dependiendo del sustrato y de las condiciones de reacción para la producción de GVL.

Sustrato	Zn + water	2-Propanol	Hidrógeno presurizado
Ácido levulínico	Ninguno (Problemas operacionales)	Ninguno	Catalizador de Ru (mejor sepiolita)
Metil levulinato	Ninguno (Problemas operacionales)	Ni/sepiolita	Catalizador de Ru (mejor alumina)
Etil levulinato	Ninguno (Problemas operacionales)	Ni/sepiolita	Catalizador de Ru (mejor alumina)

Por último, hay que mencionar que los estudios de estabilidad usando el catalizador Ru/Sepiolita con hidrógeno presurizado en la transformación de LA y usando el catalizador Ni/Sep-p con 2-propanol en la transformación de EL. Tras 3 ciclos de reacción se observó un comportamiento bastante estable con baja desactivación en ambos casos (Figura 4.37). Sin embargo, después de 10 ciclos se observó una desactivación moderada/alta con el catalizador Ru/sep.

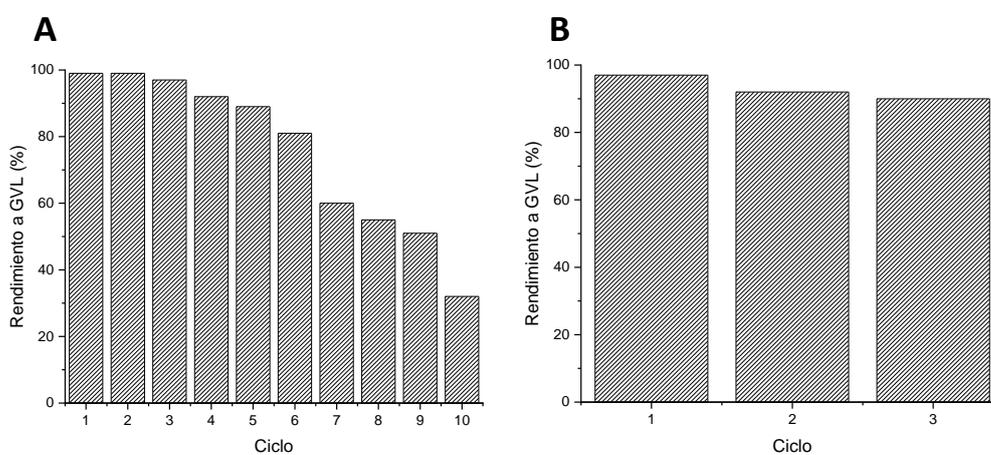


Figura 4.37. Rendimiento a GVL tras varios ciclos. A) Transformación de ácido levulínico con el catalizador 2Ru/Sep usando hidrógeno presurizado (30 bares) en agua, B) transformación de etil levulinato con el catalizador 2Ni/Sep-p en 2-propanol. Condiciones de reacción: temperatura de reacción: 3.5 mL de disolvente, 1.24 mmol de sustrato, 180 °C, 4 horas de reacción, 175 mg de catalizador.

4.3. Producción de γ -valerolactona a partir de furfural.

Otro de los sustratos que pueden ser utilizados para producir γ -valerolactona (GVL) es el furfural (FF). Este compuesto se puede obtener fácilmente a partir de azúcares mediante diferentes procesos. Para llevar a cabo esta transformación se requieren varias etapas entre las que se incluyen reacciones de hidrogenación, hidratación o esterificación entre otras. En la bibliografía se han descrito ensayos que realizan esta transformación en una o en dos etapas. En la presente tesis se ha intentado producir GVL a partir de FF en una sola etapa, utilizando para ello catalizadores adecuados capaces de llevar a cabo todas las etapas de reacción que tienen que producirse para obtener finalmente GVL. Para ello, se han utilizado catalizadores basados en Zr y 2-propanol como fuente de hidrógeno y como disolvente. Los catalizadores con Zr se han elegido por que contienen centros ácidos de Lewis, fundamentales para que tenga lugar esta reacción.

4.3.1. *Producción de γ -valerolactona a partir de furfural usando catalizadores de Zr soportados sobre esferas de silicio ($ZrO_2/SiSPH$).*

En este apartado se muestran las propiedades catalíticas de catalizadores de Zr soportado sobre esferas de SiO_2 . Estos catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas analíticas para determinar sus características e intentar correlacionar sus características físico-químicas con sus propiedades catalíticas. Para llevar a cabo esta reacción se empleó 2-propanol como disolvente y como fuente de hidrógeno. Una vez seleccionado el contenido de Zr adecuado que daba lugar a los rendimientos más altos a GVL, se realizaron ensayos catalíticos a diferentes tiempos de reacción para determinar la evolución de los diferentes tipos de compuestos producidos y poder establecer un mecanismo de reacción. También se realizaron ensayos de reciclabilidad para poder determinar si era posible la reutilización del catalizador. Se han sintetizado los siguientes catalizadores (Tabla 4.20):

Tabla 4.20. Catalizadores utilizados en la conversión de FF a GVL.

Catalizador	Soporte	Si/Zr ratio	Carga de Zr (% en masa)
SiSPH	SiSPH	∞	0
$4ZrO_2/SiSPH$	SiSPH	30	4.5
$6ZrO_2/SiSPH$	SiSPH	25	5.6
$8ZrO_2/SiSPH$	SiSPH	20	6.8
$10ZrO_2/SiSPH$	SiSPH	15	8.9
$12ZrO_2/SiSPH$	SiSPH	10	12.4
$20ZrO_2/SiSPH$	SiSPH	5	21.3
ZrO_2	-	0	100
Sílice (comercial)	Sílice (comercial)	∞	0
$8ZrO_2/Sílice$	Sílice (comercial)	20	7.1

a) Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores sintetizados con diferentes cantidades de Zr sobre SiSPH fueron caracterizados mediante diferentes técnicas: adsorción de N₂, DRX, DR-UV-Vis, HR-TEM, FTIR, TPD-NH₃ y DRIFT-piridina.

La Tabla 4.21 presenta algunas características relevantes de los catalizadores sintetizados. El área superficial de las esferas de sílice sin Zr es elevada, superando los 570 m²/g, que es notablemente más alta que la de una sílice comercial típica (180 m²/g). La adición de circonio produce una disminución del área superficial. Cuando la carga añadida de Zr es del 12 % en peso y menor, el área disminuye no más de un 15 %. Sin embargo, en el catalizador con mayor concentración de circonio (20ZrO₂/SiSPH) se observó una mayor disminución respecto al soporte puro (33 % de disminución). Finalmente, la muestra sin sílice (ZrO₂) presenta la menor área superficial (54.5 m²/g).

Tabla 4.21. Catalizadores sintetizados y sus áreas superficiales.

Catalizador	Soporte	Si/Zr ratio	Carga de Zr (% en masa)	S _{BET} (m ² /g)
SiSPH	SiSPH	∞	0	573.9
4ZrO ₂ /SiSPH	SiSPH	30	4.5	533.9
6ZrO ₂ /SiSPH	SiSPH	25	5.6	515.0
8ZrO ₂ /SiSPH	SiSPH	20	6.8	484.5
10ZrO ₂ /SiSPH	SiSPH	15	8.9	476.4
12ZrO ₂ /SiSPH	SiSPH	10	12.4	484.3
20ZrO ₂ /SiSPH	SiSPH	5	21.3	382.8
ZrO ₂	-	0	n.d	54.5
	Sílice	∞	0	
Sílice (comercial)	(comercial)			180
	Sílice	20	7.1	
8ZrO ₂ /Sílice	(comercial)			155.7

^a contenido de Zr (% en masa) determinado por análisis químico (ICP).

En la Figura 4.38 se muestran los difractogramas de rayos X del soporte de esferas de SiO₂, los de catalizadores preparados con diferentes cantidades de Zr y el de ZrO₂ puro. Para el soporte de esferas de sílice, solo se detectó un pico de difracción ancho para un ángulo 2θ de

Resultados y discusión

aproximadamente 22° , lo que confirma el carácter amorfo del soporte. Cuando se introdujo Zr, no aparecieron nuevos picos de difracción y la intensidad del pico de difracción a 22° disminuyó, lo que probablemente se deba a una elevada dispersión de las especies ZrO_x sobre la superficie del soporte o a la presencia de nanocristales de ZrO_2 con baja cristalinidad [Musyarofah et al., 2019]. No se observaron picos de difracción correspondientes a ZrO_2 o fases mixtas de Zr-Si. En el caso del catalizador de ZrO_2 puro se observó una buena cristalinidad, con los principales picos de difracción a $2\theta = 17.5; 24.1; 28.1; 30.2; 31.6; 34.2; 34.6; 40.6; 50.3; 51; 60$ [Rauta et al., 2012], que mayoritariamente corresponden a ZrO_2 en su forma monoclinica (JCPDS: 37-1484) con los principales picos de difracción a $2\theta = 28.1; 31.6$ y 50.3 . También se observaron algunos picos asignables a ZrO_2 tetragonal (JCPDS 88-1007) a $2\theta = 30.2; 34.5$ y 51 .

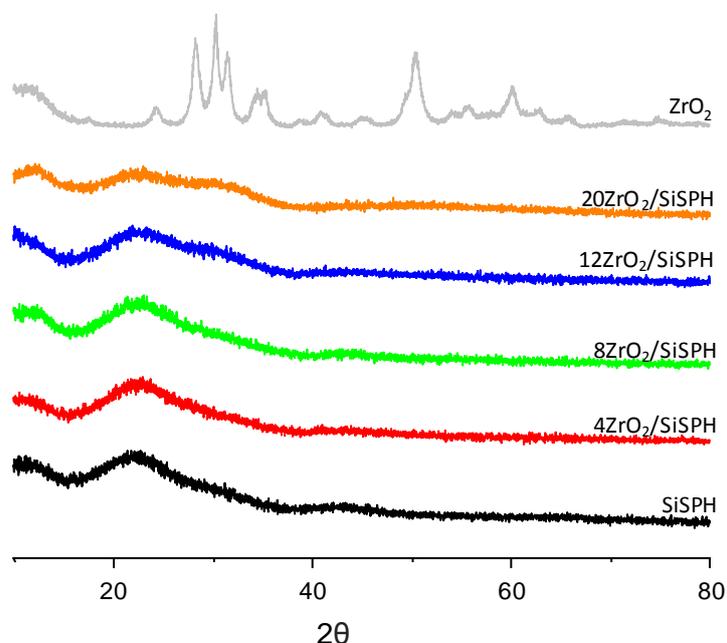


Figura 4.38. Patrones de DRX de los catalizadores de Zr/SiSPH con diferentes cantidades de Zr.

Con el fin de investigar la agregación y la coordinación de las especies de Zr en el soporte se llevó a cabo un análisis DR-UV-Vis. En la Figura 4.39 se muestran los espectros DR-UV-vis de los catalizadores, el soporte SiSPH y el ZrO_2 puro. Todos los catalizadores con presencia de Zr mostraron un pico en 203 nm, que podría atribuirse a la transferencia de carga de ligando a metal de O^{2-} a Zr^{4+} tetraédrico. Esto se debe a la presencia de especies de Zr altamente dispersas en el soporte con coordinación tetraédrica. Además, un pico de alta intensidad a 230 nm con un hombro próximo a 290 nm se observa en el ZrO_2 puro. Estas bandas se deben a la transferencia de carga Zr-O-Zr típica del ZrO_2 . La banda próxima a 290 nm se detectó tanto en

el soporte como en el catalizador con la mayor cantidad de Zr ($20\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$). Esto sugiere que en $20\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ una parte del Zr se ha depositado en la superficie de las esferas como “bulk” ZrO_2 , aunque con un tamaño de partícula muy pequeño, mientras que, aparentemente, no hay “bulk” ZrO_2 en los catalizadores $\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ restantes [Li et al., 2020a; Ramanathan et al., 2008].

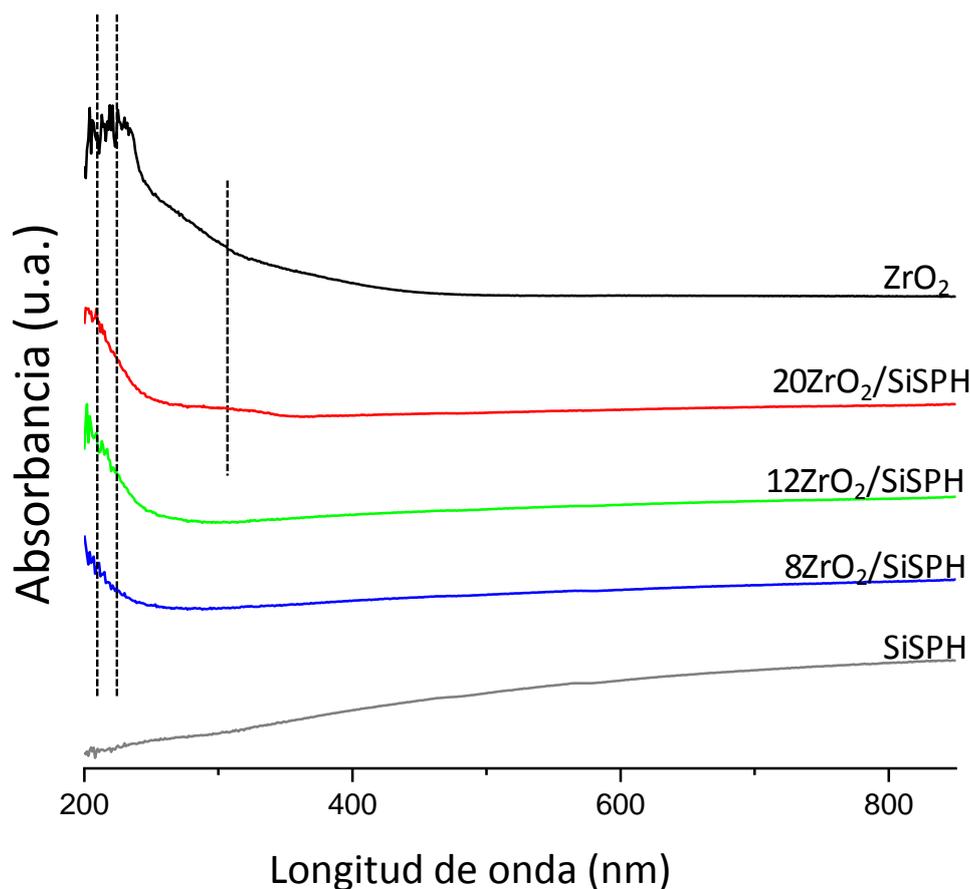


Figura 4.39. Espectros de absorción UV-vis de los catalizadores $\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ con diferentes cantidades de Zr.

Para estudiar la morfología y la ubicación del circonio en las esferas de sílice, se ha llevado a cabo un análisis TEM. La Figura 4.40 muestra las imágenes TEM del soporte SiSPH y de los catalizadores $\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ representativos. En el soporte se puede observar la estructura de micelas esféricas. Estas estructuras presentan una elevada uniformidad con un diámetro promedio de 50-65 nm. También se observaron esferas con la misma morfología y tamaño en los catalizadores soportados, lo que confirma que la estructura de las esferas permanece estable después de la adición de Zr. Por otra parte, se pudieron observar nanopartículas de ZrO_2 cubriendo las esferas, mientras que no se observaron aglomeraciones aisladas de

Resultados y discusión

nanopartículas de ZrO_2 en los catalizadores de $ZrO_2/SiSPH$. Esto significa que el circonio está bien disperso en la superficie de SiSPH. Cabe señalar que en el catalizador soportado con la mayor carga de Zr, parece que las micelas están completamente cubiertas por óxido de circonio. Sin embargo, no se observan aglomeraciones aisladas de ZrO_2 puro.

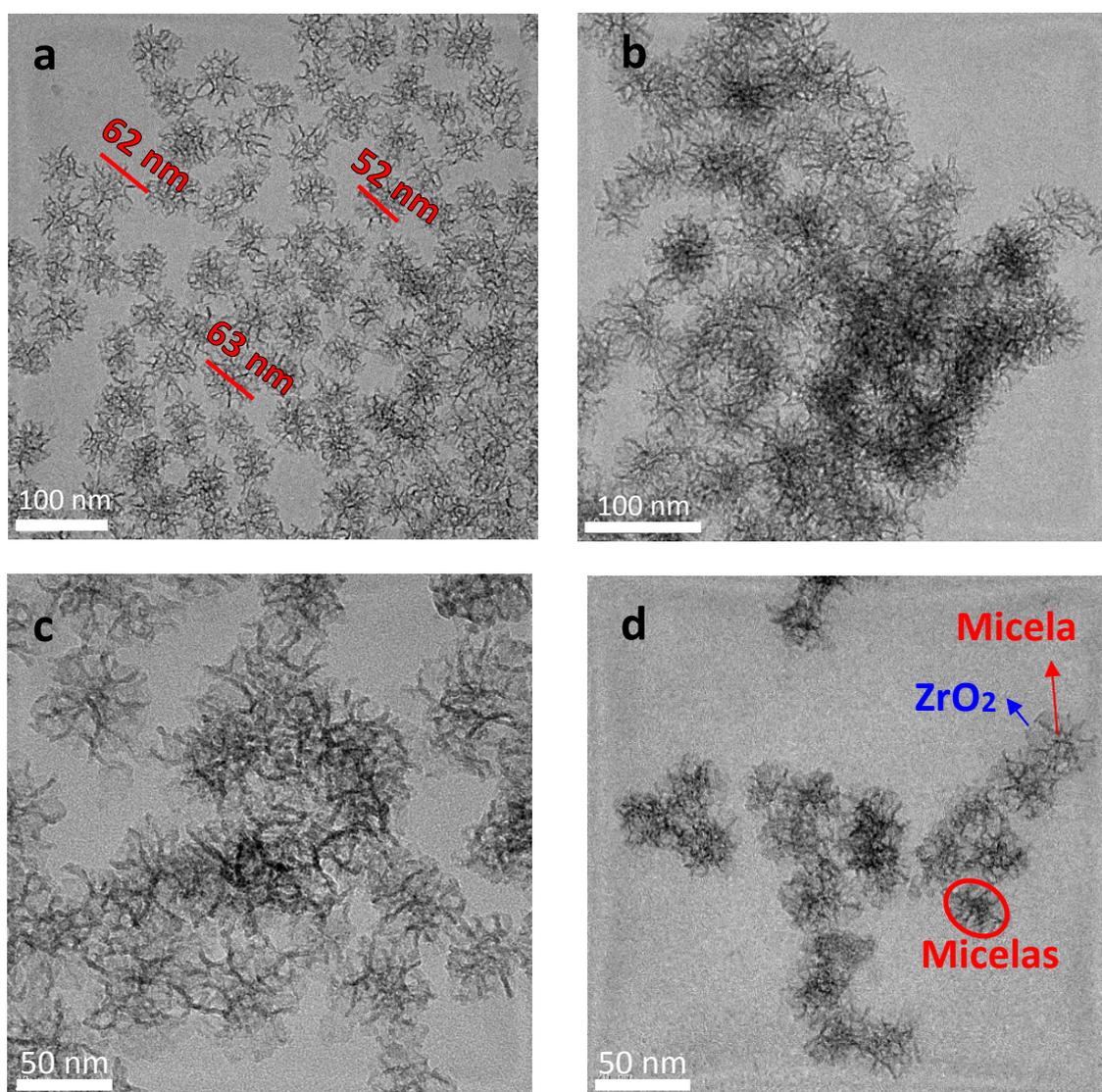


Figura 4.40. Imágenes de TEM de SiSPH (a), $4ZrO_2/SiSPH$ (b), $8ZrO_2/SiSPH$ (c), $20ZrO_2/SiSPH$ (d).

En la Figura 4.41 se muestra el análisis de FTIR que se llevó a cabo para todos los catalizadores $Zr/SiSPH$ además del ZrO_2 puro y el soporte de SiSPH. El espectro FTIR del ZrO_2 puro presenta una banda principal a 754 cm^{-1} que se puede atribuir a las vibraciones del enlace del Zr-O (stretching mode) en el ZrO_2 [Elmadani et al., 2019]. Esta banda es importante en el catalizador de ZrO_2 puro mientras que en el catalizador con mayor carga de Zr ($20ZrO_2/SiSPH$) puede observarse aunque con muy baja intensidad. En los otros catalizadores que contienen Zr no se ha detectado esta banda, lo que sugiere que no hay Zr presente como ZrO_2 "bulk" en el

Resultados y discusión

catalizador y el metal está bien disperso en el soporte. Además, la presencia de un pico de menor intensidad a 1635 cm^{-1} confirma la existencia de agua adsorbida ($\text{Zr-H}_2\text{O}$). Este pico se puede observar en el ZrO_2 puro pero también en los catalizadores con ZrO_2 . También se ha detectado un pico a 3400 cm^{-1} correspondiente a la vibración OH [Li et al., 2014] en todos los catalizadores con Zr (en los soportados y en el ZrO_2 puro), pero no en las esferas de sílice sin Zr. Estos picos en los catalizadores $x\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ pueden deberse a la presencia de grupos silanol (Si-O-H) o a la presencia de un grupo hidroxilo unido al circonio (Zr-O-H). En los catalizadores $x\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ y en el soporte puro de SiSPH también se observó un pico de alta intensidad a 1100 cm^{-1} relacionado con la asimetría de vibración de los enlaces siloxano (Si-O-Si) junto con un pico a 800 cm^{-1} debido a la vibración de enlaces Si-O-Si simétricos en la estructura [Wardhani et al., 2017].

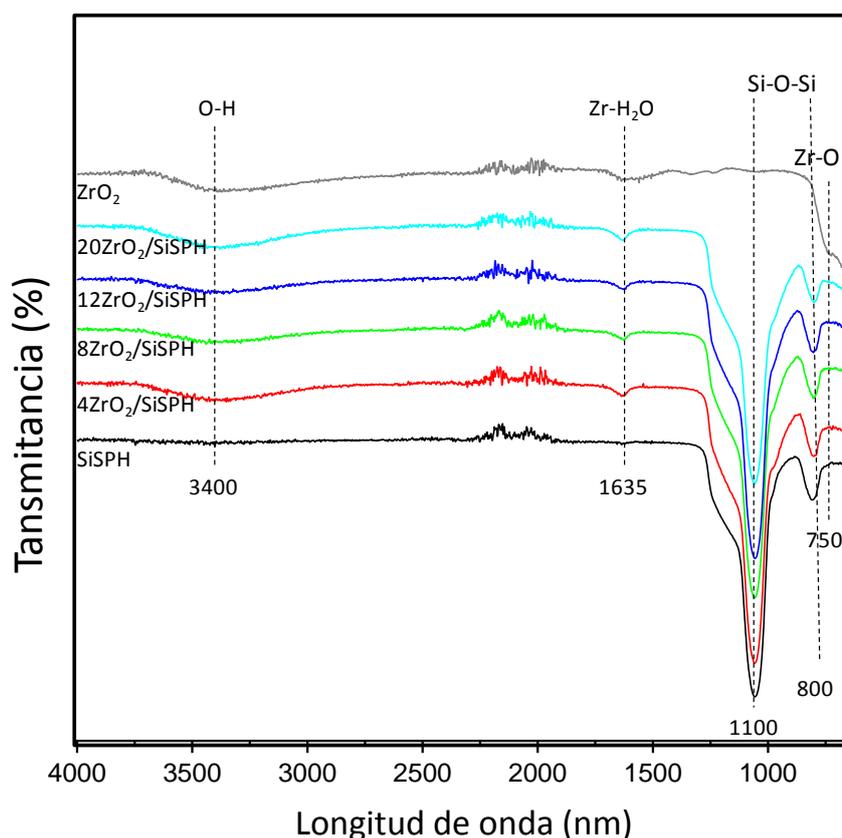


Figura 4.41. Análisis FTIR de SPH, los catalizadores de Zr y ZrO_2 puro.

En la reacción de transformación de furfural a GVL es necesaria la presencia no sólo de acidez sino también de unas características de acidez determinadas. Así, es fundamental saber, tanto

la fuerza ácida como el tipo de centros (Brønsted o Lewis) así como la proporción de ellos. Para ello, se ha realizado un estudio detallado de la acidez de los catalizadores.

La acidez de los catalizadores se ha estudiado mediante la realización de análisis de NH_3 -TPD y espectroscopía FTIR de piridina adsorbida. La Figura 4.42 muestra los perfiles de NH_3 -TPD para todos los catalizadores de $\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$, así como los de ZrO_2 puro y el soporte de SiSPH.

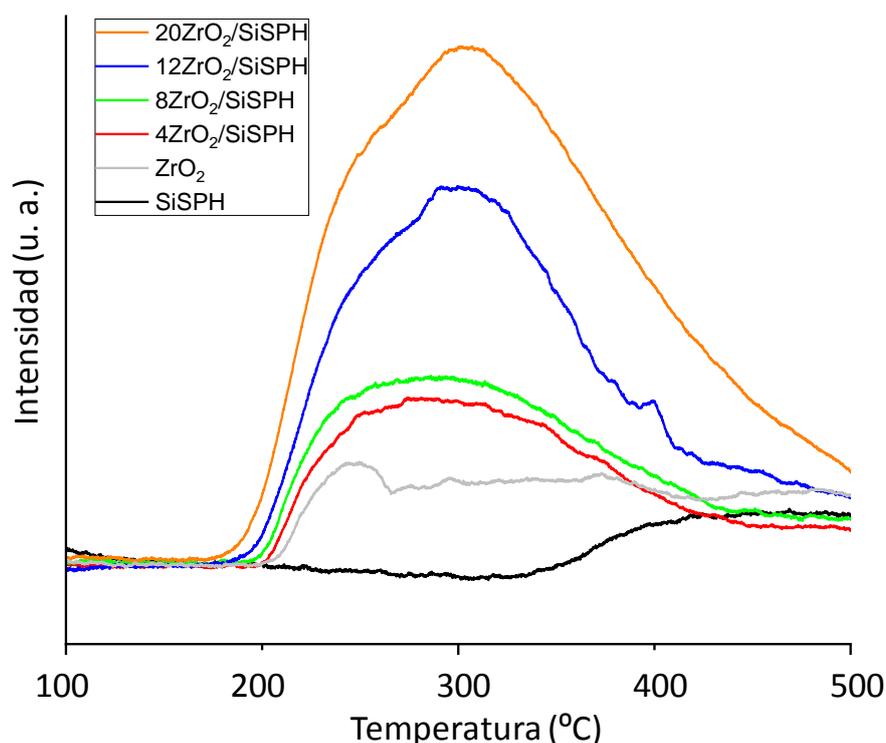


Figura 4.42. Perfiles de NH_3 -TPD del soporte SiSPH, $4\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$, $8\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$, $12\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$, $20\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ y ZrO_2 puro.

Mediante esta técnica también se ha determinado la acidez total de los catalizadores (conociendo la cantidad de amoníaco que se ha adsorbido) (Tabla 4.22). Si se desconvoluciona, se pueden proponer tres tipos de centros dependiendo de su fuerza: acidez débil, moderada o fuerte centradas en 175, 250 o 350 °C, respectivamente [Zhang et al., 2019]. En el soporte de SiSPH, la desorción comienza a los 300 °C, lo que indica que la mayoría de los centros ácidos son centros ácidos fuertes. Sin embargo, tiene la acidez más baja por masa de catalizador ($24.5 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}$). La adición de Zr no cambia sustancialmente la proporción de los diferentes tipos de centros ácidos puesto que los perfiles de NH_3 -TPD de los catalizadores con diferentes proporciones Zr/Si son similares. Curiosamente, la acidez total aumenta cuando se agregan cantidades más altas de Zr. Así, la cantidad de NH_3 adsorbida en $4\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ es $87.2 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ mientras que para $20\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ es $155.7 \mu\text{mol NH}_3/\text{g}$. Sin embargo, se observa una

Resultados y discusión

disminución de la acidez por gramo de catalizador para el ZrO_2 puro. Esta disminución de la acidez puede estar relacionada con su menor área superficial (para ZrO_2 puro el S_{BET} es de $54.5 \text{ m}^2/\text{g}$) si se compara con los catalizadores Zr/SiSPH (áreas entre 380 y $540 \text{ m}^2/\text{g}$). De hecho, si se determina la acidez normalizada por área superficial, se puede observar que la acidez aumenta en todos los casos con la carga de Zr, siendo la muestra de ZrO_2 puro la que presenta los valores más altos. En el soporte la cantidad de amonio adsorbida por área es $0.04 \text{ } \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ mientras que en el ZrO_2 puro el valor es notablemente superior ($1.43 \text{ } \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$). Para los catalizadores Zr/SiSPH se observaron valores intermedios.

Para investigar la proporción relativa de centros ácidos de Lewis (LAS) y Brønsted (BAS) se utilizó la espectroscopia FTIR de piridina adsorbida (FTIR-pyr). La Figura 4.43 muestra los espectros FTIR recopilados de todos los catalizadores, el soporte y el ZrO_2 puro. Las bandas de adsorción a 1445 , 1575 y 1600 cm^{-1} indican la existencia de piridina unida coordinadamente en LAS. La intensidad de estas bandas disminuye después de aumentar la temperatura de evacuación para los óxidos metálicos mixtos, pero con ZrO_2 puro esta disminución es menos marcada, al igual que con otros óxidos metálicos mixtos [Carniti et al., 2016]. Las bandas de adsorción a 1550 y 1640 cm^{-1} están relacionadas con la presencia de piridina unida coordinadamente con BAS [Rao et al., 2019]. El soporte de SiSPH también fue analizado por FTIR-piridina y, aparentemente, no aparecieron picos en estas frecuencias relacionados con la presencia de BAS o LAS. En el resto de catalizadores se pudieron apreciar claramente picos intensos relacionados con la presencia de LAS. Estos picos se hicieron más intensos con el aumento de la cantidad de ZrO_2 añadida. Por otro lado, se encontró una baja cantidad de BAS en los catalizadores de Zr (baja intensidad de las bandas a 1630 y 1540 cm^{-1}). De hecho, después de la evacuación a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, estos picos de BAS apenas se pueden detectar. Además, se pudo observar un ligero aumento cuando la cantidad de Zr añadida era mayor, lo que significa que la cantidad de BAS aumenta al aumentar la carga de Zr. Sin embargo, las bandas correspondientes a BAS no se pueden observar para el ZrO_2 puro. Esto está de acuerdo con la ausencia de la banda Zr-OH por FTIR (Figura 4.41).

Resultados y discusión

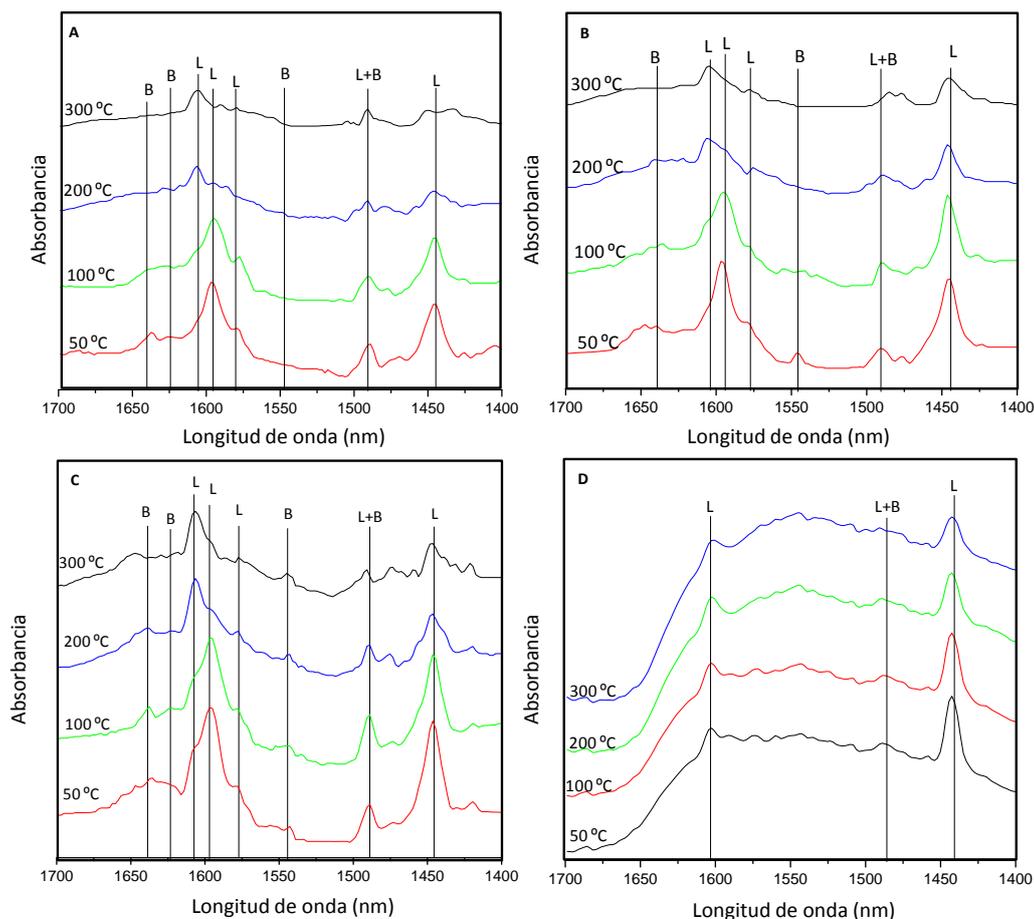


Figura 4.43. Espectro FTIR de piridina adsorbida a diferentes temperaturas sobre (A) $8\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ (B) $12\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ (C) $20\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ y (D) ZrO_2 .

La Tabla 4.22 también muestra la cantidad relativa de los diferentes centros ácidos (proporción BAS/LAS). Esta relación se calculó para catalizadores de $\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ utilizando las áreas de pico normalizadas a 1630 y 1450 cm^{-1} de los espectros FTIR después de la desorción a 200 °C . Así, se puede observar que la relación BAS/LAS aumenta desde 0.04 para $8\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ hasta 0.13 para $20\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$, por lo que se concluyó que agregando Zr a este soporte basado en silicio y usando este método de impregnación, se pueden generar BAS. Esto está de acuerdo con lo observado por Saito et al. [Saito et al., 2021], en el que una alta densidad de LAS y una superficie con grupos $-\text{OH}$ dan lugar a la formación de BAS sobre un soporte silícico. Además, si los grupos silanol superficiales residuales están presentes en el soporte (o se pueden crear durante el método de síntesis), también se puede formar una baja concentración de BAS, tal como se propuso previamente en otro estudio [Iglesias et al., 2018].

Resultados y discusión

Tabla 4.22. Acidez obtenida del TPD- NH₃ de los catalizadores y el ratio BAS/LAS calculado con el análisis FTIR-piridina.

Catalizador	Acidez total ($\mu\text{moles NH}_3/\text{g}$) ^a	Acidez por área ($\mu\text{moles NH}_3/\text{m}^2$) ^a	BAS/LAS ratio ^b
SiSPH	24.5	0.04	- ^c
4ZrO ₂ /SiSPH	87.2	0.16	n.a ^d
8ZrO ₂ /SiSPH	99.5	0.21	0.04
12ZrO ₂ /SiSPH	117.7	0.24	0.08
20ZrO ₂ /SiSPH	155.7	0.41	0.13
ZrO ₂	78.2	1.43	0

^a determinado por TPD de amoniaco adsorbido; ^b determinado por FTIR de piridina adsorbida; ^c no se observaron bandas correspondientes a BAS o LAS; ^d n.a significa muestra no analizada.

b) Resultados catalíticos.

La transformación catalítica de furfural en GVL en una sola etapa se ha llevado a cabo usando 2-propanol como disolvente y como fuente de hidrógeno. La Tabla 4.23 muestra los resultados catalíticos en la transformación de furfural (FF) a 180 °C y un tiempo de reacción de 5 h para los catalizadores Zr/SiSPH así como para el soporte de SiSPH y ZrO₂ puro.

Curiosamente, tanto para ZrO₂ puro como para el soporte SiSPH, no se observó producción de γ -valerolactona (GVL). De hecho, no se detectaron ni siquiera trazas. Sin embargo, los catalizadores de Zr/SiSPH obtuvieron un alto rendimiento a GVL (en todos los casos por encima del 45 %, excepto el catalizador 20ZrO₂/SiSPH), aunque los resultados catalíticos varían en función de la carga de Zr del catalizador (Figura 4.44). La mayor formación de GVL se logró empleando el catalizador con una carga intermedia de Zr (8ZrO₂/SiSPH) alcanzando un rendimiento a GVL del 64 %. El orden de rendimiento a GVL siguió la secuencia: 8ZrO₂/SiSPH (64 %) > 10ZrO₂/SiSPH (57.5 %) > 12ZrO₂/SiSPH (47 %) > 6ZrO₂/SiSPH (46.2 %) > 4ZrO₂/SiSPH-30 (45.6 %) > 20ZrO₂/SiSPH-5 (19.4 %) > ZrO₂, SiSPH (0 %). En el caso de los catalizadores Zr/SiSPH el principal producto de reacción fue GVL aunque también se detectaron cantidades importantes de otros compuestos como furfural alcohol (FAL), furfural eter (FE), isopropil levulinato (IPL), ácido levulínico (LA) y furfural acetato.

Resultados y discusión

Tabla 4.23. Resultados catalíticos de la conversión de furfural en GVL en una sola etapa utilizando catalizadores de ZrO_2 soportados sobre SiSPH.^a

Catalizador	Conversión	Rendimiento (%)					Selectividad a GVL (%)
	FF (%)	GVL	IPL	FAL	FE	Otros ^b	
ZrO_2	>98	0	0	93.6	3	3.4	0
$20ZrO_2/SiSPH$	>98	19.4	1.0	1.4	52.9	24.4	19.4
$12ZrO_2/SiSPH$	>98	47.0	2.5	1.5	34.5	14.5	47.0
$10ZrO_2/SiSPH$	>98	57.5	1.1	3.8	4.0	32.0	57.5
$8ZrO_2/SiSPH$	>98	64.0	1.0	2.9	5.3	26.5	72.8
$6ZrO_2/SiSPH$	>98	46.2	1.9	3.4	15.1	31.5	46.2
$4ZrO_2/SiSPH$	>98	45.6	1.1	1.1	37.9	14.3	45.6
SiSPH	7,5	0	0	2.1	0	5.4	0

^a Condiciones de reacción: 5 mL de 2-propanol, 0.25 mmol de FF, 0.2 g de catalizador, 180 °C, 5 h (FF: furfural, FAL: furfural alcohol, IPL: isopropil levulinato, IHP: isopropil 4-hidroxi-pentanoato, GVL: γ -valerolactona).

^b Moles de FF transformados en otros productos.

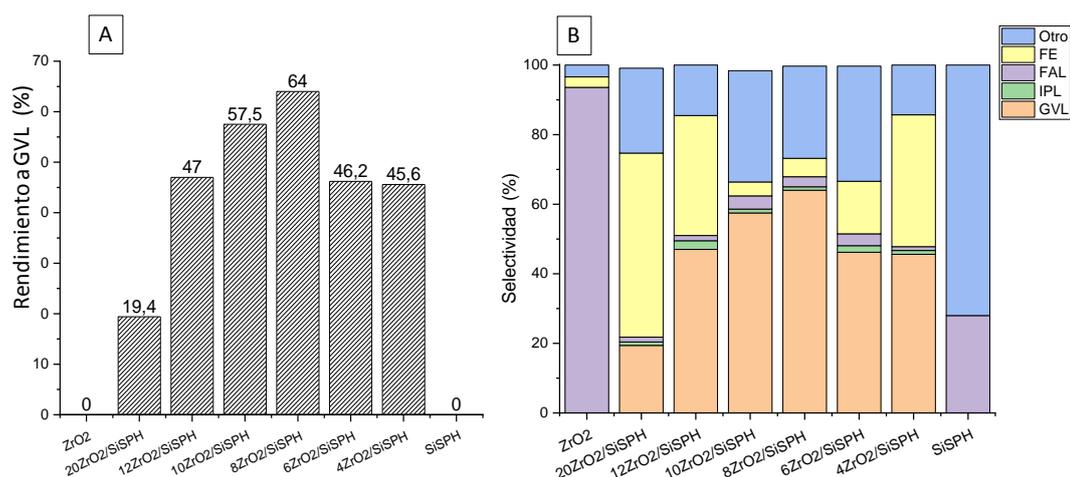


Figura 4.44. Rendimientos a GVL (A) y a productos (B) en la transformación de FF a GVL usando catalizadores de Zr soportado sobre esferas silíceas ($xZrO_2/SiSPH$). También se incluyen los resultados correspondientes al ZrO_2 puro y el soporte SiSPH. Condiciones de reacción: 5 mL de 2-propanol, 0.25 mmol de FF, 0.2 g de catalizador, 180 °C, 5 h.

Los resultados obtenidos indican que la mayor formación de GVL se da para contenidos intermedios de Zr. Un contenido real de 6.9 % en peso de ZrO_2 ($8ZrO_2/SiSPH$) resultó ser el óptimo. Por lo tanto, el catalizador $8ZrO_2/SiSPH$ fue seleccionado para realizar más transformaciones de FF en GVL en las mismas condiciones experimentales pero variando el tiempo de reacción para observar la influencia de este en el rendimiento a GVL y observar como varía la formación de los productos intermedios. La Figura 4.45 muestra el rendimiento a los productos de reacción con este catalizador después 0.25, 0.5, 1, 2, 5 y 8 horas de reacción.

Resultados y discusión

Tras 15 minutos de reacción, la conversión de FF fue de 68 % (Tabla 4.24). En este caso, se observó un alto rendimiento a FAL (aproximadamente 55 %) pero bajos rendimientos a FE, IPL y GVL. Después de 30 minutos de reacción, se observó un incremento drástico de la conversión de FF, alcanzando valores muy próximos al 100 %. Además, se encontró una distribución de productos muy diferentes. Así, el rendimiento a FAL disminuyó y el rendimiento a FE aumentó en comparación con los resultados obtenidos tras 15 min de reacción. Además, se observaron rendimientos bajos para IPL y GVL. El mayor rendimiento a FE se logró después de 1 hora de reacción, con unos valores cercanos al 73 %, siendo el rendimiento a FAL sólo de 1.7 %. Esto significa que FF primero se transforma en FAL y luego el FAL reacciona con 2-propanol para producir FE. Después de 1 hora de reacción, el rendimiento a IPL aumentó hasta el 10 % y el rendimiento a GVL seguía siendo muy bajo (5 %). Después de 2 horas, el rendimiento a FE disminuyó hasta 55 % mientras que el rendimiento a GVL aumentó hasta un 17 %. Después de 5 horas de reacción se observó un aumento notable en el rendimiento de GVL (64 %), y una disminución drástica del rendimiento a FE (de aproximadamente un 5 %). Esta tendencia sugiere que el FE se transforma en IPL en la reacción de hidratación/apertura del anillo, que es la etapa que determina la velocidad. El mayor rendimiento a GVL fue del 73 % después de 8 horas de reacción, aunque se ralentizó el aumento del rendimiento de GVL con el tiempo.

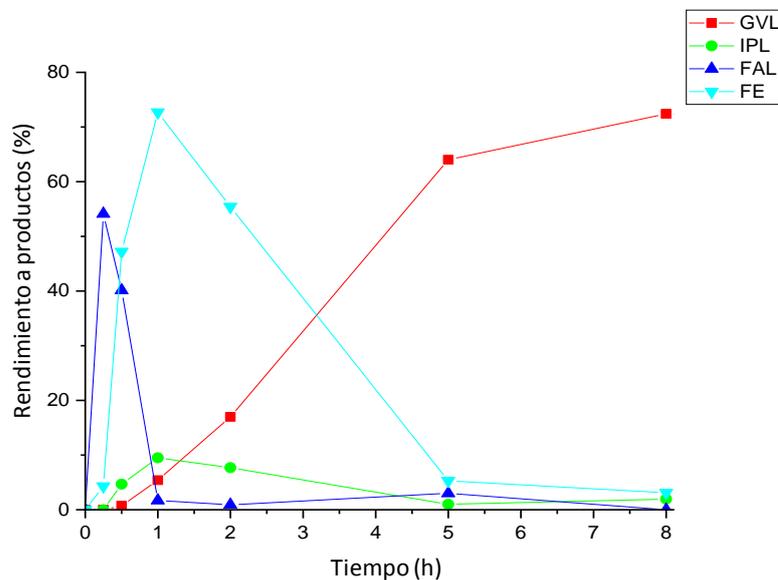


Figura 4.45. Rendimiento a productos a diferentes tiempos con el catalizador $8\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$. Condiciones de reacción: 5 mL de 2-propanol; 0.25 mM de FF; 0.2 g de catalizador, temperatura de reacción: 180 °C.

Resultados y discusión

Tabla 4.24. Resultados catalíticos de la conversión de furfural en GVL usando $8\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ a diferentes tiempos de reacción.^a

Tiempo (h)	Conversión de FF (%)	Rendimiento (%)					Selectividad a GVL (%)
		GVL	IPL	FAL	FE	Otros ^b	
0.25	68.3	0	0	54.1	4.3	9.8	0
0.5		0.7	4.7	40.1	47.2	6.8	0.7
1		5.4	9.5	1.7	72.7	10.7	5.4
2		17.0	7.7	0.9	55.4	17.9	17.0
5		64.0	1.0	2.9	5.3	26.5	64.0
8	≥98	72.4	2.0	0	3.1	22.5	72.4

^a Condiciones de reacción: 5 mL de 2-propanol; 0.25 mmol de FF; 0.2 g de catalizador; temperatura de reacción: 180 °C (FF: furfural, FAL: furfural alcohol, IPL: isopropil levulinato, IHP: isopropil 4-hidroxipentanoato, GVL: γ -valerolactona).

^b Moles de FF transformados en otros productos.

Como se observó, a pequeños tiempos de reacción se alcanzaron altos rendimientos a FE, lo que hizo ver que el paso de FE a IPL era la etapa determinante de velocidad. Así, cuando el tiempo aumenta el rendimiento a FE tiene a disminuir a favor de la formación de GVL. Por lo tanto, para justificar cuantitativamente estas interpretaciones se realizó una simulación cinética de acuerdo al mecanismo de reacción propuesto. La Figura 4.46 reproduce, con notable acuerdo, los resultados experimentales de la Figura 4.45. En este caso, la constante de velocidad correspondiente a la transformación de FE en IPL (considerado como el paso determinante de la velocidad) tiene un valor 8 veces menor que el más lento entre todos los demás pasos; un hecho que lo confirmaría como la etapa determinante de velocidad.

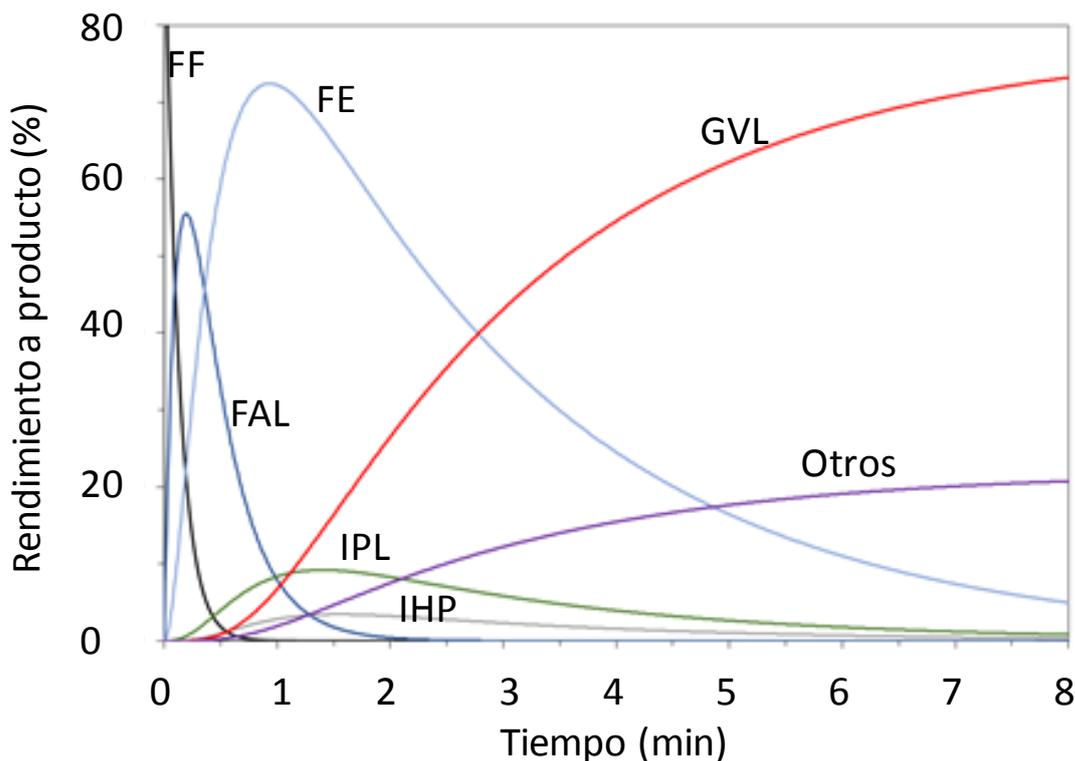


Figura 4.46. Cinética de reacción para la conversión de FF a GVL, con los diferentes intermedios de reacción (FF: furfural, FAL: furfuril alcohol, IPL: isopropil levulinato, IHP: isopropil 4-hidroxi-pentanoato, GVL: γ -valerolactona).

a) *Discusión.*

En el presente trabajo se ha observado que es necesaria la presencia tanto de circonio como del soporte SiSPH para poder obtener GVL a partir de FF con un alto rendimiento, ya que ni con SiSPH ni con ZrO_2 puro se detectó rendimiento a GVL. Con ZrO_2 puro el producto mayoritario observado fue el FAL, con una selectividad próxima al 95 %. Esto pudo ser debido a la falta de centros ácidos de Brønsted en este catalizador, ya que como se ha demostrado anteriormente [Zhang et al., 2019], la presencia de centros ácidos de Brønsted (BAS) y Lewis (LAS) además de una temperatura elevada es necesaria para llevar a cabo la ciclación de alquil levulinatos a GVL. Además, se requieren BAS para abrir el anillo del FE y formar el isopropil levulinato (IPL). Indicar que el paso de FF a FE genera agua, la cual es necesaria para transformar posteriormente FE en IPL [Rao et al., 2019; Iglesias et al., 2018; García-Sancho et al., 2021; Li et al., 2020a]

En un estudio reciente realizado por Maderuelo-Solera et al. [Maderuelo-Solera et al., 2021] se sintetizó un soporte silícico similar y, sobre él, se impregnó Zr. En este trabajo el mayor

Resultados y discusión

rendimiento a GVL se obtuvo con un catalizador con un contenido de ZrO_2 de 6.8 % en masa. Con este catalizador después de 6 horas de reacción a 170 °C, se lograron rendimientos a GVL (inferiores al 20 %) mucho más bajos que en el presente estudio, donde se alcanzaron rendimientos a GVL del 72.4 %. Estas diferencias se deben probablemente a variaciones en la síntesis de los catalizadores o a cambios en las condiciones de reacción (una concentración de furfural más baja y una mayor temperatura de reacción).

Según los resultados obtenidos a diferentes tiempos de reacción usando nuestros catalizadores ($ZrO_2/SiSPH$) y 2-propanol como disolvente y como donador de hidrógeno, se ha propuesto el siguiente esquema de reacción en cascada (Figura 4.47). En este caso, la presencia de ambos centros BAS y LAS parece ser necesaria para que se produzca este mecanismo de reacción propuesto y se obtengan altos rendimientos a GVL. Además, se requiere optimizar la relación BAS/LAS para aumentar la formación de GVL.

Por lo tanto, a la vista de nuestros resultados y de acuerdo con trabajos previos, un catalizador eficaz para transformar FF en GVL debe poseer acidez de Lewis elevada y una cantidad suficiente de acidez de Brønsted.

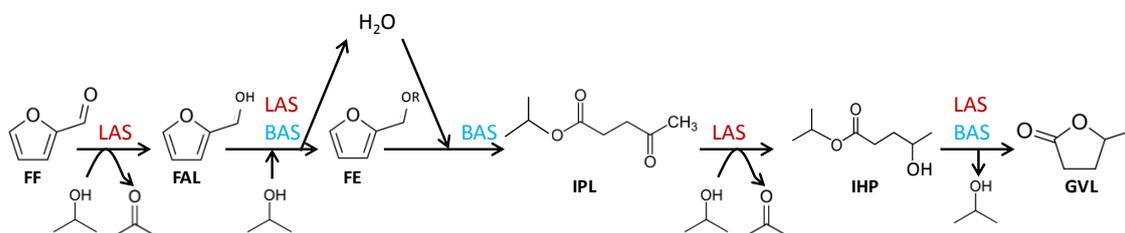


Figura 4.47. Mecanismo de reacción propuesto para la conversión de FF en GVL en una sola etapa usando catalizadores de $ZrO_2/SiSPH$. (FF: furfural, FAL: furfural alcohol, IPL: isopropil levulato, IHP: isopropil 4-hidroxi-pentanoato, GVL: γ -valerolactona).

Como el agua se produce simultáneamente (después de la transformación de FAL en FE) y se usa (para transformar FE en IPL, el paso que determina la velocidad), se quiso observar la influencia de ésta en el medio de reacción. De esta manera se podría observar si la adición de agua aumenta el rendimiento a GVL o no. Para ello, se realizaron ensayos catalíticos añadiendo agua al medio de reacción con el fin de determinar si la concentración de agua podía ser un factor limitante. En la Tabla 4.25 aparecen comparados los resultados catalíticos añadiendo una pequeña proporción de agua y sin agua (solo 2-propanol). Si se agrega agua a la reacción, la formación de GVL disminuyó significativamente, formándose otros productos. Esto podría

Resultados y discusión

deberse a que el agua se puede adsorber en los grupos -OH de la superficie a altas temperaturas. Esta adsorción en el catalizador podría bloquear los centros ácidos que están disponibles para llevar a cabo la reacción para producir GVL, disminuyendo así su formación. Como se observó en un estudio de Wang et al [Wang et al., 2015b], el catalizador sintetizado en agua fue menos resistente a la adsorción de agua que otros catalizadores sintetizados en medios fluorados. Esta adición de agua al medio de reacción podría dar como resultado una inhibición competitiva de los centros activos. Además, en otro estudio [Winoto et al., 2016] que utilizó catalizadores de Sn-Al-Beta y 2-propanol como disolvente y donante de hidrógeno, el rendimiento a GVL disminuyó de 54.2 a 0 % cuando se añadió un 10 % de agua al medio de reacción.

Tabla 4.25. Resultados catalíticos de la conversión de FF usando $8\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ a diferentes tiempos de reacción con y sin la adición de agua.^a

Tiempo de reacción (h)	2-propanol :agua (v:v)	Conversión de FF (%)	Rendimiento (%)					Selectividad a GVL (%)
			GVL	IPL	FAL	FE	Otros ^b	
2	10:00	≥98	46.5	10	3.4	3.5	36.7	46.5
2	9:1	84.3	1.3	10.9	7.7	0	64.4	1.5
5	10:00	≥98	64	0	2.9	5.3	27.8	72.8
5	9:1	≥98	7.8	35	0.9	0	55.2	7.8

^aCondiciones de reacción: 5 mL de disolvente, 0.25 mmol de FF, 0.2 g de catalizador, 180 °C.

^bMoles de FF transformados en otros productos.

Por otra parte se estudió el uso de otros disolventes para llevar a cabo la reacción. En concreto, se estudiaron tanto el etanol como el agua (Tabla 4.26). Como se esperaba el rendimiento a GVL cuando se usa agua como disolvente es nulo, ya que el agua no puede actuar como fuente de hidrógeno, ya que no puede disociarse en estas condiciones de trabajo. Además la baja reactividad de los ácidos de Brønsted en agua puede ser causado en parte por el aumento en la solvatación del protón ácido por las moléculas del agua [Mellmer et al., 2014]. Cuando se usa etanol como fuente de hidrógeno para la hidrogenación de FF a GVL, el rendimiento a GVL fue menor (del 26.3 %) que el obtenido a partir de 2-propanol (64 %). Habitualmente, los alcoholes secundarios producen generalmente mejores rendimientos a GVL que los alcoholes primarios debido a que los alcoholes primarios muestran una descomposición lenta para donar un átomo de hidrógeno, lo que dificulta la el proceso de hidrogenación por transferencia catalítica [Tang et al., 2015; Dutta et al., 2019].

Resultados y discusión

Tabla 4.26. Resultados catalíticos para la conversión de FF a GVL en una sola etapa usando $8\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$ y variando el disolvente utilizado.^a

Disolvente	Conversión furfural (%) ^a	Rendimiento (%)					Selectividad a GVL (%)
		GVL	IPL	FAL	FE	Otros ^b	
Agua	1.3	0	0	0	0	1.3	0
Etanol	>98	26.3	21.5*	0.9	19.5	30.9	26.3
2-propanol	>98	64.0	1.0	2.9	5.3	26.5	64.0

^aCondiciones de reacción: 5 mL de disolvente, 0.25 mmol de FF, 0.2 g de catalizador, 180 °C, 5 h.

^bMoles de FF transformados en otros productos.

*etil levulinato

El contenido de Zr óptimo para alcanzar el máximo rendimiento a GVL utilizando el soporte de SiSPH fue del 6.8 % en masa de Zr. Como se ha comentado anteriormente, se necesita la presencia de LAS y BAS en cierta proporción para producir GVL y, en el caso del catalizador $8\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$, esta relación de BAS/LAS es de 0.04.

Aunque el soporte de SiSPH no presenta centros ácidos de Lewis consistentes (de acuerdo con los resultados de FTIR-piridina) al agregar Zr se forman BAS de manera que la relación BAS/LAS aumenta a pesar de que el ZrO_2 puro no presenta BAS apreciables. La formación de BAS en Zr sobre un soporte silíceo como SiSPH debe ser causada por la presencia de una alta densidad de LAS interactuando con grupos $-\text{OH}$ superficiales, como sugieren Saito et al. [Saito et al., 2021]. Así, al contrario de lo que podría esperarse, se produce una mayor formación de BAS a mayores cargas de Zr en las que hay una mayor concentración de LAS. La disminución de los rendimientos de GVL observada para cargas altas de Zr, como en el catalizador con 20 % en masa de Zr, puede deberse a la formación de grupos de partículas de ZrO_2 "bulk" con baja interacción con el soporte que son no selectivas.

Para comparar la efectividad del soporte sintetizado (SiSPH) en la transformación de FF a GVL, se utilizaron como soportes de Zr una sílice comercial y una zeolita Y desaluminada (relación molar Si/Al de 15) (HY-15). Esta zeolita desaluminada se ha descrito previamente en la bibliografía destacando por su alta capacidad para la formación de GVL [Zhang et al., 2019]. Para la preparación de los catalizadores, la carga de Zr utilizada fue la del catalizador Zr/SiSPH óptimo ($8\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$) (Tabla 4.27). Usando sílice amorfa como soporte, $8\text{ZrO}_2/\text{Sílice}$, se logró un bajo rendimiento a GVL del 7.4 %. El uso de la zeolita Y desaluminada dio lugar a un rendimiento a GVL de 62.7%, que es ligeramente inferior al obtenido con $8\text{ZrO}_2/\text{SiSPH}$.

Resultados y discusión

Curiosamente, las esferas de sílice probadas en el presente trabajo parecen ser un soporte tan o más eficiente para ZrO_2 como la zeolita Y desaluminada para producir GVL a partir de FF en estas condiciones de reacción.

Tabla 4.27. Rendimiento a GVL a partir de FF usando tres soportes diferentes: SiSPH, sílice comercial y zeolita Y desaluminizada (HY-15).^a

Catalizador	Conversión furfural (%)	Rendimiento (%)					Selectividad a GVL (%)
		GVL	IPL	FAL	FE	Otros ^b	
8ZrO ₂ /Silica		17.4	7.4	-	1.2	73	17.3
8ZrO ₂ /HY-15		62.7	-	-	3.7	32.6	62.6
8ZrO ₂ /SiSPH	≥98	64	1	2.9	5.3	28.7	64

^aCondiciones de reacción: 5 mL de disolvente, 0.25 mmol de FF, 0.2 g de catalizador, 180 °C, 5 h.

^bMoles de FF transformados en otros productos.

Por último, se estudió tanto la reproducibilidad de los experimentos como la estabilidad del catalizador 8ZrO₂/SiSPH. Luego, se realizaron 4 experimentos usando las mismas condiciones de reacción (5 mL de 2-propanol, 0.25 mmol de FF, catalizador (0.2 g), 180 °C y 5 horas). La distribución del producto fue muy similar en todos los casos, y los rendimientos a GVL fueron 64.0, 63.5, 65.9 y 62.6%, demostrando una alta reproducibilidad (Figura 4.48A). También se estudió la estabilidad después de 4 usos mostrando una desactivación importante, aunque tras el 2º ciclo el rendimiento a GVL se mantuvo constante (Figura 4.48B).

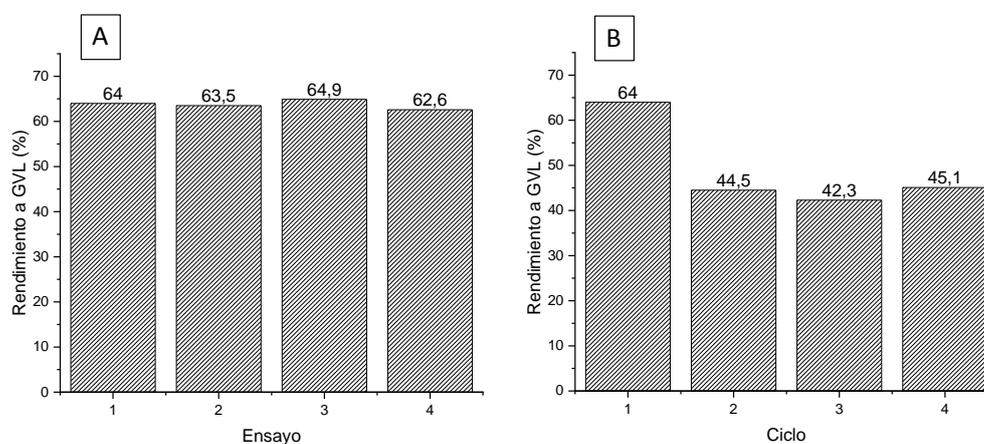


Figura 4.48. Estudio de la reproducibilidad de los ensayos (A) y de la estabilidad (B) del catalizador 8ZrO₂/SiSPH. Condiciones de reacción: 5 mL de 2-propanol, 0.25 mmol de FF, 0.2 g de catalizador, 180 °C y 5 horas.

Con el objeto de conocer el motivo de la desactivación se determinó el contenido de Zr tras los diferentes usos. Mientras que en el catalizador fresco había un 6.9 % de Zr en masa, tras el primer ciclo el contenido en ZrO₂ había caído hasta un 4.5 %. Es interesante destacar que tras los posteriores usos, no se observó una posterior disminución en el contenido de ZrO₂ (4.4 y 4.5 % tras el tercer y cuarto ciclo, respectivamente).

Resultados y discusión

4.3.2. Producción de γ -valerolactona a partir de furfural usando catalizadores de Zr soportados sobre sepiolita (ZrO_2 /Sep).

Para este apartado se sintetizaron catalizadores de Zr soportados sobre sepiolita mediante impregnación simple con diferentes contenidos de Zr (Tabla 4.28). Todos los catalizadores fueron caracterizados mediante diferentes técnicas para determinar sus propiedades estructurales y morfológicas así como su basicidad y acidez, y observar como influían estas en la actividad catalítica y en el rendimiento a GVL producido. Todos los catalizadores fueron probados para transformar FF en GVL usando 2-propanol como disolvente y fuente de hidrógeno y temperaturas de 180 °C para llevar a cabo la reacción. Se seleccionó el catalizador con mayor actividad catalítica y se realizaron ensayos a diferentes tiempos de reacción así como ensayos de reciclabilidad.

Tabla 4.28. Catalizadores utilizados en la conversión de FF a GVL.

Muestra	Soporte	Carga de Zr (% en masa)
Sepiolita	Sepiolita	0
Sep cal ^a	Sepiolita	0
2,5ZrO ₂ /Sep	Sepiolita	2.5
6,5ZrO ₂ /Sep	Sepiolita	6.5
9ZrO ₂ /Sep	Sepiolita	9
12ZrO ₂ /Sep	Sepiolita	12
17ZrO ₂ /Sep	Sepiolita	17
29ZrO ₂ /Sep	Sepiolita	29
ZrO ₂	-	100

a) Caracterización.

Los catalizadores de Zr soportados en sepiolita se han caracterizado para conocer las características superficiales, estructurales y las propiedades ácido-base. La Tabla 4.29 muestra las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de $xZrO_2$ /Sep medidas por diferentes técnicas. El área superficial BET de las muestras se determinó por adsorción-desorción de N₂. La sepiolita tiene una elevada área superficial de 320.5 m²/g, la cual, tras ser calcinada desciende hasta 160 m²/g. Por otra parte, el ZrO₂ puro solo presenta un área superficial de 54.5 m²/g. Cuando se agregó Zr al soporte, el área superficial disminuyó respecto de la sepiolita. En el catalizador con un 2.5 % en peso de ZrO₂, la superficie disminuyó ligeramente hasta 156.9 m²/g. Contenidos en ZrO₂ entre 2.5 y 12 % en peso supusieron una caída adicional del área superficial (entre 125 y 130 m²/g). Para las mayores cantidades de ZrO₂ añadida (17 y 29 % en peso) el área superficial disminuyó hasta 117-119 m²/g.

Tabla 4.29. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, la sepiolita y el ZrO₂ puro.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	Acidez [mmol NH ₃ /g]	Acidez (μmol NH ₃ /m ²)	Acidez por ZrO ₂ (mmol NH ₃ /g _{ZrO2}) ^b	Basicidad [mmol CO ₂ /g]	Basicidad [μmoles CO ₂ /m ²]	Basicidad por ZrO ₂ (mmol NH ₃ /g _{ZrO2}) ^b	Centros Básicos/ Ácidos
Sepiolita	320.5	131.1	409	-	7.7	24.1	-	0.059
Sep cal ^a	160.1	20.1	109	-	0.5	3.0	-	0.024
2,5ZrO ₂ /Sep	156.9	127.9	815	4312	4.9	30.9	176	0.038
6,5ZrO ₂ /Sep	128.0	173.4	1355	2555	5.4	42.2	81.7	0.031
9ZrO ₂ /Sep	126.5	174.3	1378	1713	6.2	49.0	63.3	0.035
12ZrO ₂ /Sep	125.3	191.9	1532	1432	5.7	45.5	43.3	0.031
17ZrO ₂ /Sep	119.2	219.4	1841	1172	7.5	62.6	41.2	0.034
29ZrO ₂ /Sep	117.0	324.1	2770	1048	7.1	60.9	22.8	0.022
ZrO ₂	54.5	78.2	1435	78.2	1.9	34.4	1.9	0.023

^aSepiolita calcinada del mismo modo que los catalizadores (500 °C durante 6 horas).

^bValores determinados por el ZrO₂ presente en el catalizador.

La acidez y la basicidad de estos catalizadores se estimó mediante desorción a temperatura programada de NH₃ y CO₂ (TPD-NH₃ y TPD-CO₂), respectivamente. Como se muestra en la Tabla 4.29, el soporte de sepiolita calcinada pura presenta centros ácidos aunque en baja proporción. Además, como era de esperar, la cantidad de centros ácidos aumenta cuanto mayor es la cantidad añadida de ZrO₂ al soporte. Si se toma la acidez normalizada por área, se muestra claramente este aumento de acidez relacionado con la cantidad de zirconio añadida. La acidez de la sepiolita y la ZrO₂ pura no es alta, por lo que la adición de átomos de Zr al soporte crea nuevos centros ácidos, aumentando la acidez total de sus progenitores (ZrO₂ pura y sepiolita) (Figura 4.49). Así, se observa que la presencia de Zr es el principal factor que confiere acidez. Entonces, aunque la cantidad de amoníaco adsorbido aumenta con la carga de Zr, si este consumo se normaliza por la cantidad de Zr, se observa que la cantidad de centros ácidos por átomo de Zr es mayor para aquellos catalizadores con la carga de Zr más baja.

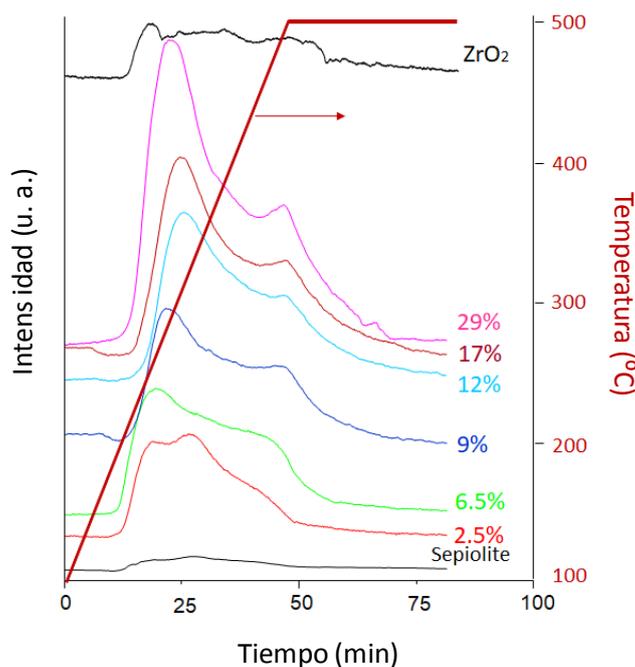


Figura 4.49. Perfiles NH_3 -TPD de los catalizadores $x\text{ZrO}_2/\text{Sep}$, ZrO_2 puro y sepiolita.

La basicidad de los catalizadores se midió mediante CO_2 -TPD y los resultados se muestran observar en la Figura 4.50 y en la Tabla 4.29. Para la sepiolita sin activar térmicamente, se pueden encontrar dos picos amplios en el rango de 100–250 °C y 300–500 °C, respectivamente. El primer pico a 230 °C con un hombro a baja temperatura se puede relacionar con la adsorción de grupos OH^- superficiales, mientras que el último pico se puede asignar a los centros básicos fuertes como Mg-O-Mg ó Mg-O-Si [Yu et al., 2020].

La adición de Zr dio lugar a un marcado aumento en el número de centros básicos. En el caso de las muestras con 2.5 y 6.5 % de Zr, dos bandas de desorción se han observado a 240 y 400 °C, aproximadamente. Para mayores contenidos de Zr se observa un desplazamiento de la primera banda hacia mayores temperaturas, lo que indica un aumento en la fuerza básica.

Los resultados obtenidos están de acuerdo con un estudio similar en el que se utilizó un catalizador de Zr soportado en β -zeolita [Rao et al., 2019]. En este trabajo se observó que la adición de ZrO_2 aumentó la basicidad de los catalizadores.

Tras la calcinación, la sepiolita cambia sus propiedades físico-químicas. Así, la sepiolita calcinada tiene una basicidad menor que la sepiolita sin calcinar, como se puede observar en la Figura 4.50B. Esto puede deberse a la pérdida de agua y de grupos ($-\text{OH}$).

Resultados y discusión

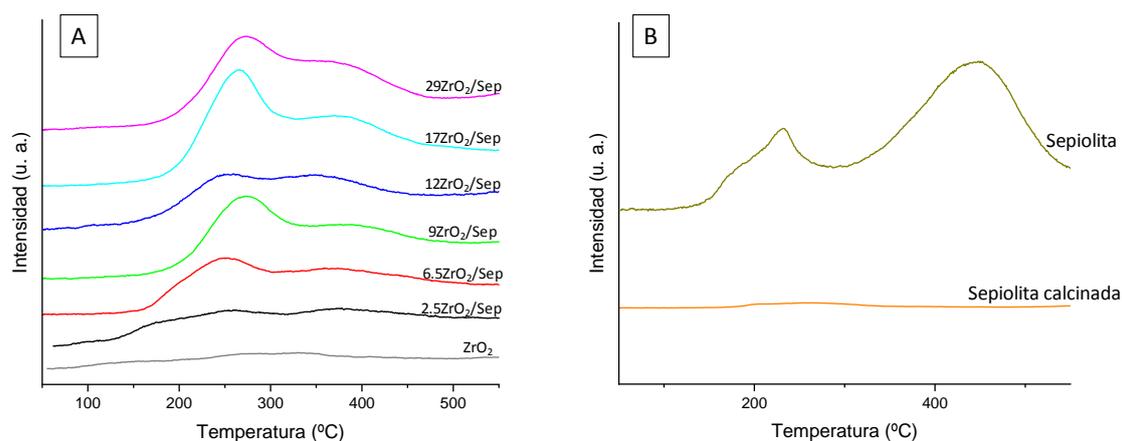


Figura 4.50. Perfiles CO₂-TPD de catalizadores y el ZrO₂ puro (A) y de la sepiolita y la sepiolita calcinada (B).

Para determinar los centros ácidos de Lewis (LAS) y los centros ácidos de Brønsted (BAS), las muestras se analizaron por espectroscopía FTIR de piridina adsorbida y se obtuvieron los espectros para cada una de las muestras (Figura 4.51). La existencia de piridina unida coordinadamente con los LAS da lugar a la aparición de bandas de adsorción a 1445, 1575 y 1600 cm⁻¹. Como la piridina se evacúa cuando aumenta la temperatura, la intensidad de estos picos es menor a temperaturas más altas. La presencia de piridina unida coordinadamente con BAS da lugar a la aparición de bandas de absorción a 1550 y 1640 cm⁻¹ [Rao et al., 2019; Zhang et al., 2019]. La sepiolita se analizó por FTIR y no se detectaron bandas de adsorción relacionadas con BAS o con LAS en ningún espectro a las diferentes temperaturas de evacuación. Sin embargo, todos los catalizadores con Zr en su composición presentaron bandas de adsorción relacionadas con la presencia de LAS. Esta intensidad de LAS es mayor cuando se agregan cantidades más altas de ZrO₂. La presencia de BAS (especialmente sugerida por el pico a 1550 cm⁻¹) no puede detectarse en catalizadores con cargas de ZrO₂ de 9 % en peso y mayores (desde el catalizador 9ZrO₂/Sep hasta 29ZrO₂/Sep), aunque, si está presente, la concentración es muy baja. La presencia de BAS en estos materiales podría estar generada por la presencia de grupos OH- que, junto con el LAS de Zr, originan dichos BAS [Saito et al., 2021].

Resultados y discusión

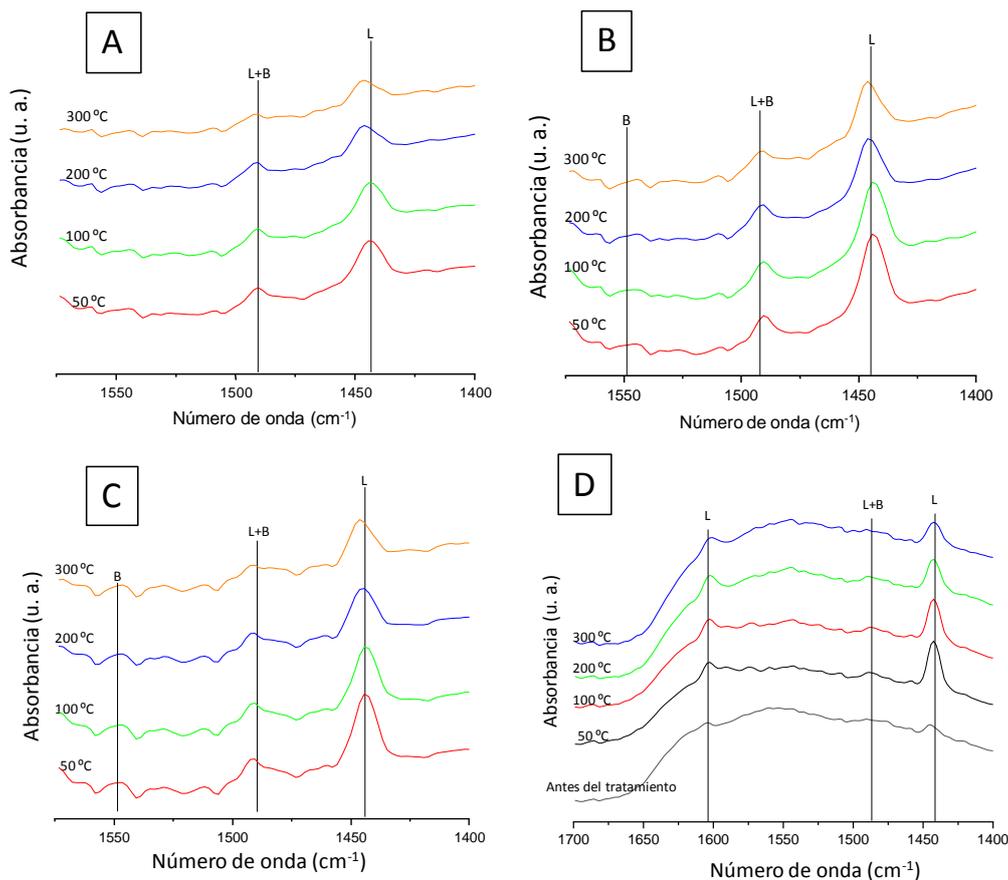


Figura 4.51. Espectros FTIR de piridina absorbida a diferentes temperaturas sobre (A) 2.5ZrO₂/Sep, (B) 9ZrO₂/Sep, (C) 29ZrO₂/Sep y (D) ZrO₂. L: centros ácidos de Lewis y B: centros ácidos de Brønsted.

Para conocer su cristalinidad y estructura, las muestras se analizaron por DRX (Figura 4.52). Tras la calcinación, la sepiolita sufre una modificación en su estructura debido a la pérdida de agua. Se produce un cambio de fase debido a la pérdida del enlace de H₂O, lo que genera una rotación de las cintas de filosilicato (como ya se comentó en un apartado previo). Esto da lugar a un cambio en el difractograma de rayos X de la sepiolita. Los difractogramas de rayos X de los catalizadores soportados en Zr son muy similares entre ellos y también muy similares a la sepiolita calcinada de referencia. Las únicas diferencias apreciables radican en la intensidad de los picos, ya que se observa una disminución cuando aumenta la cantidad de ZrO₂ en el catalizador. Curiosamente, no se detectaron picos de ZrO₂ en ningún catalizador de Zr/sepiolita, lo que sugiere que las nanopartículas de ZrO₂ son muy pequeñas o que las especies de ZrO_x están bien dispersas sobre el soporte. No se pudieron detectar picos de difracción correspondientes a fases mixtas de Zr-Si o Zr-Mg. Por otro lado, el catalizador de ZrO₂ puro presenta buena cristalinidad, con los principales picos de difracción ($2\theta = 28.1; 31.6$ y 50.3) correspondientes a ZrO₂ en su forma monoclinica (JCPDS: 37-1484), [Rauta et al., 2012].

Resultados y discusión

Además, también se identificaron reflexiones correspondientes a ZrO_2 tetragonal (JCPDS 88-1007) a $2\theta = 30.2$; 34.5 y 51 .

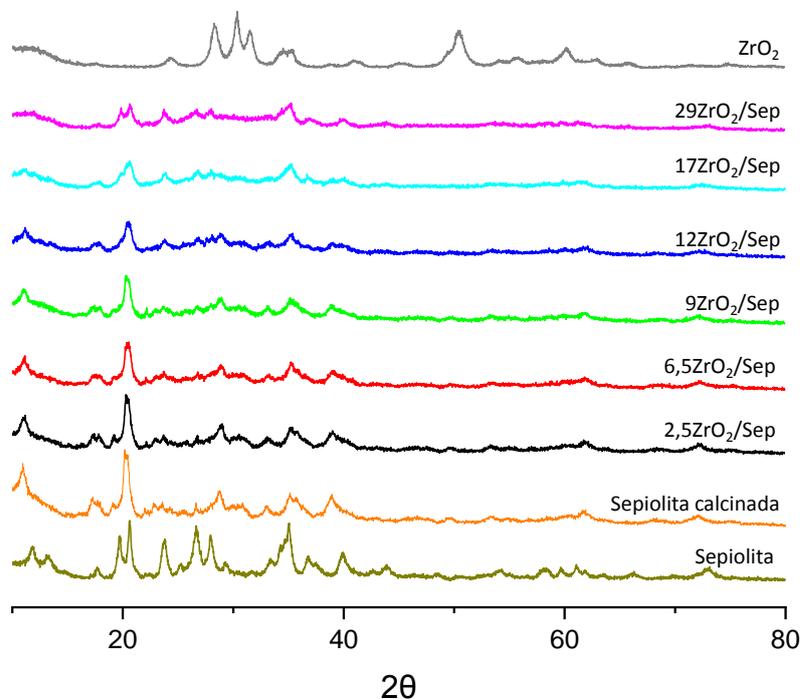


Figura 4.52. Patrones DRX de la sepiolita, la sepiolita calcinada, los catalizadores y ZrO_2

La Figura 4.53 muestra los espectros FTIR de las muestras. El espectro de la sepiolita muestra diferentes picos, que son característicos de la sepiolita natural. Las bandas a $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ corresponden a grupos hidroxilo ($-OH$) y vibraciones del agua adsorbida, las bandas a 1700 a 1600 cm^{-1} corresponden a estiramientos simétricos y asimétricos del agua cristalina y zeolítica. Estas bandas asociadas al agua desaparecen cuando se calcina la muestra por lo que estas bandas no se pueden observar en el resto de catalizadores ni en la sepiolita calcinada. Los picos de 1000 a 900 cm^{-1} corresponden a silicatos ($Si-O-Si$), los picos de 750 a 600 cm^{-1} corresponden a hidróxidos de magnesio y finalmente los picos a 450 cm^{-1} están relacionados con enlaces $Si-O-Mg$ con coordinación tetraédrica y octaédrica [Karataş et al., 2019; Ongen et al., 2012; Lazarević et al., 2007]. Los espectros de ZrO_2 puro presentan un pico a 750 cm^{-1} , que se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de $Zr-O$ en ZrO_2 [Elmadani et al., 2019]. Esta banda asociada a bulk ZrO_2 no se aprecia en los catalizadores de Zr soportado. Además, se observó un pico a una intensidad de 1700 a 1600 cm^{-1} , el cual corresponde a agua adsorbida ($Zr-H_2O$ o $Si-H_2O$). En los catalizadores de Zr soportados ($xZrO_2/Sep$) se observó un pico, que

Resultados y discusión

corresponde a las aguas cristalinas y zeolíticas pero en una intensidad muy inferior a la sepiolita. Además, el pico correspondiente a los silicatos se observó en todas las muestras, pero cuando se añadieron mayores cantidades de ZrO_2 a la sepiolita, la intensidad fue menor.

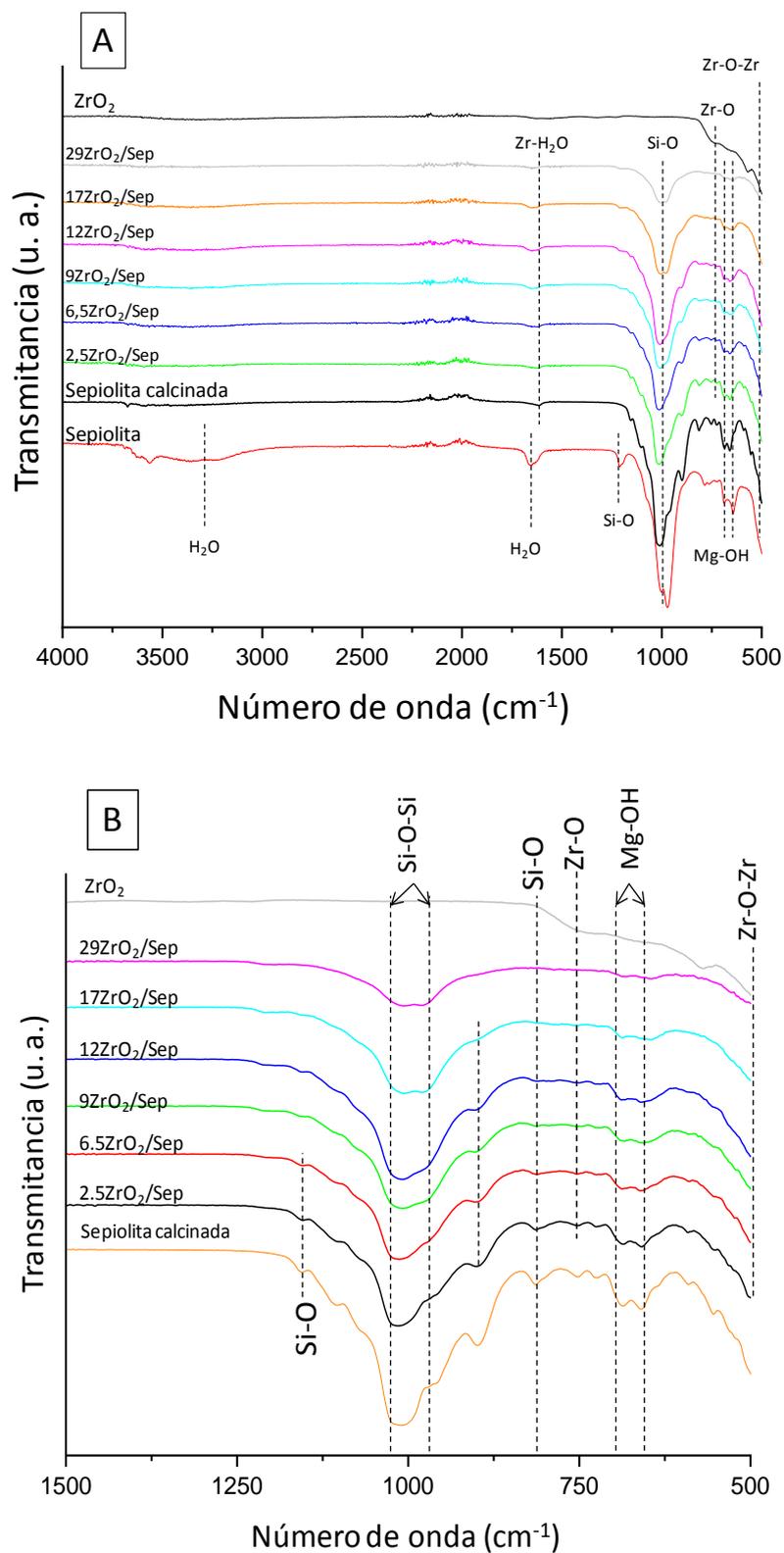


Figura 4.53. Espectros FTIR de los catalizadores, la sepiolita y el ZrO_2 puro.

Resultados y discusión

Las muestras se analizaron también mediante DR-UV-vis para investigar el estado de oxidación y coordinación de las especies de Zr en el soporte (Figura 4.54). Los catalizadores puros de ZrO_2 muestran dos bandas principales, un pico de alta intensidad a 230 nm con un hombro en torno a 290 nm, típico de la transferencia de carga Zr-O-Zr de grupos de ZrO_2 [Li et al., 2020a; Ramanathan et al., 2018; Horiuchi et al., 1999]. Se observa también una banda alrededor de 203 nm en todos los catalizadores que contienen Zr, lo que se atribuye a la transferencia de carga de ligando a metal de O^{2-} a Zr^{4+} tetraédrico. Esto indica que el Zr está altamente disperso con una coordinación tetraédrica en el soporte. Para catalizadores con altas cargas de Zr (aquellos con 17 y 29 % en peso de ZrO_2) se observan estas dos bandas en torno a 200 y 230 nm, lo que indica que coexisten dos especies diferentes (grupos de ZrO_2 dispersos y agregados) en la superficie de estas muestras. Los catalizadores con baja carga de Zr (2.5 y 6.5 % en peso de ZrO_2) también presentan dos bandas diferentes, aproximadamente a 200 nm (especie tetraédrica Zr^{4+}) y a 270 nm (banda observada para el soporte de sepiolita pura).

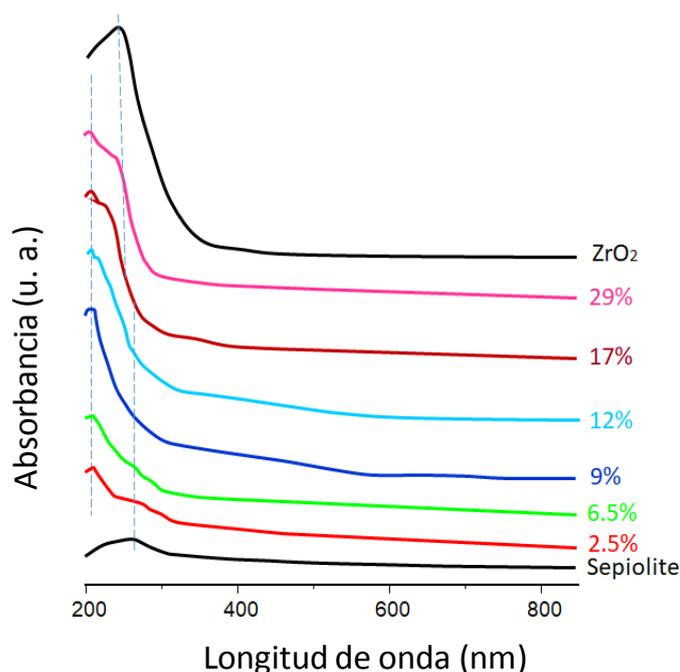


Figura 4.54. Espectro UV-vis de los catalizadores Zr/Sep comparados con la sepiolita y el ZrO_2 puro.

Con el objeto de conocer la estructura y morfología de los catalizadores se llevó a cabo un análisis mediante HR-TEM. La Figura 4.55 muestra imágenes TEM de ZrO_2 puro y catalizadores con carga de Zr baja, media y alta ($2.5\text{ZrO}_2/\text{Sep}$, $9\text{ZrO}_2/\text{Sep}$ y $29\text{ZrO}_2/\text{Sep}$). La Figura 4.55A y B muestra las imágenes para el ZrO_2 puro. Las partículas presentan forma pseudoesférica con diámetros que oscilan entre 10 y 25 nm. El recuadro de la Figura 4.55 muestra el patrón de

Resultados y discusión

difracción de electrones correspondiente, que podría indexarse adecuadamente considerando la coexistencia de simetrías tetragonales y monoclinicas. Las partículas más pequeñas aparecen agregadas dando lugar a formaciones de diferente tamaño de hasta unos 50 nm. La coexistencia de ambas simetrías (tetragonales y monoclinicas) no es extraño en ZrO_2 nanoparticulado [Colbea et al., 2018]. Las imágenes de gran aumento de partículas muestran los contrastes que indican las distancias interplanares indexadas sobre la base de la simetría monoclinica.

En la Figura 4.55C se muestran imágenes del catalizador $2.5ZrO_2/Sep$. Este catalizador presenta una morfología de fibra clara. Estas fibras presentan un tamaño variable con anchuras entre 10 y 30 nm y longitudes entre 200 y 500 nm. Sobre las fibras, se observan pequeñas manchas oscuras (menores de 2 nm) que corresponden a pequeñas nanopartículas de ZrO_2 . El patrón de ED (recuadro) indica que las partículas permanecen en la nanoescala, mientras que el espectro EDX (recuadro) muestra que las partículas de zirconio están soportadas en la sepiolita pero su distribución sobre las fibras es algo heterogénea. Varios espectros EDX en diferentes regiones dan composiciones promedio entre 1.5 y 4 % de ZrO_2 , lo que está de acuerdo con el contenido real del catalizador.

Para el catalizador $9ZrO_2/Sep$ (Figura 4.55D), se puede observar que el método de impregnación produjo partículas de zirconio bien distribuidas sobre las fibras de sepiolita. De hecho, los espectros EDX sobre diferentes regiones son coherentes con la composición esperada, dentro de la naturaleza experimental semicuantitativa de la exploración. Por lo tanto, EDX en diferentes áreas proporcionó una carga de Zr en todos los casos de alrededor del 9 % en peso de ZrO_2 , lo que demuestra la homogeneidad de este catalizador. Las partículas de ZrO_2 observadas sobre las fibras de sepiolita están muy bien definidas y, además, son muy pequeñas. En todos los casos, con tamaños inferiores a 2 nm.

A diferencia del catalizador anterior, el catalizador $29ZrO_2/Sep$ no mostró una distribución homogénea de ZrO_2 . Así, mediante imágenes HRTEM y espectros EDX en diferentes regiones de la muestra se observó un alto grado de heterogeneidad en la distribución de partículas (Figura 4.55E y F). De hecho, se ven claramente dos patrones diferentes. En algunas regiones, las fibras de sepiolita están ligeramente cubiertas de Zr (carga típica de ZrO_2 del 5 al 10 %), mientras que otras regiones (la mayoría) contienen composiciones en masa de zirconio del 30 al 40 %. En general, la carga de Zr semicuantitativa experimental observada por TEM (aproximadamente un 25 %) es ligeramente inferior a la del contenido teórico según el método de preparación.

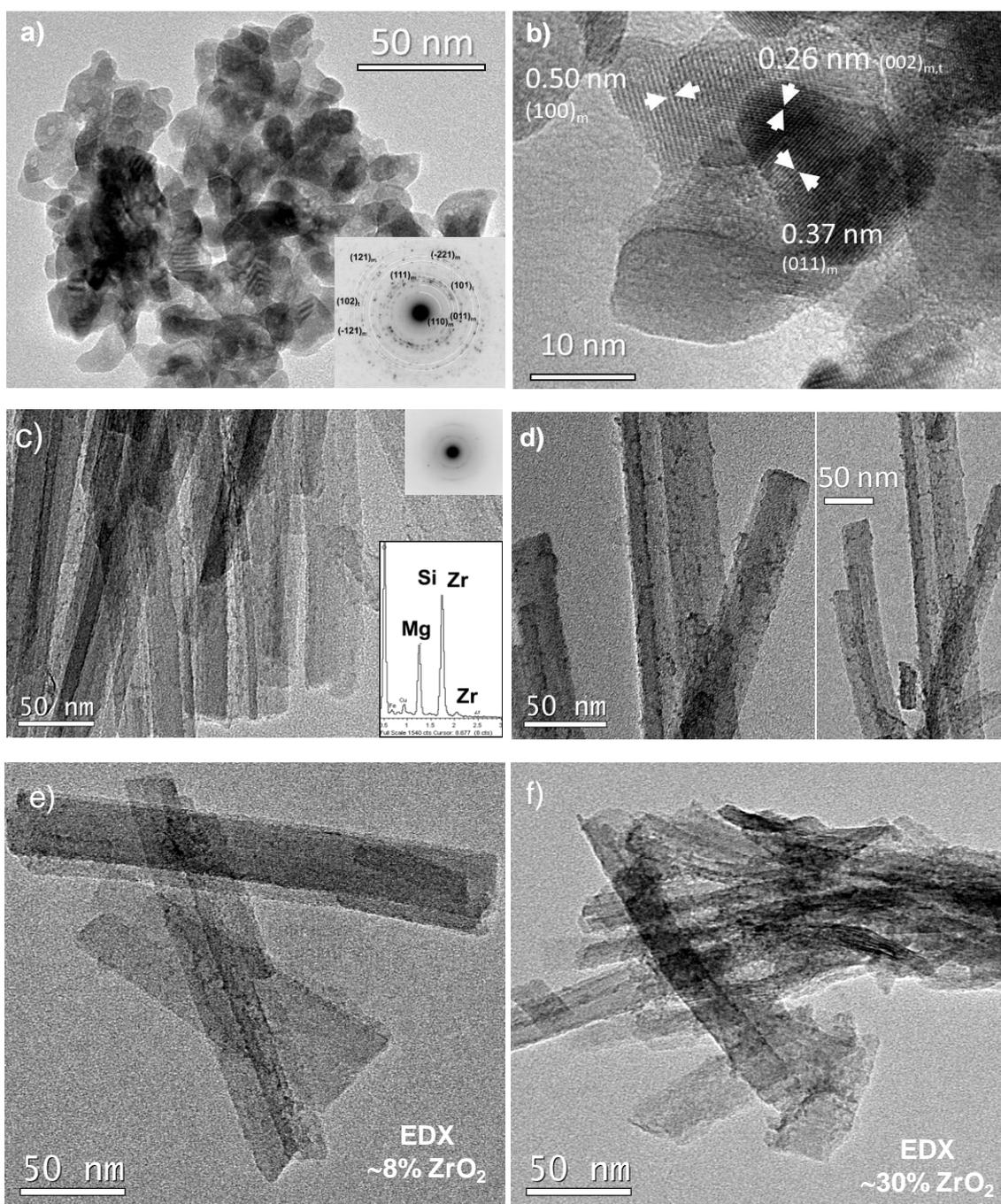


Figura 4.55. Imágenes de TEM del ZrO_2 (a, b), de los catalizadores $2.5ZrO_2/Sep$ (c), $9ZrO_2/Sep$ (d) y $29ZrO_2/Sep$ (e, f).

El análisis del espectro de nivel de núcleo de O 1s de los catalizadores analizados muestra un pico amplio centrado en 531.2-532.5 eV, donde podría aparecer una contribución diferente debido al soporte de sepiolita y las nanopartículas de ZrO_2 . Según la bibliografía [Walczyk et al., 2020], se podrían proponer las siguientes contribuciones de sepiolita: a) oxígenos O de enlace simple que interactúan con trazas de cationes alcalinos, lo que hace que el oxígeno vecino sea

Resultados y discusión

más negativo y reduzca la energía de ligadura (EL) (530 eV); b) grupos hidroxilo estructurales, ligados exclusivamente a centros de Mg, cuya EL es similar a la observada en un silicato de magnesio relacionado, el crisotilo, (531.9 eV), c) oxígenos estructurales de silicato (532.9 eV), y d) oxígeno de la molécula del agua (535.0 eV). Además, se podrían esperar contribuciones más bajas debido a los centros catalíticos Zr-O-Zr (530.0 eV) y centros catalíticos Zr-O-H (531.4 eV) [Gondal et al., 2018]. Como se observa en la Figura 4.56, la incorporación de una mayor cantidad de Zr da lugar a un desplazamiento del pico ancho a valores de energía de ligadura más altos, de tal forma que el catalizador 29ZrO₂/Sep presenta una señal a 532.2 eV frente al valor de 531.5 eV observado para el catalizador 2.5ZrO₂/Sep. Este cambio podría indicar una mayor proporción de cationes de estructura de silicato y/o agua adsorbida en la superficie del catalizador a medida que aumenta la carga de Zr.

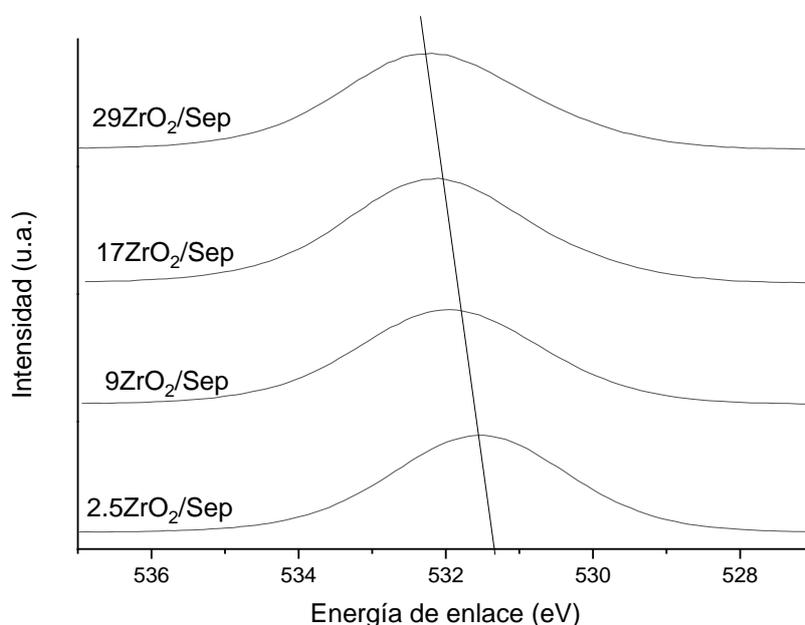


Figura 4.56. Estudio de XPS de los catalizadores de xZrO₂/Sep.

La Figura 4.57 muestra los espectros ajustados de los picos del doblete de espín-órbita 3d de Zr de las cuatro muestras. Para cada muestra, los picos 3d de Zr se ajustan con dos contribuciones, correspondientes a las especies Zr-O-Zr (182.1 eV) y Zr-O-H (183.2 eV) en nanopartículas de ZrO₂. La separación de energía de Zr 3d_{5/2} y Zr 3d_{3/2} para cada especie es de 2.4 eV, lo que coincide con los datos de la literatura [Gondal et al., 2018]. La contribución de cada especie al pico 3d de Zr se incluye en la Tabla 4.30. Puede observarse que la contribución de las especies de hidroxilo unidas a los átomos de Zr es máxima para las muestras con una carga de Zr del 9 % en peso, que fue el catalizador donde se mejoró la dispersión de Zr.

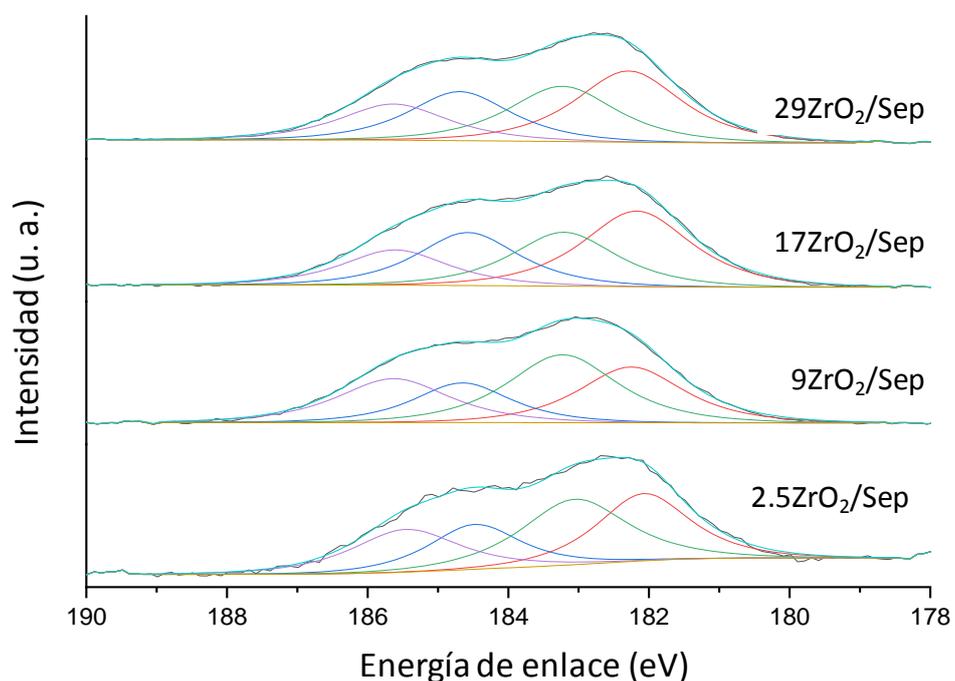


Figura 4.57. Energías de ligadura (EL) del análisis de XPS para los catalizadores de xZrO₂/Sep analizados.

Tabla 4.30. Energías de ligadura (EL) del análisis de XPS para los catalizadores de xZrO₂/Sep analizados.

Muestra	Zr 3d 5/2	Zr 3d 7/2	Zr 3d 5/2	Zr 3d 7/2
	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrOH	ZrOH
	EL	EL	EL	EL
	(% area)	(% area)	(% area)	(% area)
2.5ZrO₂/Sep	182.1 (28.5)	184.5 (18.07)	183.1 (31.7)	185.5 (20.9)
9ZrO₂/Sep	182.2 (26.4)	184.6 (17.4)	183.2 (33.8)	185.6 (22.2)
17ZrO₂/Sep	182.2 (35.7)	184.6 (23.5)	183.2 (24.6)	185.6 (16.2)
29ZrO₂/Sep	182.2 (33.9)	184.6 (22.3)	183.2 (26.4)	185.6 (17.4)

b) Resultados.

Estos catalizadores se han probado en la transformación de furfural. En primer lugar, la reacción se llevó a cabo con diferentes catalizadores soportados, sepiolita y ZrO_2 puro durante 5 horas a 180 °C. La Tabla 4.31 muestra los resultados catalíticos obtenidos, incluyendo los rendimientos a los principales productos de reacción, como γ -valerolactona (GVL), isopropil levulinato (IPL), furfural alcohol (FAL), furfural eter (FE) y ácido levulínico (LA). La sepiolita, ya sea fresca o calcinada, no mostró ni trazas de GVL y una baja conversión de FF (< 20 %), mientras que la ZrO_2 pura mostró una conversión de hasta el 98 %, pero sin formar GVL. Curiosamente, todos los catalizadores de Zr soportados sobre catalizadores de sepiolita pudieron activar selectivamente FF para dar GVL con rendimientos superiores al 15 %. El mayor rendimiento de GVL en estas condiciones de reacción se logró con los catalizadores con cargas intermedias de Zr (entre 9 y 17 % en peso de ZrO_2), especialmente con la muestra 9 ZrO_2 /Sep. En el caso de la IPL, el rendimiento disminuye cuando aumenta el contenido de Zr del catalizador. Los rendimientos a FAL fueron muy bajos en todos los casos, probablemente porque este compuesto reacciona rápidamente con 2-propanol para producir FE. A la inversa de GVL, la formación de FE presenta un mínimo para contenidos intermedios de Zr.

En general, aquellos catalizadores con cargas intermedias han obtenido el mayor rendimiento de GVL.

Tabla 4.31. Conversión de furfural y rendimiento a productos usando catalizadores basados en Zr, sepiolita y ZrO_2 puro.^a

Catalizador	Conversión furfural (%)	Rendimiento (%)				Otros productos (%) ^b	Selectividad a GVL (%)
		GVL	IPL	FAL	FE		
Sep	18.9	0	7	0	0	11.9	0
Sepiolita calcinada	7.8	0	3.1	0	0	4.7	0
2,5 ZrO_2 /Sep		19.1	25.4	0.3	38.6	16.4	19.1
6,5 ZrO_2 /Sep		40.7	17.2	0.7	23.2	17.6	40.9
9 ZrO_2 /Sep		50.6	13.4	0.6	20.3	15	50.7
12 ZrO_2 /Sep		50.3	13.7	0.7	13.8	20.9	50.6
17 ZrO_2 /Sep		48.8	9.6	0.7	17.7	23	48.9
29 ZrO_2 /Sep		20.4	4.9	0.8	57.7	16	20.4
ZrO_2	≥98	0	0	93.6	3	3	0

^a Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 °C durante 5 horas. ^b Moles de FF transformados en otros productos. γ -valerolactona (GVL); isopropil levulinato (IPL); furfural alcohol (FAL); furfural éter (FE); ácido levulínico (LA).

Resultados y discusión

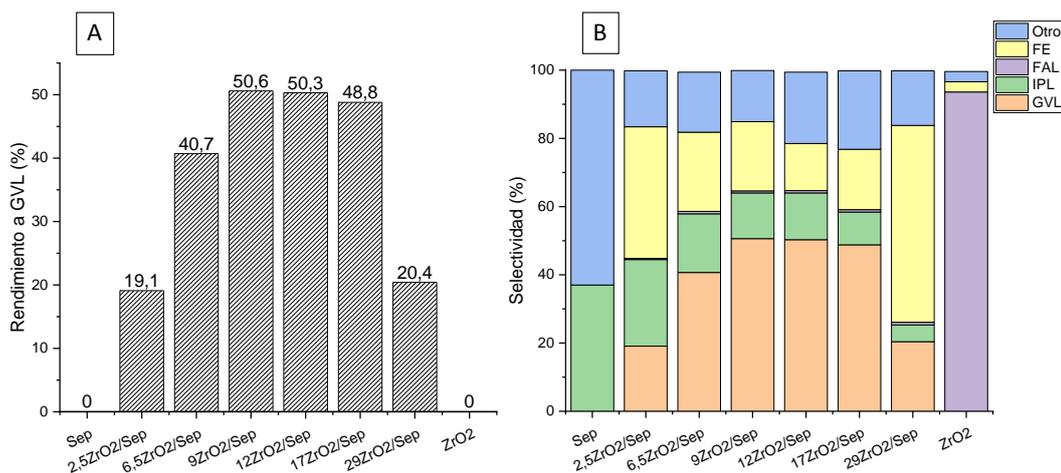


Figura 4.58. Rendimiento a GVL (A) y selectividad a productos (B) a partir de FF con sepiolita, ZrO₂ puro y diferentes catalizadores. Condiciones de reacción: 0.25 mmol de FF en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, durante 5 horas a 180 °C. γ -valerolactona (GVL); isopropil levulinato (IPL); furfural alcohol (FAL); furfural éter (FE); ácido levulinico (LA).

c) Discusión.

Los catalizadores de Zr soportado sobre sepiolita pueden transformar eficientemente furfural en γ -valerolactona con altos rendimientos. Se ha demostrado que la presencia tanto de Zr como del soporte de sepiolita es necesaria para obtener, en estas condiciones de reacción, γ -valerolactona, ya que el ZrO₂ puro o la sepiolita pura no pueden producir por sí solos esta lactona (ni siquiera se han detectado trazas de ella). El mayor rendimiento a γ -valerolactona a partir de furfural se logró con aquellos catalizadores con una carga intermedia de Zr, especialmente con el catalizador 9ZrO₂/Sep.

En la bibliografía se ha demostrado [Shao et al., 2021; Li et al., 2021a] que la reacción general de FF a GVL requiere ambos tipos de centros ácidos (Lewis y Brønsted), aunque en el presente capítulo se ha obtenido un alto rendimiento a GVL con una baja proporción de centros ácidos de Brønsted baja. Se ha observado que tanto la cantidad de centros ácidos como básicos aumenta cuando aumenta la cantidad de Zr en el catalizador. Sin embargo, la cantidad de centros básicos es solo del 2 al 4 % de los centros ácidos (Tabla 4.29). Curiosamente, los catalizadores menos eficientes para GVL son aquellos con la menor proporción de centros básicos (ZrO₂ puro, sepiolita pura y 29ZrO₂/sep). El papel de la basicidad en el mecanismo general multietapa para obtener GVL a partir de FF no está bien definido. Por ejemplo, se ha descrito que un óxido básico como el MgO potencia la hidrogenación del furfural [Shao et al., 2021] aunque la presencia en el medio de un compuesto básico fuerte como el NaOH bloquea

Resultados y discusión

los centros activos del catalizador. Así, una basicidad débil puede ser positiva para la hidrogenación de FF a furfural alcohol (FAL) [Shao et al., 2021; Peng et al., 2021], que es un compuesto intermedio para la reacción general. Del mismo modo, Li et al. observaron una mayor velocidad de reacción en la transformación de FF a FAL cuando la cantidad de centros ácidos/básicos es alta [Li et al. 2021a]. Además, Li et al. [Li et al. 2021a] observaron que una relación acidez/basicidad adecuada beneficiaba la producción selectiva de FAL a partir de FF independientemente de la relación BAS/LAS [Li et al. 2021a]. Otra posible ventaja de los centros básicos es su papel en la minimización de reacciones secundarias que forman subproductos que no son los intermedios habituales para la formación de GVL. En este sentido, los centros básicos podrían prevenir la formación de ácido levulínico a partir del furfural alcohol [Shao et al., 2021; Peng et al., 2021]. Rao et al. [Rao et al., 2019] sugieren que tanto los centros ácidos de Lewis como los centros básicos son esenciales para una hidrogenación catalítica (catalytic transfer Hydrogenation) adecuada en la transformación de FF a GVL. Otros estudios sugieren que los catalizadores con basicidad moderada podrían producir un alto rendimiento de GVL a partir de LA y sus ésteres [Li et al., 2016b]. En estos estudios, se demostró que los centros básicos con la ayuda de LAS pueden activar sinérgicamente la disociación de los grupos hidroxilo en la molécula del IPL para que se produzca la reacción de MPV para producir 4-hidroxipentanoato y, finalmente, producir GVL por esterificación o transesterificación intramolecular [Tang et al., 2014]. Considerando los resultados obtenidos en el presente artículo, aquellos catalizadores que conducen al mayor rendimiento a GVL presentan una relación entre centros básicos y ácidos de 0.03-0.04.

La presencia de centros ácidos de Brønsted es necesaria para esta reacción global, especialmente para la conversión de FE a IPL, aunque también desempeña un papel importante en las etapas de FAL a FE y de IPL a GVL. De acuerdo con los resultados de IR-Py, no se puede descartar la presencia de centros ácidos de Brønsted (BAS) en el Zr soportado sobre los catalizadores de sepiolita, a pesar de la ausencia de BAS en la sepiolita y en el ZrO_2 puro. Los BAS pueden haber sido generados por la interacción de los grupos OH- de sepiolita fresca (antes de la calcinación) con los LAS del Zr, tal como se ha descrito en el capítulo anterior de la presente tesis con otros soportes [Saito et al., 2021].

Aunque la sepiolita es un material bastante básico, si se calcina, además de una disminución de la superficie, se produce una disminución drástica de la basicidad debido a la pérdida de sus grupos -OH.

Resultados y discusión

Con el fin de confirmar el mecanismo de reacción se ha estudiado la evolución de los rendimientos a los diferentes productos de reacción con el tiempo de reacción sobre el catalizador que ha obtenido los mayores rendimientos a GVL ($9\text{ZrO}_2/\text{Sep}$). Así, se puede proponer un esquema de reacción simplificado (Figura 4.62). Después de solo 15 min de reacción, la conversión de FF supera el 30 %, siendo el furfural alcohol el producto de reacción predominante. En este punto apenas se había formado γ -valerolactona. Después de 1 h, la conversión de furfural ya alcanzó el 90 %, siendo los productos mayoritarios el furfural alcohol (FAL) y el furfural éter (FE) (rendimientos de 22 y 56 %, respectivamente). Sin embargo, el rendimiento de γ -valerolactona seguía siendo solo del 6 %. Después de 3 horas de reacción, todo el furfural se había transformado y el rendimiento a γ -valerolactona había aumentado hasta un 30 %. El rendimiento a FE apenas varió mientras que el de FAL disminuyó y el de IPL aumentó. Después de 5 horas, el rendimiento a GVL siguió aumentando hasta el 50 % mientras que el de FE disminuyó claramente. Tras 8 horas, el rendimiento a GVL siguió aumentando hasta el 57 % y, a las 12 horas, superó el 70 %. En cuanto a otro producto importante obtenido, el es IPL, el máximo rendimiento se obtuvo a las 5 h para luego disminuir. A tiempos de reacción largos (8 y 12 horas de reacción) el rendimiento a FE disminuyó a expensas de la formación, sobre todo, de GVL y otros productos (Figura 4.59).

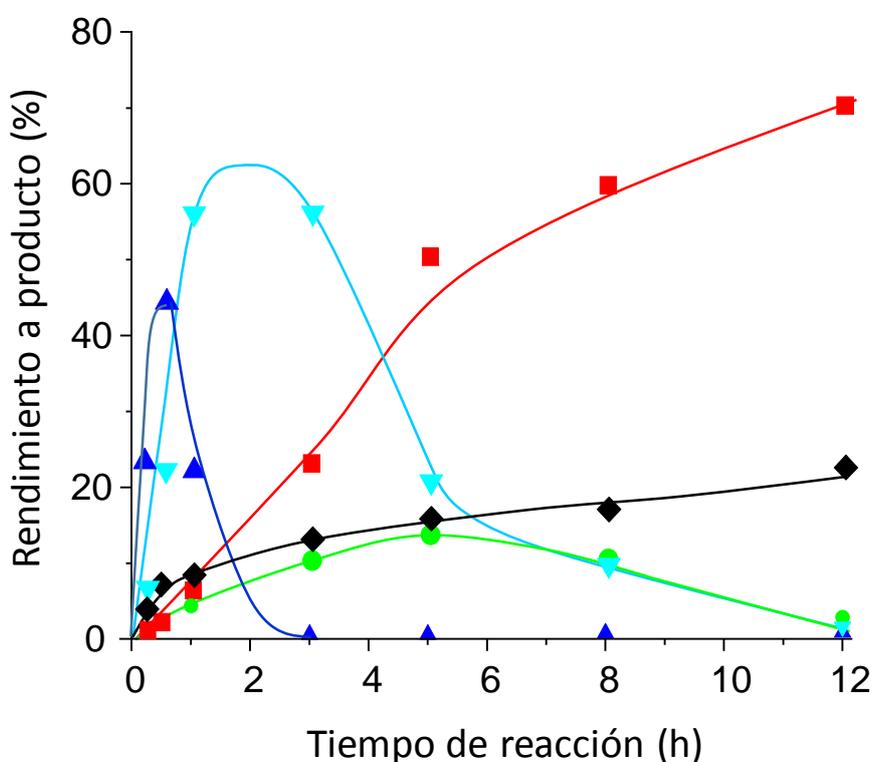


Figura 4.59. Conversión de furfural y porcentaje molar de los diferentes productos de reacción usando $9\text{ZrO}_2/\text{Sep}$. Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180°C . γ -valerolactona (GVL, ■); isopropil levulinato (IPL, ●); furfural alcohol (FAL, ▲); furfural éter (FE, ▼) y otros productos (◆).

Resultados y discusión

Para determinar cuales eran los productos intermedios y otros subproductos formados en la transformación de FF en GVL, se realizaron análisis de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) para identificarlos (Figura 4.60 y Figura 4.61). Además de los productos principales obtenidos (FAL, FE, GVL y IPL), se identificaron con subproductos de reacción: 5-metil-2-(2-furanilmetil) furano, metil isoalerato, 1,4-pentanodiol, 1,3-ciclopentanodiona y glicerina entre otros.

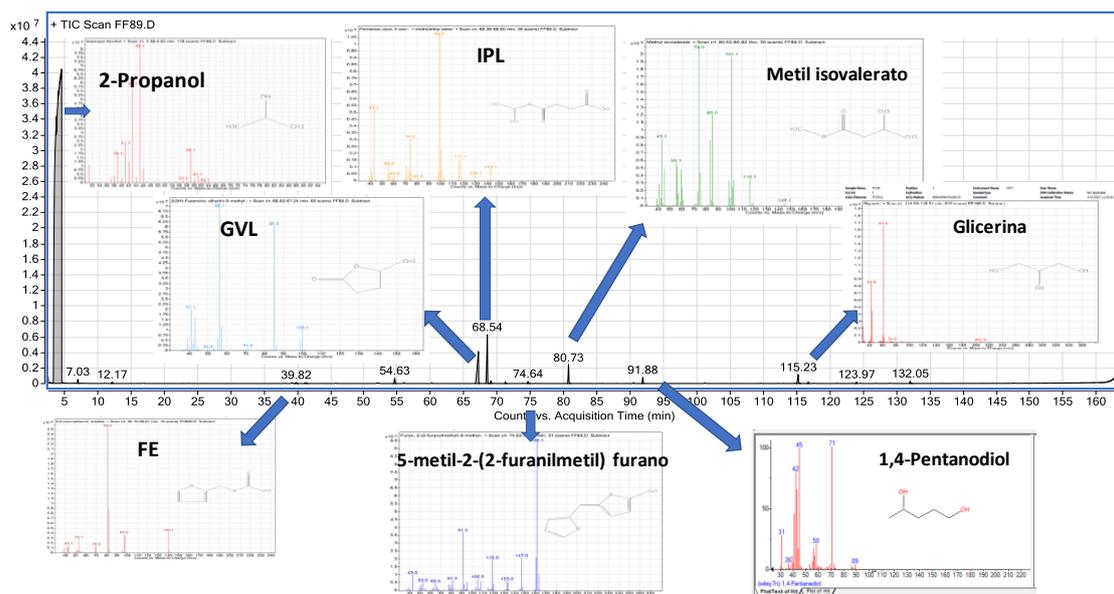


Figura 4.60. GC-MS de un análisis representativo para identificar los productos de reacción usando $9ZrO_2/Sep$ tras 5 horas de reacción a $180\text{ }^{\circ}C$.

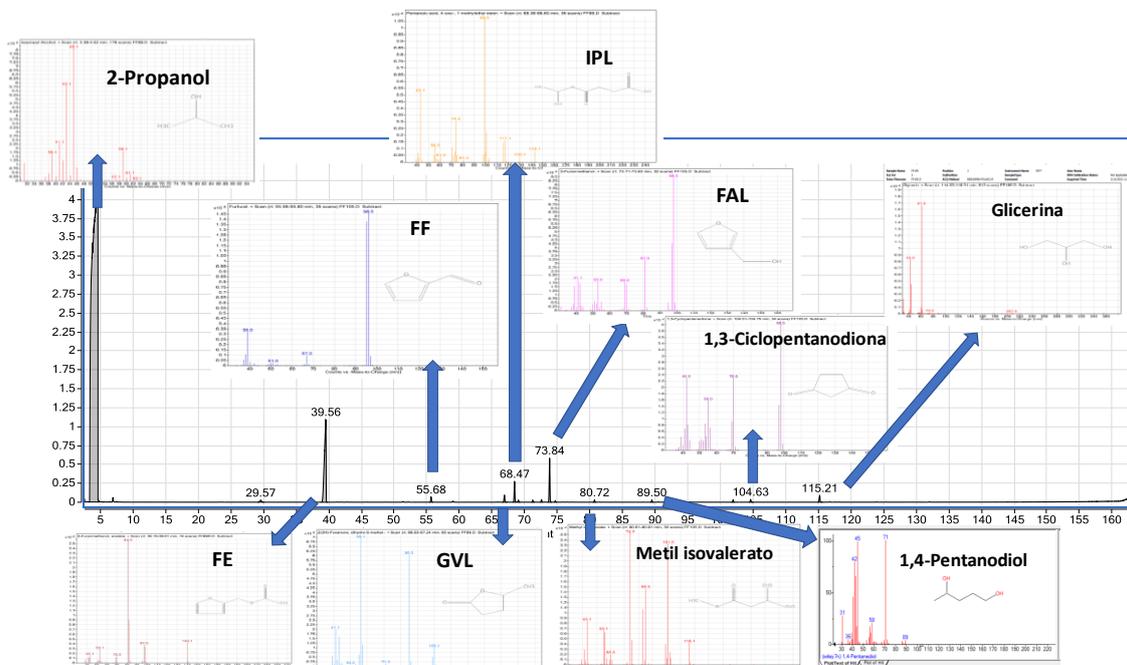


Figura 4.61. GC-MS de un análisis representativo para identificar los productos de reacción usando $9ZrO_2/Sep$ tras 1 hora de reacción a $180\text{ }^{\circ}C$.

Resultados y discusión

De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio, se propone una vía de reacción para la formación de GVL a partir de FF sobre catalizadores de Zr soportado sobre sepiolita (Figura 4.62). En esta ruta, se puede obtener hidrógeno a partir de 2-propanol. Inicialmente, los LAS junto con los centros básicos pueden catalizar la hidrogenación de FF por reducción vía MPV para obtener FAL que, posteriormente, se esterifica a furfural éter (FE). La transformación de FAL en FE puede ser catalizada tanto por LAS como por BAS. A continuación, FE puede reaccionar con el agua y producir lactona angélica (AL) y 2-propanol. Entonces, FE puede transformarse directamente en IPL por apertura de anillo, lo que aparentemente sólo puede ser realizado por BAS. Finalmente, IPL se transforma en GVL por hidrogenación vía reacción MPV y una posterior lactonización [Kim et al., 2020; Maderuelo-Solera et al., 2021; Rao et al., 2019] con centros ácidos de Lewis y centros básicos.

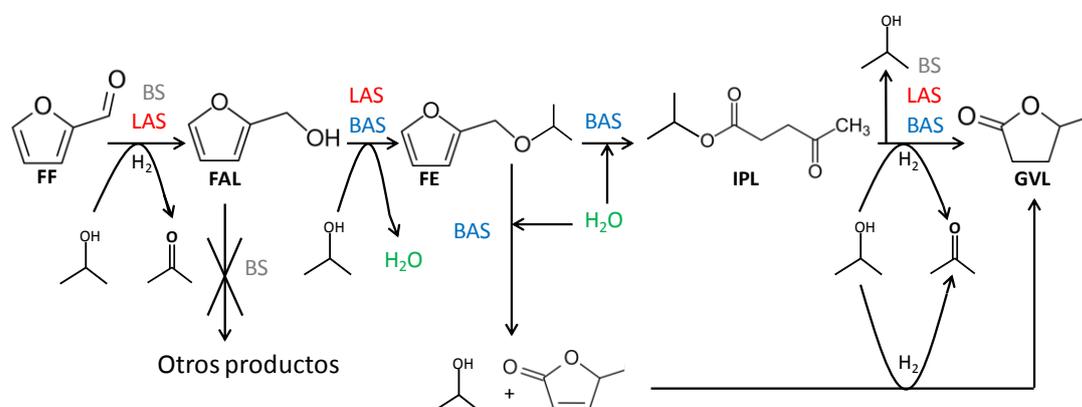


Figura 4.62. Transformación de FF en GVL por hidrogenación. GVL: γ -valerolactona; IPL: isopropil levulinato; FE: furfural éter; FAL: furfural alcohol; LA: ácido levulínico; BAS: centros ácidos de Brønsted; LAS: centros ácidos de Lewis; BS: centros básicos.

Para lograr un rendimiento óptimo de GVL, se ha demostrado que la presencia de centros ácidos de Lewis es necesaria, pero la presencia de un pequeño número de centros ácidos de Brønsted y centros básicos también facilita la reacción global. La actividad catalítica más alta la lograron los catalizadores ZrO_2 /Sep con una carga de ZrO_2 del 9-12 % en peso, que además de tener una adecuada relación acidez/basicidad y BAS/LAS, presenta partículas de ZrO_2 bien dispersas sobre el soporte. Los catalizadores con baja carga de Zr, es decir, $2.5ZrO_2$ /Sep, presentan especies de ZrO_x altamente dispersas y nanopartículas de ZrO_2 muy pequeñas. Esto puede observarse por TEM y se corrobora por datos de DR-UV-Vis. Además, se encuentran disponibles centros de sepiolita, los cuales presentan baja reactividad y baja capacidad de formación de GVL. En el caso de los catalizadores con 9-12 % en peso de Zr, las partículas de zirconio bien distribuidas se dispersan sobre las fibras de la sepiolita. De hecho, el análisis químico de diferentes zonas del catalizador ($9ZrO_2$ /Sep) muestran una composición muy homogénea. Sin embargo, si hay un exceso de Zr, se observa la presencia de grandes cúmulos

Resultados y discusión

de “bulk” ZrO_2 . De hecho, para el catalizador $29ZrO_2/Sep$, los espectros de DR-UV-Vis muestran bandas correspondientes a especies tetraédricas aisladas pero también a “clusters” de ZrO_2 . Esto está de acuerdo con la heterogeneidad en la distribución de partículas observada por TEM, en la que se observan dos áreas diferentes con cargas bajas y altas de Zr. Por lo tanto, altos contenidos de de Zr no son la alternativa ideal ya que la formación de “clusters” de ZrO_2 (el ZrO_2 puro muestra una capacidad nula para la formación de GVL) disminuye la cantidad de especies activas de Zr dispersas en la superficie de la sepiolita, disminuyendo así el rendimiento a GVL.

Cuando se deposita Zr sobre un soporte, se ha estimado que la monocapa de ZrO_2 es de $1,5748 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{ZrO_2} \text{ m}^{-2}$ [Horiuchi et al., 1999]. Así, en nuestro estudio, el catalizador con 2,5 % de ZrO_2 cubre teóricamente el 10 % de la superficie del soporte, quedando gran parte del soporte al descubierto. Los catalizadores que mejor rendimiento han obtenido (9-17 % de ZrO_2 en peso) presentan una cobertura óptima entre el 40 y el 85 %, mientras que aquel catalizador con exceso de Zr ($29ZrO_2/Sep$) supera a la monocapa teórica (aproximadamente 1,66 capas). Este valor está de acuerdo con la formación de ZrO_2 “bulk” sin interactuar con el soporte observado por diferentes técnicas de caracterización.

Para conocer la estabilidad del catalizador óptimo ($9ZrO_2/Sep$) se realizó una prueba de reciclaje. La reacción se llevó a cabo tres veces en idénticas condiciones demostrando que el catalizador puede reciclarse pero con una muy ligera pérdida de actividad después del primer ciclo (Figura 4.63).

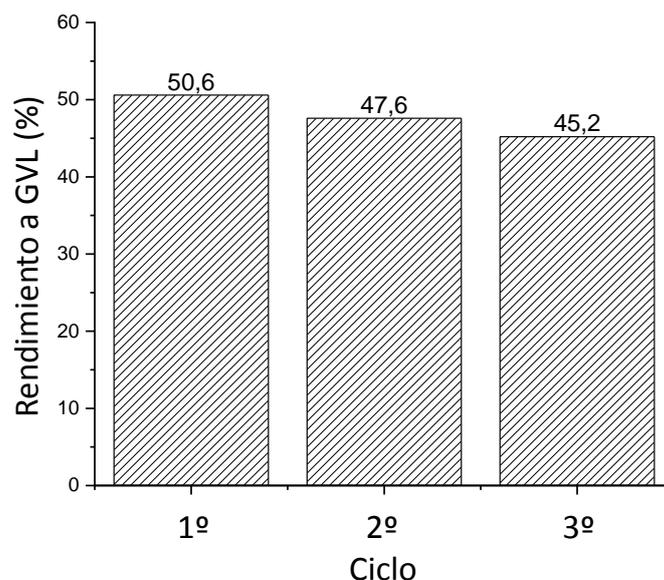


Figura 4.63. Ensayo de reciclaje de $9ZrO_2/Sep$ en la producción de GVL a partir de FF con 2-propanol como fuente de hidrógeno. Condiciones de reacción: 0.25 mmol de FF en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, durante 5 horas a 180 °C.

Resultados y discusión

Finalmente, para conocer la capacidad de este sistema catalítico para transformar selectivamente compuestos de la biomasa, también se utilizó el catalizador $9\text{ZrO}_2/\text{Sep}$ para la conversión de otros sustratos derivados de la biomasa como el ácido levulínico (LA), el levulinato de metilo (ML) y el levulinato de etilo (EL). En todos los casos, la conversión de sustrato fue superior al 95 % con rendimientos a GVL de 88.4 %; 92.3; 88.3 % de LA, ML o EL, respectivamente (Tabla 4.32). El principal subproducto observado cuando se utilizó LA como sustrato fue IPL, que se produce por eterificación con 2-propanol. Por otro lado, el principal subproducto utilizando EL y ML como sustratos fue el LA, producido por alcoholisis. Este estudio preliminar, se muestra que el catalizador $9\text{ZrO}_2/\text{Sep}$ podría ser eficiente para producir GVL con altos rendimientos a partir de diferentes sustratos derivados de biomasa utilizando 2-propanol como donante de hidrógeno.

Tabla 4.32. Conversión de diferentes compuestos derivados de biomasa en GVL utilizando $9\text{ZrO}_2/\text{Sep}$ como catalizador y 2-propanol como donante de hidrógeno y disolvente.

Sustrato	Conversión del sustrato (%)	Rendimiento a GVL (%)	Rendimiento a otros (%)	Selectividad a GVL (%)
LA	96.0	88.4	7.6	92.1
ML	99.5	92.3	7.2	92.3
EL	95.6	88.3	7.3	92.4

Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador durante 3 horas a 180 °C.

Resultados y discusión

4.3.3. Producción de γ -valerolactona a partir de furfural usando catalizadores bimetalicos de Zr y Sn soportados sobre zeolita Y desaluminizada.

En este apartado se sintetizaron catalizadores metálicos basados en Zr, soportados sobre zeolita Y, la cual fue sometida a un tratamiento de desaluminización para que posteriormente los óxidos metálicos pudieran insertarse en los huecos producidos por la eliminación de aluminio del material. Este catalizador de Zr/HY se tomó como referencia y se quisieron probar catalizador bimetalicos (Zr + X) con el objetivo de comprobar si se producía alguna mejora en el comportamiento catalítico. Se ensayaron una serie de elementos con distintas características (Sn, Al, Fe, Co, Ni y Cu) y se seleccionó el más efectivo (soportado sobre la zeolita Y tratada). El elemento que dio lugar a los mejores resultados se usó conjuntamente con el Zr y se depositó sobre la zeolita Y desaluminizada. Se caracterizaron todos los catalizadores mediante diferentes técnicas y se probaron en reacción para la transformación de FF en GVL.

a) Estudio preliminar.

Se realizó un estudio preliminar para determinar la cantidad óptima a añadir de Zr sobre el soporte (zeolita Y). Empleando ese contenido de metal se realizaron los test catalíticos con los distintos metales.

Primero, se prepararon una serie de catalizadores de Zr soportados sobre zeolita Y desaluminizada (HY-15) variando la cantidad de Zr añadida al soporte. La zeolita Y desaluminizada se ha descrito como uno de los soportes más eficientes para el Zr para la transformación selectiva de furfural (FF) a valerolactona (GVL) en una etapa (one-pot) [Zhang et al., 2019; Kim et al., 2020]. En concreto, la desaluminización de la zeolita Y permite, junto con un contenido de Zr adecuado, ajustar el número y la fuerza de los centros ácidos de Brønsted (BAS) y Lewis (LAS). Se sintetizaron catalizadores con diferentes relaciones atómicas Si/Zr (2.5, 5, 10, 20 y 30) para observar cuál de ellos presentaba el rendimiento a GVL más alto (Figura 4.64). Los resultados catalíticos mostraron que la cantidad de Zr óptima para obtener el máximo rendimiento a GVL corresponde a la relación molar Si/Zr = 5.

En la Figura 4.64 se observa que la zeolita HY en ausencia de Zr no produce GVL. Es interesante remarcar que para cualquier contenido de Zr el rendimiento a GVL superó el 60 %, alcanzando casi un 85 % con el catalizador con una relación atómica Si/Zr = 5.

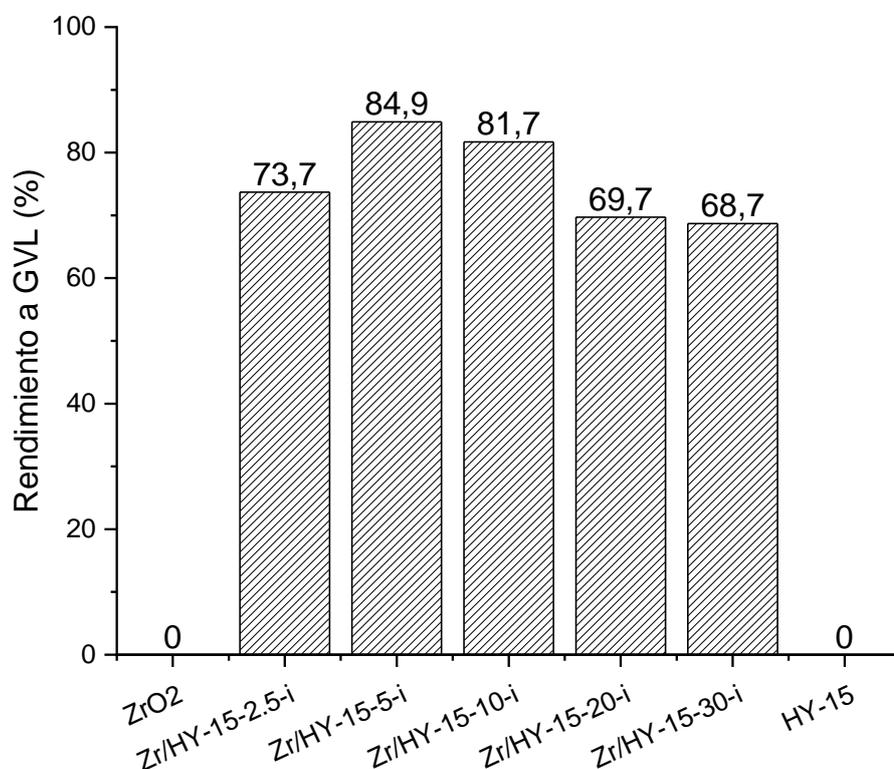


Figura 4.64. Rendimientos a GVL a partir de FF usando catalizadores con diferentes cantidades de Zr soportados sobre zeolita Y desaluminizada, así como el ZrO₂ puro y el soporte desaluminizado (HY-15). Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 ° durante 5 horas.

Una vez seleccionado el ratio de Si/Metal de 5, se continuó con la búsqueda de otros metales que puedan producir GVL a partir de FF con un rendimiento considerable. Se seleccionaron diferentes metales (Ni, Cu, Co, Fe, Al y Sn) además del Zr para comparar su actividad catalítica, ya que en algunos estudios se utilizaron estos metales para sintetizar catalizadores y producir la hidrogenación de FF ya fuese a FAL o a GVL en una o dos etapas [Nandi et al., 2018; Audemar et al., 2015; Shao et al 2021; Li et al., 2016c]. Como puede observarse en la Figura 4.65, en ningún caso se mejoró el comportamiento catalítico del catalizador con Zr aunque con Sn se obtuvo un rendimiento significativo. Los catalizadores con Fe, Co, Ni apenas produjeron GVL (rendimientos inferiores al 10 %) mientras que con el catalizador con Cu no se detectaron ni siquiera trazas de GVL. Con Al se obtuvo una formación notable de GVL (34 %) aunque inferior a la de los catalizadores con Zr o Sn.

Por lo tanto, el Zr y el Sn fueron seleccionados para la preparación de catalizadores bimetálicos mediante impregnación.

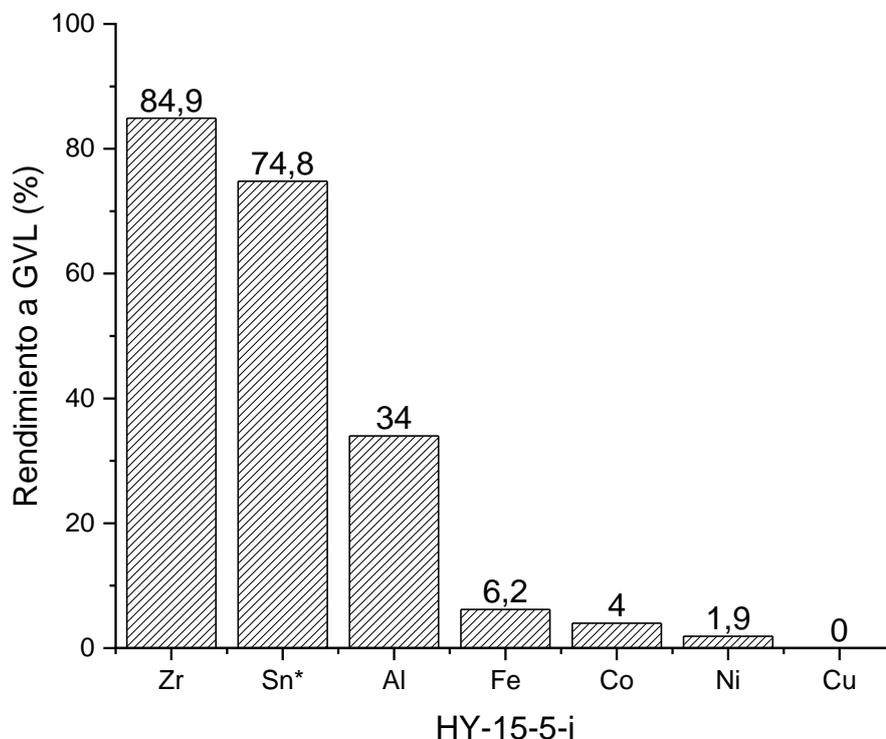


Figura 4.65. Rendimientos a GVL a partir de FF usando catalizadores basados en diferentes metales soportados sobre zeolita Y desaluminizada (HY-15) sintetizados por impregnación simple y con un ratio molar Si/Metal=5. *Catalizador de Sn sintetizado mediante impregnación con ácido oxálico en un ratio molar Sn:oxálico (1:3). Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 ° durante 5 horas.

b) Caracterización.

Se sintetizaron catalizadores basados en Sn y Zr mediante impregnación con un ratio molar de metal sobre el soporte de zeolita desaluminizada (Si:Metal) de 5. Manteniendo esta proporción de metal se prepararon 3 catalizadores con relación Sn/Zr de 0.1, 0.5 y 0.9. En la Tabla 4.33 aparecen los catalizadores sintetizados con las cantidades añadidas de cada metal.

Tras el tratamiento de desaluminización de la zeolita Y, no se determinó la cantidad final de Al en el soporte, pero en un estudio previo [Zhang et al., 2019] donde se realizó un tratamiento de desaluminización muy similar al llevado a cabo en este trabajo, se determinó que la relación molar Si/Al era de 70 tras el tratamiento de desaluminización, lo que suponía una eliminación del 75.8 % del aluminio de la zeolita.

Tabla 4.33. Nomenclatura de los catalizadores de Sn y Zr sintetizados

Catalizador	Relación molar Si:Metal	Relación molar Sn:Zr	Soporte	Síntesis
SnO ₂	-	-	-	-
Sn/HY-15-5	5	-	HY-15	
Sn:Zr/HY-15-5-(9:1)	5	9:1	HY-15	
Sn:Zr/HY-15-5-(1:1)	5	1:1	HY-15	Impregnación
Sn:Zr/HY-15-5-(1:9)	5	1:9	HY-15	con ácido oxálico
Zr/HY-15-5)	5	-	HY-15	
ZrO ₂	-	-	-	-

Con el fin de conocer las propiedades físico-químicas de los catalizadores de Sn y Zr sintetizados, se realizaron diferentes análisis para caracterizar las muestras. En la Tabla 4.34 se puede observar el área superficial, el volumen de poro total y el diámetro de poro. Comparando el soporte antes y después del proceso de desaluminización, se puede detectar que este proceso disminuye la superficie específica. La adición de metal produce una disminución del área superficial, que es más pronunciada en los catalizadores con Sn y con mayor cantidad de Sn que en los catalizadores con Zr o mayor cantidad de Zr.

El volumen total de poro también se reduce cuando se añade metal al soporte. Esta disminución en el volumen total de poro es más pronunciada cuando se agrega Sn que cuando se agrega Zr. El diámetro de los poros fue similar en todos los catalizadores y soportes, lo que significa que las nanopartículas metálicas no parecen bloquear los poros de la zeolita.

Tabla 4.34. Características físico-químicas de los catalizadores basados en Zr y Sn sintetizados.

Catalizador	Relación molar Sn:Zr	Área superficial (m ² /g) ^a	V _a (cm ³ /g) ^b	D _p (Å) ^c
HY-15 (desaluminizada)	-	998.8	0.48	60.4
Al-HY-15 (sin desaluminizar)	-	1038.1	0.48	66.8
SnO ₂	-	22.3	0.06	228.6
Sn/HY-15-5	-	715.2	0.37	69.2
Sn:Zr/HY-15-5-(9:1)	9:1	703.5	0.35	72.1
Sn:Zr/HY-15-5-(1:1)	1:1	730.0	0.34	60.7
Sn:Zr/HY-15-5-(1:9)	1:9	774.4	0.39	61.0
Zr/HY-15-5)	-	802.0	0.39	60.2
ZrO ₂	-	59.0	0.14	85.1

^aÁrea superficial calculada mediante el método de Langmuir, excepto para los óxido puros (SnO₂ y ZrO₂) que se calculó mediante el método BET.

^bAdsorción de un solo punto del volumen total de poros de menos de 354.9 Å de ancho en P/P₀ = 0.94.

^cBJH Anchura de poro promedio de desorción.

Resultados y discusión

La Figura 4.66 muestra las isothermas de adsorción de N_2 de los catalizadores monometálicos y del bimetalico con una relación Sn:Zr de 1:1. Tanto que el soporte como todos los catalizadores exhibieron una isoterma intermedia entre tipo II (Figura 4.66A), que corresponde a materiales macroporosos y tipo I, típica de materiales zeolíticos. Por otro lado, las isothermas de adsorción de N_2 de SnO_2 puro y ZrO_2 presentaron una isoterma tipo III, las cuales no son comunes e indican una interacción débil entre el adsorbato y el adsorbente.

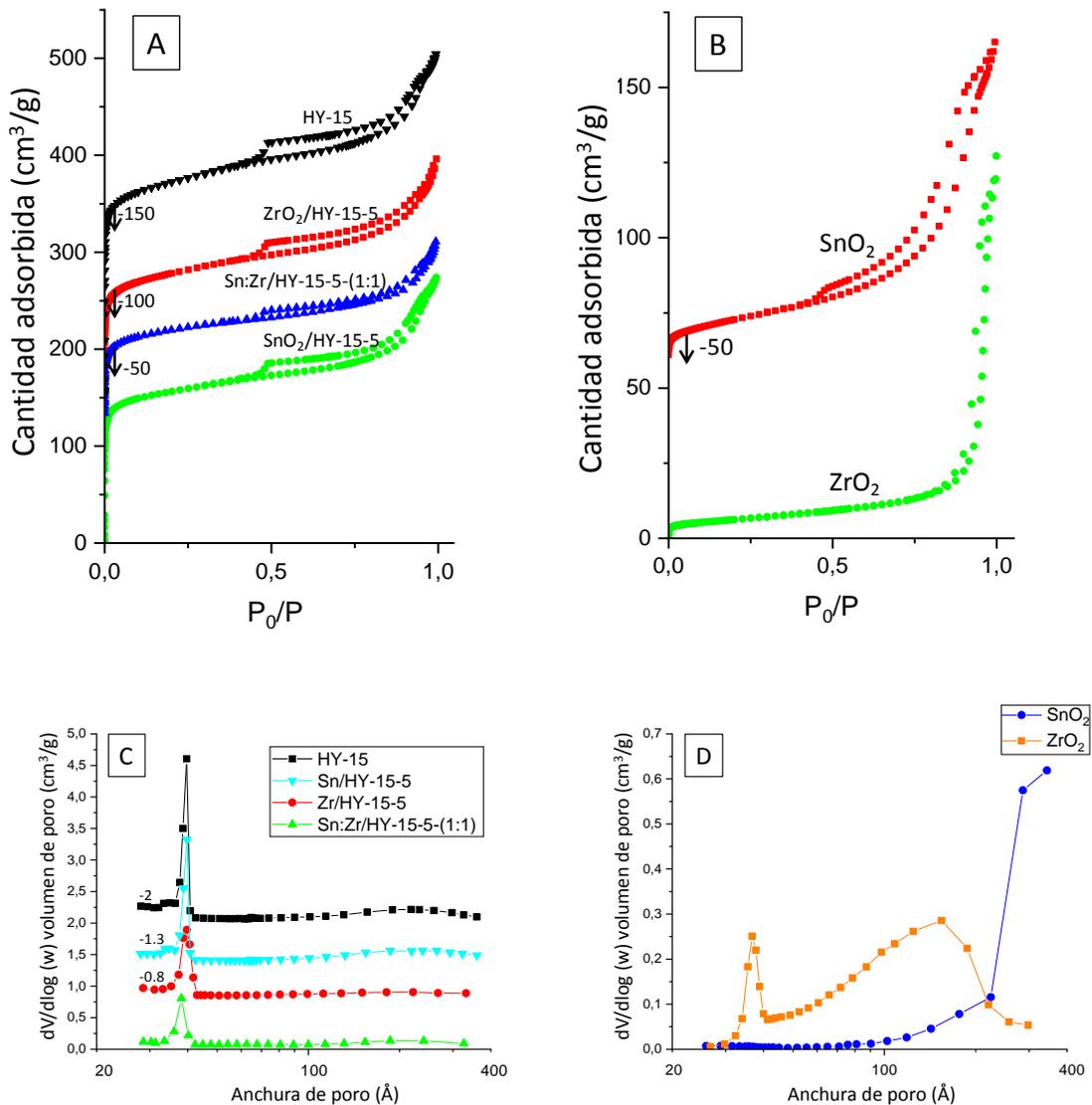


Figura 4.66. Patrones de isothermas de N_2 para catalizadores basados en Sn y Zr, zeolita Y (HY-15) (A) y SnO_2 y ZrO_2 puros (B) y sus correspondientes distribuciones de poros (C, D).

La caracterización por DR-UV-Vis no permitió extraer conclusiones evidentes. Así, los espectros DR-UV-vis de los catalizadores se muestran en la Figura 4.67. Una banda que comienza en torno a los 350 nm puede atribuirse a la existencia de óxido de estaño cristalino [Mayandi et al., 2014]. Esta banda se puede observar además del SnO_2 puro, en el catalizador Sn/HY-15-5 y

los catalizadores bimetálicos con mayor cantidad de Sn (Sn:Zr/HY-15-5-(9:1)). La banda en torno a los 230 nm es causada por la transferencia de carga de Zr-O-Zr típica de “clusters” de ZrO_2 , con baja interacción con el soporte, se observó en el ZrO_2 puro. La banda cercana a los 210 nm atribuida a la transferencia de carga de ligando a metal del ion O^{2-} al Zr^{4+} en la configuración tetraédrica, se observó en los catalizadores Zr/HY-15-5 y Sn:Zr/HY-15-5-(1:9) [Zhang et al., 2019].

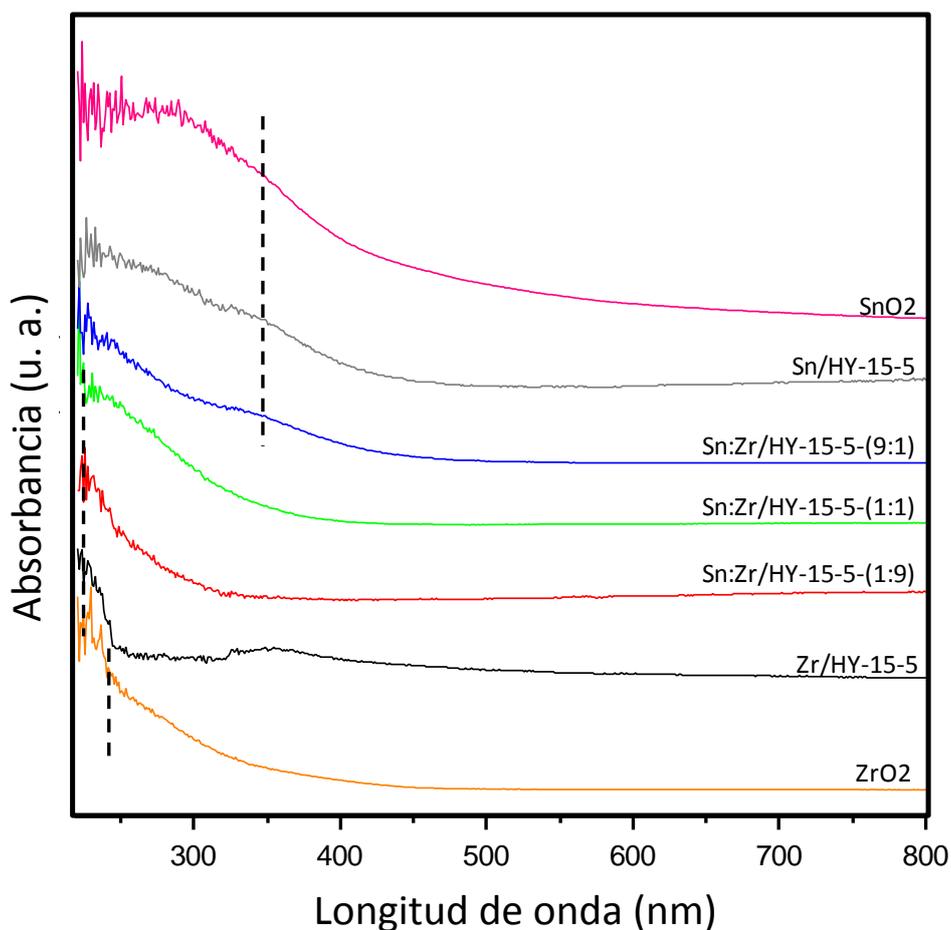


Figura 4.67. Absorbance UV-vis spectra of Zr and Sn based catalysts.

La Figura 4.68 muestra los espectros FTIR del soporte antes y después del tratamiento y de los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados. Como se observa en la Figura 4.68, no se aprecian diferencias entre el soporte y los catalizadores. Sólo se pueden apreciar las bandas asociadas a los óxidos metálicos ZrO_2 y SnO_2 , con picos representativos cercanos a 750 cm^{-1} y 675 cm^{-1} , respectivamente, los cuales son atribuidos a las vibraciones de estiramiento de Metal-O [Elmadani et al., 2019; Zhan et al., 2013].

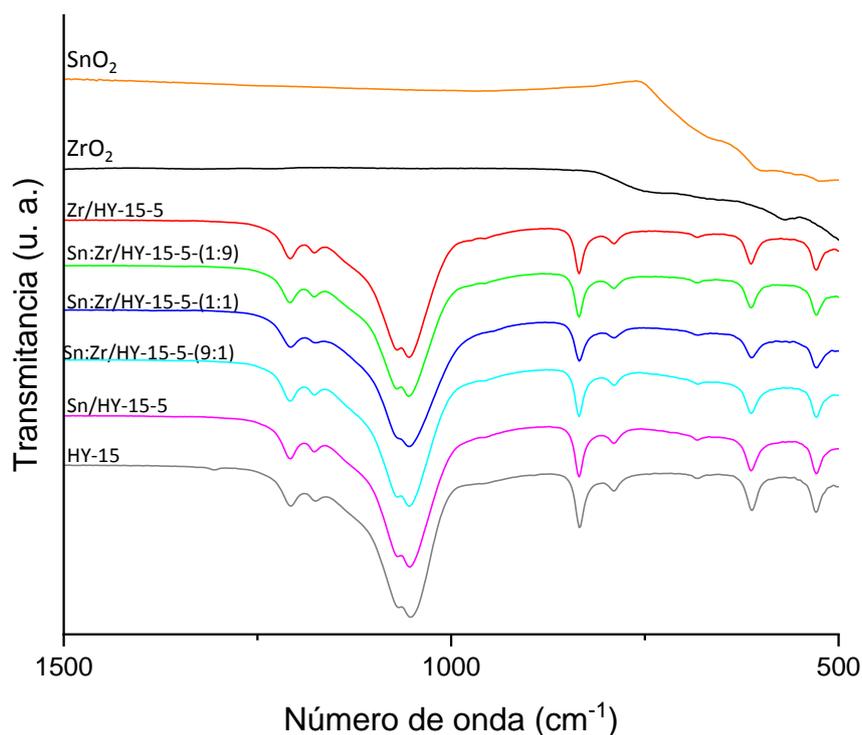


Figura 4.68. Espectros IR de los diferentes catalizadores bimetálicos sintetizados juntos con el soporte desaluminizado (HY-15) y los óxidos metálicos puros (SnO_2 y ZrO_2).

Estos materiales también se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas de rayos X de los catalizadores, soporte y ZrO_2 y SnO_2 puros se muestran en la Figura 4.69. Después del proceso de desaluminación la estructura zeolítica aparentemente permaneció intacta, ya que no se apreciaron diferencias en ella antes y después del tratamiento de desaluminización. La incorporación de metales no supuso la desaparición de picos correspondientes a la estructura cristalina, aunque sí una disminución en la intensidad de sus picos. Esa caída de intensidad es más marcada en los catalizadores con elevados contenidos de Sn.

De hecho, se ha descrito en la bibliografía que el proceso de desaluminación y, posteriormente, la incorporación de metal provocan la contracción y expansión, respectivamente, de la estructura de la zeolita [Zhang et al., 2019; Dzwigaj et al., 2009; Song et al., 2017]. Por otra parte, la fase de ZrO_2 “bulk” se pudo detectar en los catalizadores con elevado contenido de Zr (Zr/HY-15 y Sn:Zr/HY-15-5-(1:9)), lo que sugiere que una parte del Zr, al menos, estaba presente en los catalizadores como cristales de ZrO_2 . Además, el difractograma de rayos X del ZrO_2 indica que las partículas de ZrO_2 puro tras ser calcinadas son altamente cristalinas, con picos mayoritarios en $2\theta=17.5, 24.1, 28.1, 30.2, 31.6, 34.2, 34.6,$

Resultados y discusión

40.6, 50.3, 51, 60, que principalmente corresponden a ZrO_2 en su forma monoclinica (JCPDS: 37-1484) con los principales picos de difracción a $2\theta = 28.1, 31.6$ and 50.3 . Tal como se ha indicado en apartados anteriores, también se han detectado algunas reflexiones típicas de ZrO_2 tetragonal (JCPDS 88-1007) [Rauta et al., 2012].

También, se detectaron picos relacionados con cristales de SnO_2 en los catalizadores Sn/HY-15-5 y Sn:Zr/HY-15-5-(9:1), lo que significa que el SnO_2 también se presenta en los catalizadores como “bulk” SnO_2 . El difractograma de rayos X del SnO_2 puro muestra las principales bandas originadas por (110), (101), (200), (211), (310) y (301) localizados a 2θ de $26.7^\circ, 33.9^\circ, 37.9^\circ, 51.8^\circ, 54.6^\circ$ y 58.1° . Los picos de difracción coinciden bien con el patrón del SnO_2 [(JCPDS) 41-1445] [Li et al 2020b].

En la Tabla 4.35 y la Tabla 4.36 se muestran los tamaños de cristal estimados por DRX mediante la ecuación de Scherrer de ZrO_2 y SnO_2 . En el caso de ZrO_2 , el mayor tamaño se observa para el catalizador no soportado (ZrO_2) aunque la disminución de tamaño es pequeña en los catalizadores soportados en los que el ZrO_2 se ha detectado. En el caso de SnO_2 , también se observó un mayor tamaño de cristal en el catalizador de SnO_2 sin soportar. En el caso del catalizador soportado con sólo Sn el tamaño de cristal de SnO_2 disminuye respecto del catalizador sin soportar y esta caída es más acusada en el catalizador bimetálico (Sn:Zr = 9:1). Así parece que al disminuir el contenido de un metal, el tamaño de cristal formado disminuye.

Como resumen de los resultados de DRX se puede decir que la adición de metales mantiene la estructura cristalina de la zeolita. Además, en los catalizadores con solo Zr o alto contenido de Zr (Sn:Zr = 1:9) se aprecian claramente picos correspondientes a ZrO_2 mientras que en los que tienen sólo Sn o alto contenido en Sn (Sn:Zr = 9:1) se detectan picos correspondientes a SnO_2 . Sin embargo, en el catalizador con un contenido intermedio de Sn y Zr (Sn:Zr = 1:1) no se aprecia difracción ni de SnO_2 ni de ZrO_2 , lo que sugiere la no formación de estas especies o la formación con tamaños de cristal bajos. Por tanto, la mayor dispersión de los metales Sn y Zr sobre la zeolita se da en el catalizador con un contenido de Sn y Zr intermedio.

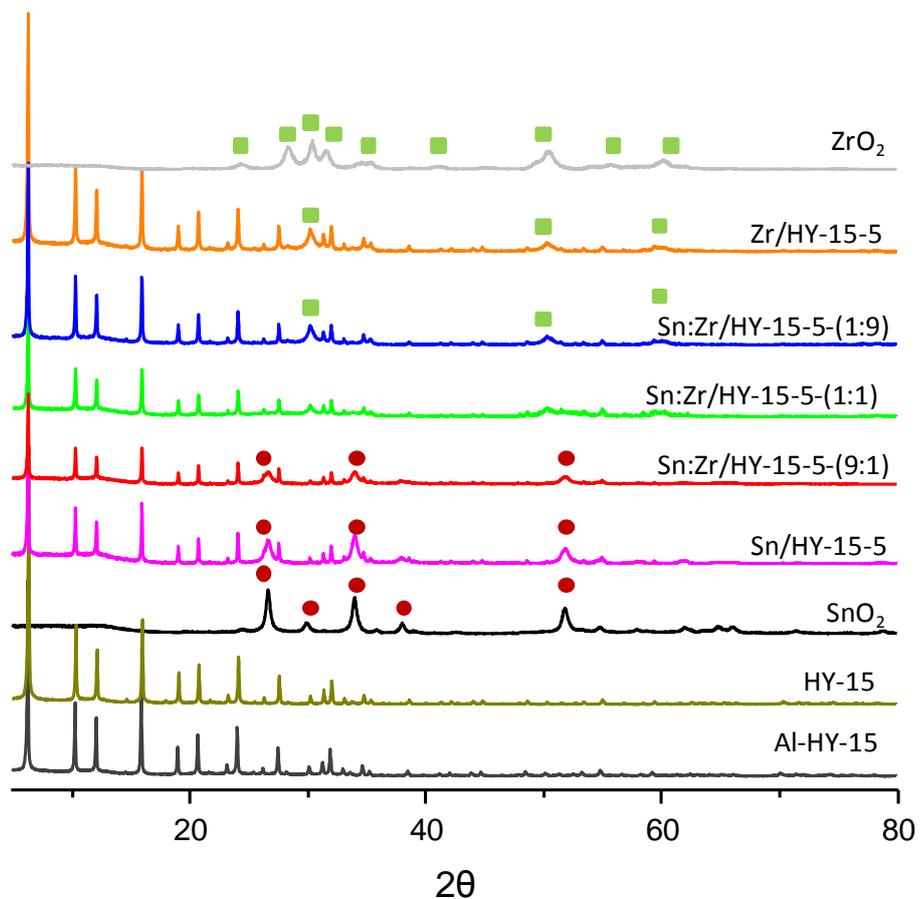


Figura 4.69. Patrones de DRX de SnO₂, ZrO₂ el soporte antes (Al-HY-15) y después del tratamiento (HY-15) y los catalizadores sintetizados. Símbolos: (●) SnO₂, (■) ZrO₂.

Tabla 4.35. Tamaños de cristal de las nanopartículas de ZrO₂ en los diferentes catalizadores sintetizados.

Tamaños cristal ZrO ₂			
Catalizador	2θ (°)	FMHW (deg)	D (nm)
ZrO ₂	50.4	1.12	7.8
SnO ₂	50.4	-	-
Zr/HY-15-15-5	50.4	1.15	7.6
Sn/HY-15-5	50.4	-	-
Sn:Zr/HY-15-5-(9:1)	50.4	-	-
Sn:Zr/HY-15-5-(1:1)	50.4	-	-
Sn:Zr/HY-15-5-(1:9)	50.4	1.21	7.3

Tabla 4.36. Tamaños de cristal de las nanopartículas de SnO₂ en los diferentes catalizadores sintetizados

Tamaños cristal SnO ₂			
Catalizador	2θ	FMHW (deg)	D (nm)
ZrO ₂	51.8	-	-
SnO ₂	51.8	0.62	14.2
Zr/HY-15-15-5	51.8	-	-
Sn/HY-15-5	51.8	0.79	11.2
Sn:Zr/HY-15-5-(9:1)	51.8	0.86	10.3
Sn:Zr/HY-15-5-(1:1)	51.8	-	-
Sn:Zr/HY-15-5-(1:9)	51.8	-	-

A continuación, los catalizadores más representativos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 4.70, Figura 4.71 y Figura 4.72 se pueden observar imágenes de TEM recogidas de los catalizadores soportados, de los soportes antes y después del tratamiento de desaluminización y de los compuestos puros SnO₂ y ZrO₂. Como se observa en las imágenes de la Figura 4.70A-D la zeolita no sufre modificaciones en su estructura o morfología tras el tratamiento de desaluminización. En la Figura 4.70E, F se muestra el SnO₂ puro, el cual forma agregados de partículas esféricas con una forma global cilíndrica. Las imágenes del ZrO₂ puro (Figura 4.70G, H) indican la presencia de agregados de partículas, pero éstas presentan un menor tamaño que las partículas de SnO₂.

En la Figura 4.71A, B y Figura 4.71C, D se muestran imágenes de los catalizadores Sn/HY-15-5 y Zr/HY-15-5 respectivamente, donde se observa que todo el metal añadido al soporte no se ha insertado en los huecos de la zeolita desaluminizada y se observan agregados de partículas de los óxidos metálicos sobre el soporte. En el caso del catalizador bimetálico Sn:Zr/HY-15-5-(1:1), cuyas imágenes TEM se observan en la Figura 4.71E-H, se observa algún agregado de partículas de los óxidos metálicos añadidos al soporte, aunque en menor medida que en los catalizadores monometálicos.

En la Figura 4.72A, B se observan las imágenes TEM del catalizador Sn:Zr/HY-15-5-(1:9) (A, B) y en la Figura 4.71C, D se observan las imágenes TEM del catalizador Sn:Zr/HY-15-5-(9:1). En ambas se pueden apreciar “bulk” de nanopartículas óxidos metálicos sobre el soporte.

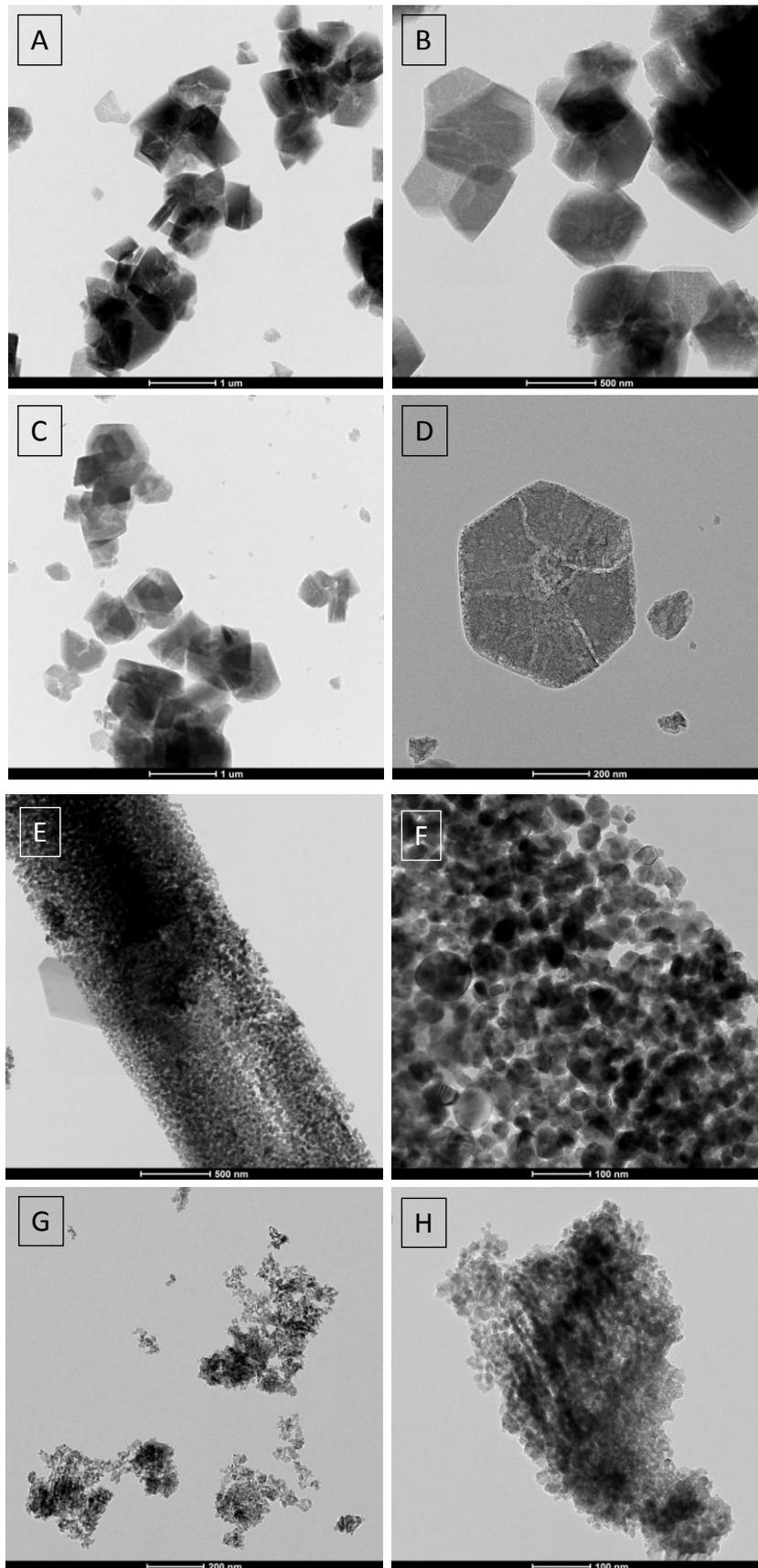


Figura 4.70. Imágenes realizadas mediante TEM del soporte Al-HY-15 (A, B), HY-15 (C,D), SnO₂ (E, F) y ZrO₂ (G, H).

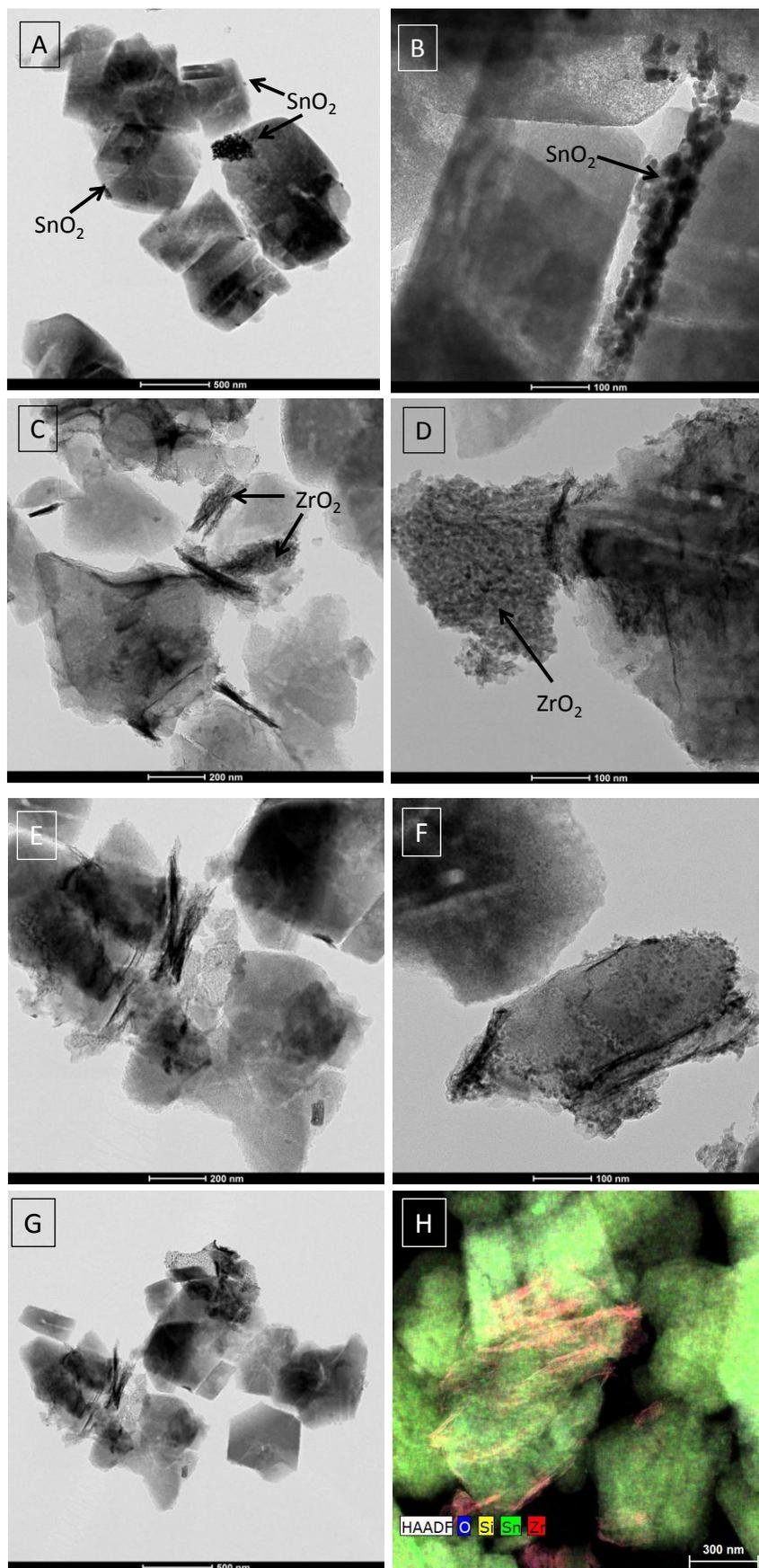


Figura 4.71. Imágenes realizadas mediante TEM de los catalizadores Sn/HY-15-5 (A, B), Zr/HY-15-5 (C,D) y Sn:Zr/HY-15-5-(1:1) (E, F, G, H).

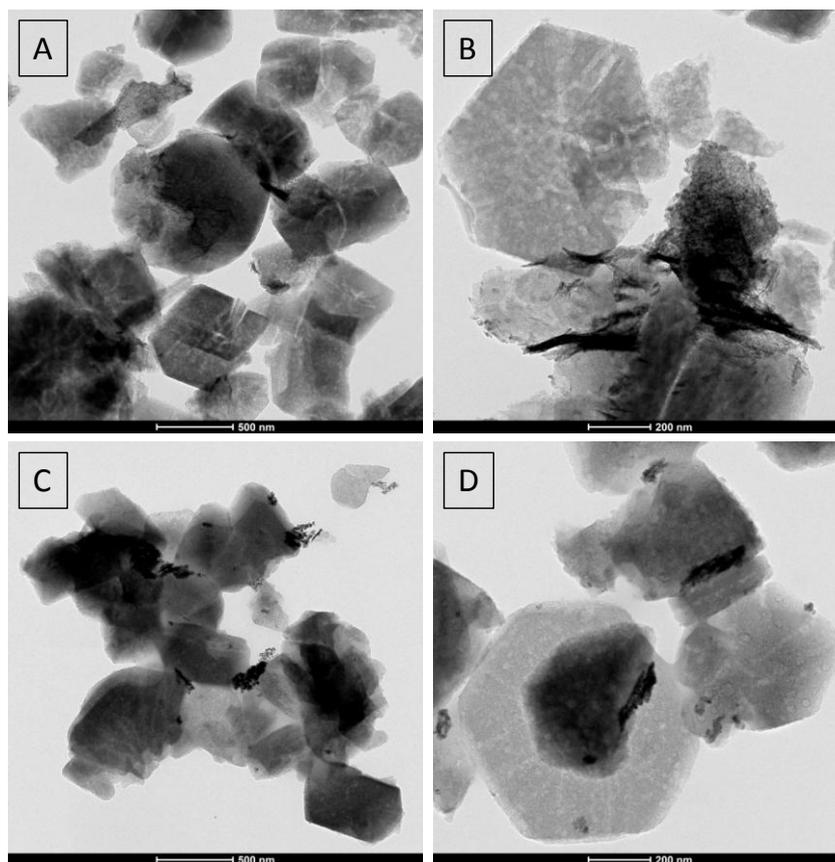


Figura 4.72. Imágenes realizadas mediante TEM de los catalizadores Sn:Zr/HY-15-5-(1:9) (A, B) y Sn:Zr/HY-15-5-(9:1) (C,D).

Para determinar la acidez total de los catalizadores y cuantificar la cantidad de centros ácidos de Lewis (LAS) y Brønsted (BAS) se realizaron análisis de FTIR de adsorción de piridina.

Primero, se estimó la acidez total de todas las muestras mediante la cantidad total de piridina adsorbida (Tabla 4.37). Se observó que la acidez total de la zeolita desaluminizada, HY-15, ($231.9 \mu\text{mol}_{\text{pir}}/\text{g}$) es inferior a la de la zeolita Y antes del tratamiento, Al-HY-15, ($300.1 \mu\text{mol}_{\text{pir}}/\text{g}$). Al incorporar el metal sobre la zeolita desaluminizada se detectó un aumento de la acidez total, que es más pronunciado al añadir Sn ($368.6 \mu\text{mol}_{\text{pir}}/\text{g}$) que al añadir Zr ($259.0 \mu\text{mol}_{\text{pir}}/\text{g}$). Además, en el caso de los catalizadores bimetálicos, la acidez total detectada fue muy superior respecto a los catalizadores monometálicos, siendo muy significativa la de los catalizadores con relaciones molares Sn:Zr de 9:1 y 1:9 ($805.2 \mu\text{mol}_{\text{pir}}/\text{g}$ y $624.9 \mu\text{mol}_{\text{pir}}/\text{g}$). En el caso del catalizador bimetálico con una relación de Sn:Zr de 1:1. La cantidad de piridina adsorbida es más moderada ($530.6 \mu\text{mol}_{\text{pir}}/\text{g}$).

Además, se puede asignar el tipo de centros ácidos (débiles, medios o fuertes) según la temperatura de desorción. La piridina se libera de los centros ácidos débiles cuando la temperatura asciende a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Más tarde al aumentar la temperatura hasta $200 \text{ }^\circ\text{C}$, la piridina

Resultados y discusión

es desorbida de los centros ácidos medios y los que resisten unidos a la piridina tras alcanzar los 200 °C pueden ser considerados centros ácidos fuertes. La mayoría de los catalizadores presentaban una mayoría de centros ácidos débiles respecto a los centros medios y fuertes (Figura 4.73). Sin embargo, los catalizadores bimetálicos sobre todo Sn:Zr/HY-15-5-(1:1) y Sn:Zr/HY-15-5-(9:1) presentaban una gran cantidad de centros medios y fuertes.

Por último, se estimó la relación entre centros ácidos Brønsted y Lewis (BAS/LAS) mediante las áreas proporcionadas por los espectros FTIR de adsorción de piridina. Como se puede observar en la Figura 4.74, las bandas cerca de 1600 y 1445 cm^{-1} se relacionan con la adsorción de piridina sobre LAS, mientras que la banda cerca de 1545 cm^{-1} está relacionada con la presencia de BAS en el catalizador. Por otra parte, se aprecia también una banda en torno a 1490 cm^{-1} que corresponde a la presencia tanto de LAS como de BAS [Zhang et al., 2019]. En los espectros de piridina adsorbida se puede observar que al aumentar la temperatura, las bandas correspondiente a la piridina adsorbida en los centros ácidos disminuye debido al proceso de desorción, hasta que al llegar a una temperatura de 200 °C casi toda la piridina es eliminada de estos centros. Con estos datos puede establecerse la cantidad de BAS y LAS (y por lo tanto su relación molar) que contiene cada una de las muestras analizadas. La zeolita antes de ser desaluminizada (Al-HY-15) presenta una alta relación BAS/LAS (0.357), que disminuye drásticamente tras el tratamiento de desaluminización (0.020). Al añadir sólo Sn al soporte se observa una mayor relación BAS/LAS que si se añade sólo Zr. El catalizador que presentó una mayor proporción BAS/LAS (0.187) fue el catalizador bimetálico con el mismo contenido de Sn y Zr (Sn:Zr/HY-15-5-(1:1)) seguido del monometálico de Sn (0.124) y de los bimetálicos con distinta relación Sn:Zr (0.098 para Sn:Zr/HY-15-5-(9:1) y de 0.032 para Sn:Zr/HY-15-5-(1:9)). En cambio, el catalizador monometálico de Zr (Zr/HY-15-5) presentó una relación de BAS/LAS relativamente baja (0.007).

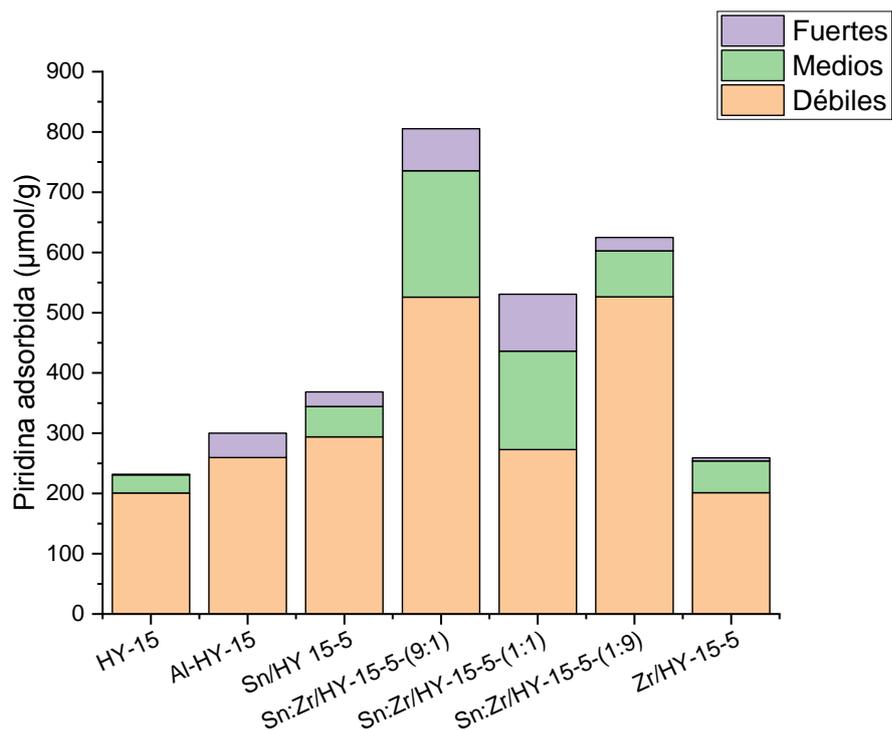


Figura 4.73. Acidez total obtenido por adsorción de piridina y tipos de centros (débiles, medios y fuertes) de los diferentes catalizadores soportados y de la zeolita antes (Al-HY-15) y después de ser tratada (HY-15).

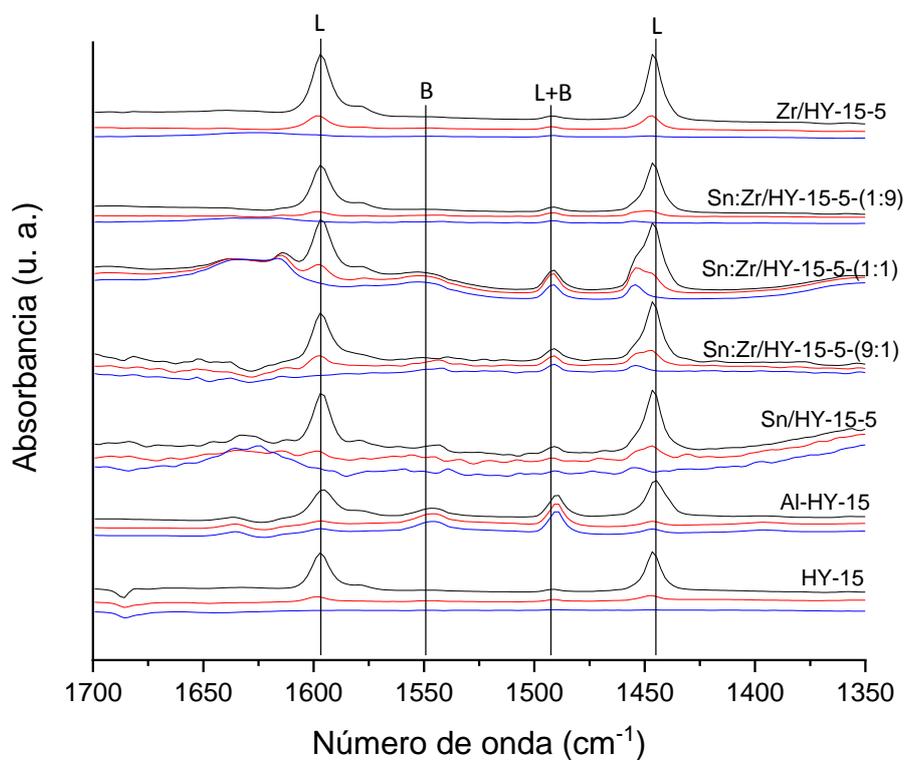


Figura 4.74. Espectros de FTIR de adsorción de piridina a diferentes temperaturas sobre los diferentes catalizadores soportados y de la zeolita antes (Al-HY-15) y después de ser tratada (HY-15). L=centros ácidos de Lewis y B=centros ácidos de Brønsted.

Tabla 4.37. Acidez obtenida mediante adsorción de piridina y relación BAS/LAS.

Muestras	Acidez total ($\mu\text{mol}_{\text{pir}}/\text{g}$)	Acidez total ($\mu\text{mol}_{\text{pir}}/\text{m}^2$)	Relación BAS/LAS
Al-HY-15	300.1	0.29	0.357
HY-15	231.9	0.23	0.020
Sn/HY 15-5	368.6	0.52	0.124
Sn:Zr/HY-15-5-(9:1)	805.2	1.14	0.098
Sn:Zr/HY-15-5-(1:1)	530.6	0.73	0.187
Sn:Zr/HY-15-5-(1:9)	624.9	0.81	0.032
Zr/HY-15-5	259.0	0.32	0.007
ZrO ₂	n.d.	n.d.	0
SnO ₂	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.=no determinado.

c) Resultados y discusión.

La conversión catalítica de furfural FF a γ -valerolactona (GVL) se llevó a cabo en un solo paso utilizando los diferentes catalizadores bimetálicos sintetizados y haciendo reacciones utilizando solo el soporte y los óxidos metálicos puros de ZrO₂ y SnO₂.

Las reacciones estándar se llevaron a cabo a 180 °C durante 3 horas utilizando 2-propanol como donador de hidrógeno y como disolvente. Se utilizó un tiempo de reacción más bajo ya que tras 5 horas de reacción los rendimientos a GVL eran muy elevados, por lo que para observar mejor las diferencias entre ellos y poder compararlos se realizaron los ensayos catalíticos a 3 horas.

Cuando se usaba el soporte desaluminizado (HY-15) en la reacción, se detectó una conversión de FF del 71.5 % pero no se observó rendimiento a GVL, al igual que cuando se usaba el soporte antes del tratamiento de desaluminización (Al-HY-15), con el cual hubo un 81.5 % de conversión del FF pero no se produjo GVL. Sin embargo, con ambas zeolitas se detectaron rendimientos considerables a IPL. Lo mismo ocurrió cuando se usaron ZrO₂ puro y SnO₂ puro en la reacción. Se detectó una conversión del FF superior al 95 %, pero no se observó rendimiento a GVL (Figura 4.75). Los catalizadores soportados monometálicos (Sn/HY-15-5 y Zr/HY-15) produjeron un alto rendimiento a GVL del 69.3 y 68.2 % respectivamente y también se detectó un rendimiento significativo a IPL. Cuando se utilizaron catalizadores bimetálicos en la reacción, el rendimiento a GVL aumentó en comparación con Sn/HY-15 y Zr/HY-15-5, lo que podría deberse a un efecto sinérgico entre dos metales. El mayor rendimiento a GVL se logró con el catalizador con la misma cantidad de Sn y Zr (Sn:Zr/HY-15-5-(1:1)) superando el 80.9 % tras 3 horas a 180 °C. Indicar que, en todos los casos, los catalizados bimetálicos rindieron más GVL que los monometálicos (Figura 4.76).

Resultados y discusión

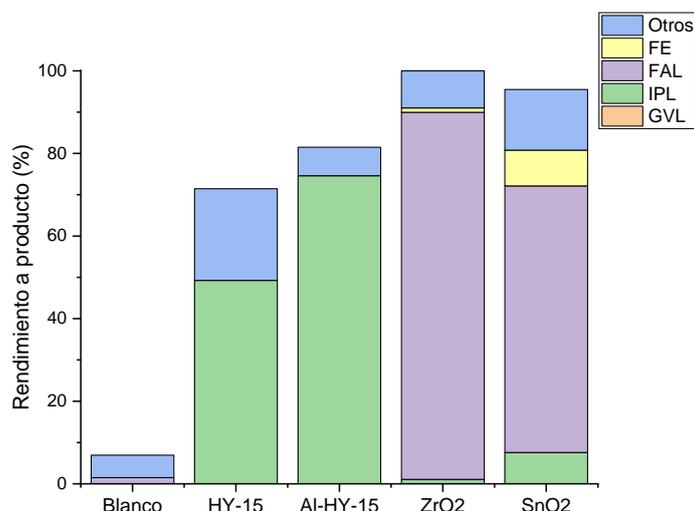


Figura 4.75. Rendimiento a productos utilizando la zeolita Y antes (Al-HY-15) y después del tratamiento de desaluminización (HY-15), los óxidos metálicos ZrO_2 y SnO_2 además de un blanco de reacción (sin la adición de catalizador). Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180° durante 3 horas.

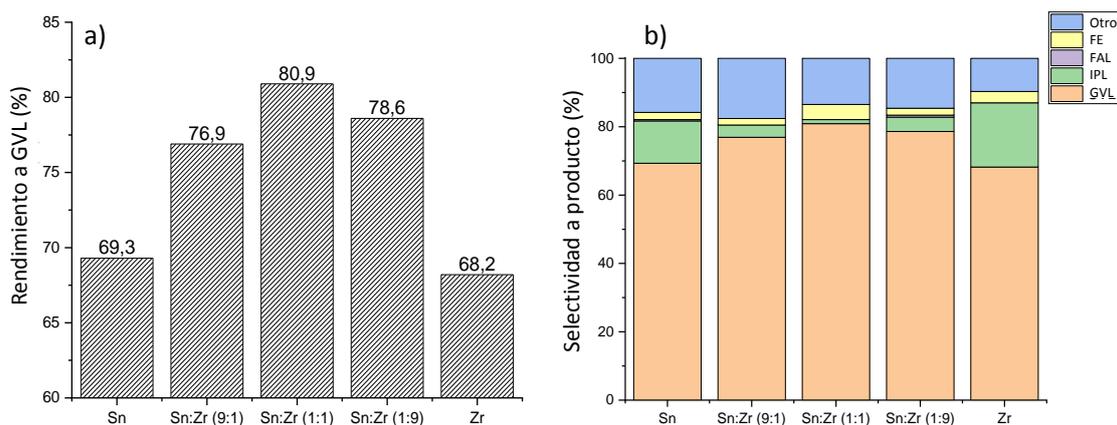


Figura 4.76. Rendimiento a GVL (a) y selectividad a productos (b) utilizando catalizadores a base de Sn, Zr y bimetalicos con diferentes relaciones molares Sn:Zr (9:1; 1:1; 1:9) soportados sobre zeolita Y desaluminada (HY-15) y un ratio Si/Metal=5. Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180° durante 3 horas.

El catalizador óptimo bimetalico con la misma cantidad de Zr y Sn (Sn:Zr/HY-15-5-(1:1)) así como los monometálicos soportados (Sn/HY-15-5 y Zr/HY-15-5) fueron seleccionados para estudiar la influencia del tiempo de reacción en el rendimiento GVL y a otros productos. Se observó que después de solo 1 hora de reacción, el catalizador bimetalico mostró un rendimiento a GVL superior al 75 %, mientras que con los monometálicos se obtuvieron rendimientos a GVL inferiores al 40 % (Figura 4.77).

Resultados y discusión

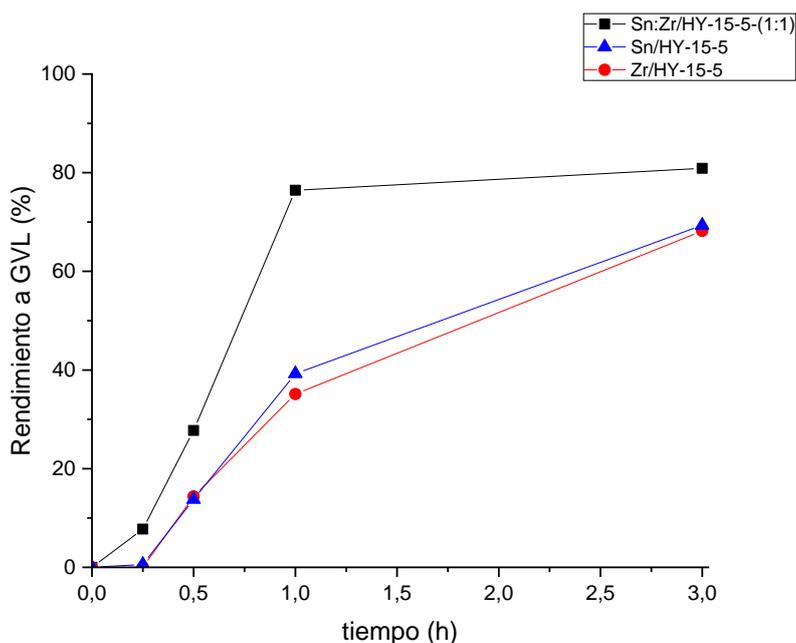


Figura 4.77. Rendimiento a GVL de FF a diferentes tiempos utilizando catalizadores Sn/HY-15-5, Zr/HY-15-5 y Sn:Zr/HY-15-5-(1:1). Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador a 180 °.

La Figura 4.78 muestra los diferentes rendimientos de productos logrados en diferentes tiempos de reacción utilizando Sn/HY-15-5, Zr/HY-15-5 y Sn:Zr/HY-15-5-(1:1) como catalizadores. El uso de catalizadores monometálicos produjo un rendimiento a GVL menor que el producido por el catalizador bimetalítico, como se puede observar en la Figura 4.77. Los productos intermedios presentaron mayores rendimientos a tiempos de reacción más cortos cuando se utilizaron catalizadores monometálicos. Sin embargo, cuando se usa el catalizador bimetalítico, la reacción en cascada para transformar FF en GVL se lleva a cabo más rápido que usando catalizadores monometálicos, lo cual se puede observar en la Figura 4.78C, donde después de 1 hora de reacción, el rendimiento a productos intermedios disminuyó hasta un nivel muy bajo, produciendo principalmente GVL como producto de reacción.

Resultados y discusión

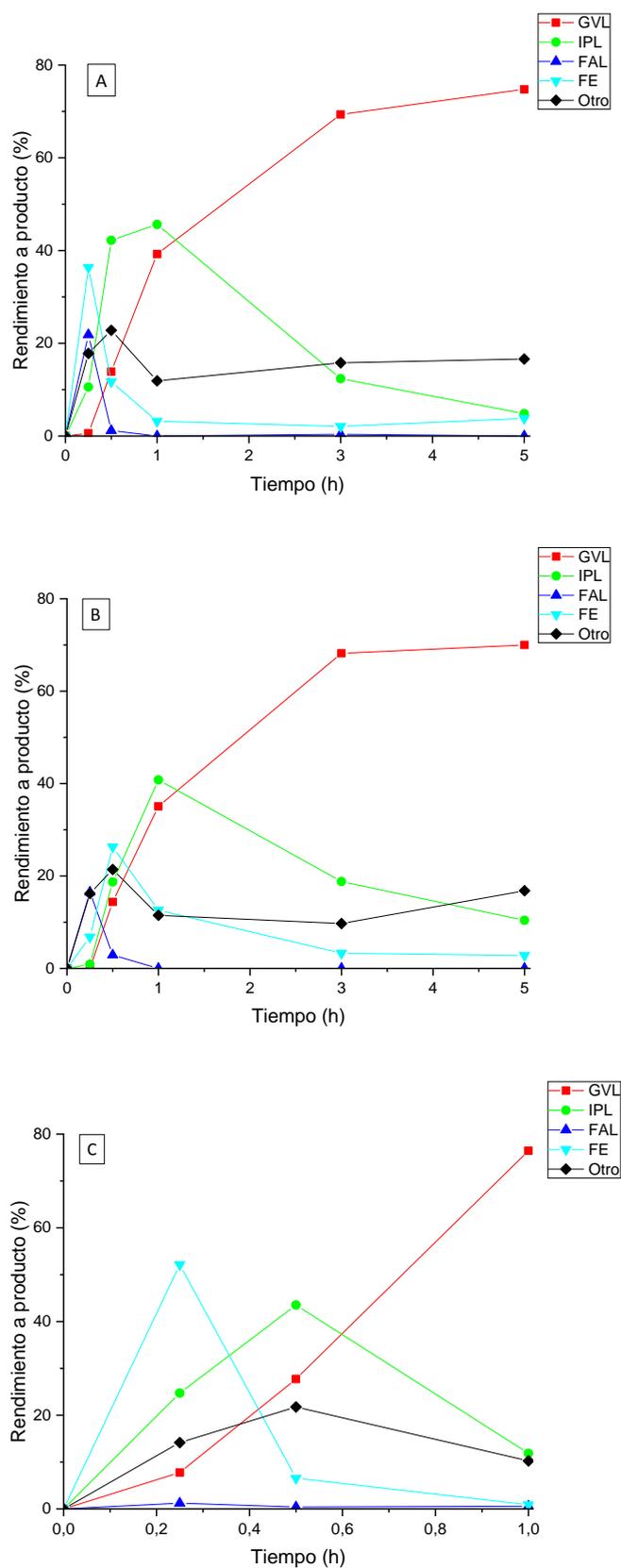


Figura 4.78. Perfiles de reacción para la conversión en un recipiente de FF a GVL con (A) Sn/HY-15-5, (B) Zr/HY-15-5, (D) Sn:Zr/HY-15-5- (1:1). Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 °. b γ -valerolactona (GVL); isopropil levulinato (IPL); furfuril alcohol (FAL); furfuril éter (FE).

Resultados y discusión

El catalizador que obtuvo el mejor comportamiento catalítico y produjo los mayores rendimientos a GVL fue el catalizador bimetálico Sn:Zr/HY-15-5-(1:1). Este catalizador además de presentar una muy buena dispersión de las partículas metálicas sobre el soporte, presenta la mayor relación BAS/LAS. Por ello, además de una buena interacción del metal con el soporte, una mayor proporción de BAS, una acidez no muy fuerte y gran proporción de centros ácidos débiles y medios parecen favorecer, en este caso, la producción de GVL a partir de FF. Como ya se demostró en otros trabajos previos [Kim et al., 2020; Li et al., 2021b] los centros ácidos de Brønsted (BAS) son necesarios para llevar a cabo reacciones de alcoholisis y ciclación, pero un exceso de BAS promueve la formación de huminas. Por lo tanto, una relación adecuada de BAS/LAS y una cantidad elevada de LAS favorecen la conversión eficiente de FF a GVL, tal como fue descrito en los apartados anteriores.

Para observar el efecto de la temperatura de reacción sobre el rendimiento a GVL, se probaron tres temperaturas diferentes (120, 150 y 180 °C) usando las mismas condiciones de reacción durante 1 y 3 horas de reacción (Figura 4.79). Si se compara el rendimiento a GVL después de 1 hora de reacción entre las tres temperaturas diferentes ensayadas, se observó un fuerte efecto sobre el rendimiento a los productos. Si la reacción se lleva a cabo a 120 °C solo se logró un 13.2 % de GVL, mientras que se detectó un alto rendimiento a FE e IPL. Cuando la reacción se realiza a 150 °C el rendimiento a GVL aumenta hasta 42.3 %, el rendimiento a FE se reduce hasta un 1.4 %, y el rendimiento a IPL se incrementa hasta un 37 %. La formación de los productos intermedios se redujeron al aumentar la temperatura, lo que explica que temperaturas de reacción elevadas favorecen la producción de GVL, ya que las altas temperaturas favorecen la apertura del anillo, la transformación del FE en IPL y la ciclación e hidratación del IPL en GVL. Como se observa a 150 °C tras 1 hora de reacción, el rendimiento a IPL es bastante alto, pero al aumentar el tiempo de reacción hasta las 3 horas, este rendimiento desciende a favor de la formación de GVL, lo que implica que además de una temperatura elevada, se necesitan tiempos de reacción más largos para transformar este IPL en GVL a menores temperaturas.

Si los tiempos de reacción son de 3 horas las diferencias en el rendimiento a GVL son muy pequeñas entre 150 y 180 °C (77.2 y 80.9 % respectivamente). Y si se observa la diferencia entre el rendimiento a GVL después de 1 y 3 horas a 180 °C el aumento de GVL es muy pequeño en comparación con la reacción realizada a 150 °C donde el aumento es de 42.3 % a 77.2 %. Pero se puede encontrar una gran diferencia con la reacción que tiene lugar a 120 °C, donde después de 3 horas el rendimiento de GVL fue solo del 45 % y de IPL del 38 %. Si la reacción se lleva a cabo a temperaturas más bajas, es necesario realizar la reacción en tiempos

de reacción más prolongados si se desea lograr altos rendimientos de GVL. Por ello, otro factor determinante para la producción de GVL a partir de FF es el tiempo de reacción, ya que al aumentar el tiempo de reacción se reducen los productos intermedios de reacción puesto que se descomponen en GVL.

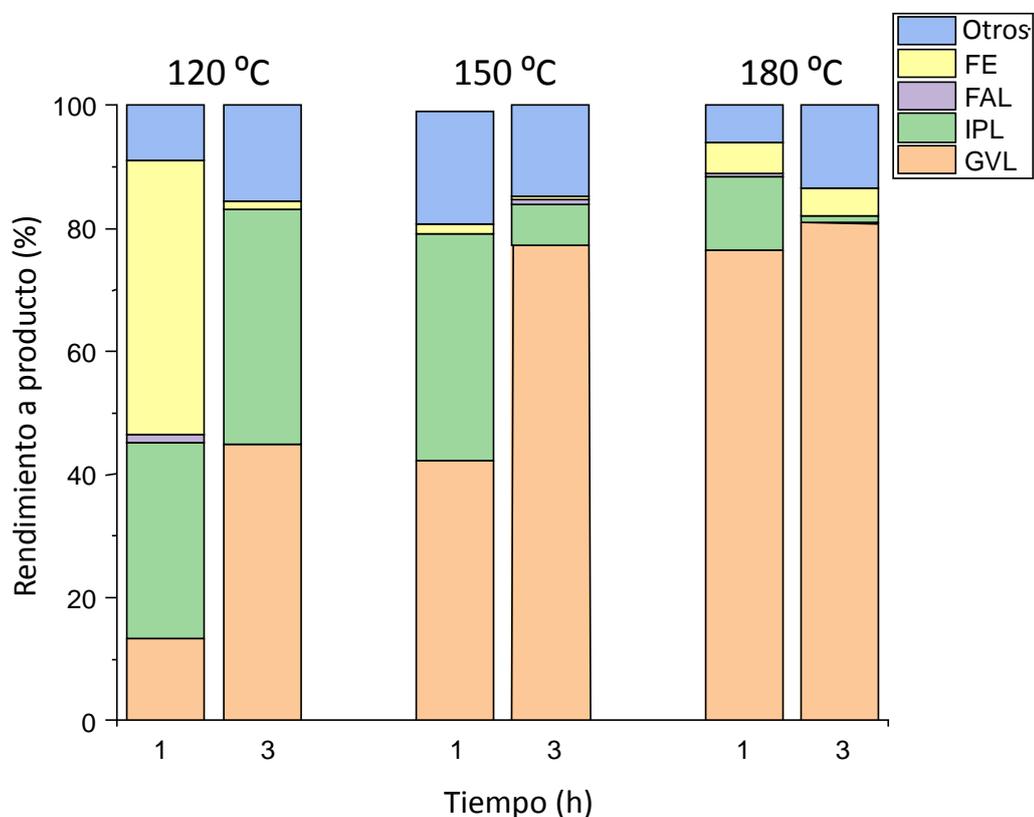


Figura 4.79. Conversión de furfural sobre Sn:Zr/HY-15-5-(1:1). Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 °C durante 1 hora. γ -valerolactona (GVL); isopropil levulinato (IPL); furfural alcohol (FAL); furfural éter (FE).

Con el objeto de establecer una correlación entre los tipos de centros ácidos y las diferentes etapas de reacción se realizaron ensayos utilizando piridina y 2,6-dimetil-piridina en el nicho de reacción. Al añadir estos compuestos se ha descrito que se produce un bloqueo de centros ácidos específicos. Así, la adición de piridina bloquea preferentemente centros ácidos de Lewis (LAS) mientras que la 2,6-dimetil-piridina bloquea preferentemente los centros ácidos de Brønsted (BAS) [Ren et al., 2019; Oliviero et al., 2005]. Las reacciones se llevaron a cabo añadiendo piridina o 2,6-dimetil-piridina a la reacción empleando un ratio molar con el FF (1:1). Los resultados catalíticos obtenidos pueden observarse en la Figura 4.80, donde se aprecia que el rendimiento a GVL fue muy bajo cuando se añadían estos compuestos a la reacción. Estos resultados demuestran que ambos tipos de centros son necesarios para

producir GVL a partir de FF, ya que si no, se obtenían rendimientos a GVL muy bajos y rendimientos a intermedios de reacción muy altos.

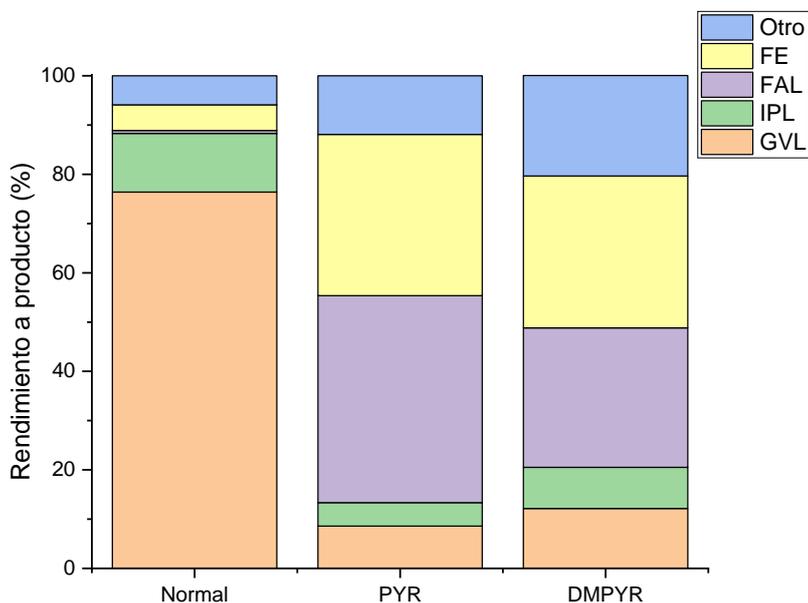


Figura 4.80. Conversión de furfural sobre Sn:Zr/HY-15-5-(1:1), añadiendo piridina (PYR) y 2,6-dimetil-piridina (DMPYR) para bloquear LAS y BAS, respectivamente. Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 °C durante 1 hora. γ -valerolactona (GVL); isopropil levulinato (IPL); furfural alcohol (FAL); furfural éter (FE).

De acuerdo con el esquema de reacción propuesto (ver apartado anterior, Figura 4.62), los centros LAS activan el FF y facilitan su transformación en FAL además de intervenir en otras etapas de reacción. Por otra parte, los BAS están directamente asociados con el paso del FE a IPL así como a otras etapas. Sin embargo, el uso de compuestos teóricamente bloqueantes de centros ácidos, como la piridina y la 2,6-dimetil-piridina ha dado lugar a la formación de GVL pero no parece haber evitado las etapas cuyos centros teóricamente se deberían haber empleado. Un estudio más detallado con diferentes concentraciones de piridina y 2,6-dimetil-piridina y con diferentes ensayos a distintos tiempos de reacción se deberían realizar para poder llegar a conclusiones más evidentes.

El catalizador Sn:Zr/HY-15-5-(1:1) se seleccionó para probar la actividad catalítica para producir GVL a partir de otros compuestos derivados de la biomasa, como el ácido levulínico (LA), el metil levulinato (ML) y el etil levulinato (EL) (Tabla 4.38). Usando LA y EL como reactivos se logró una conversión superior al 99 % con un rendimiento similar a GVL (86.4 % y 84.6 % respectivamente). Sin embargo, usando ML como sustrato sólo se alcanzó una conversión del

Resultados y discusión

42.5 % y un rendimiento a GVL del 25.9 %. Tal como se demostró en otros estudios, el ML resultó ser menos reactivo que el EL y dio lugar a rendimientos a GVL menores.

Tabla 4.38. Producción de GVL a partir de ácido levulínico (LA), metil levulinato (ML) y etil levulinato (EL).

Sustrato	Conversión (%)	Rendimiento a GVL (%)	Rendimiento a IPL (%)	Rendimiento a otros (%)	Selectividad a GVL (%)
LA	99.1	86.9	3.9	8.3	87.7
ML	42.5	25.9	6.1	10.6	60.9
EL	99.2	84.6	2.7	11.9	85.3

Condiciones de reacción: 0.25 mmol de sustrato en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 °C durante 1 hora.

Para evaluar la reutilización del catalizador, se llevó a cabo una prueba de reciclaje en la producción de GVL a partir de FF utilizando el catalizador Sn:Zr/HY-15-5-(1:1). Comúnmente, el catalizador usado se separaba de los productos por filtración. Luego el catalizador fue lavado con agua destilada y secado en estufa a 180 °C durante 12 horas antes de su reutilización. Se observó que tras 3 ciclos de reacción el catalizador mantuvo su actividad catalítica produciéndose un ligero descenso en el rendimiento a GVL (Figura 4.81). Lo que implica que este catalizador puede ser reutilizado sin producirse pérdida de su actividad. El análisis químico tras 3 ciclos indica que el contenido de Sn y Zr no ha variado respecto del catalizador fresco, lo cual justifica su elevada estabilidad.

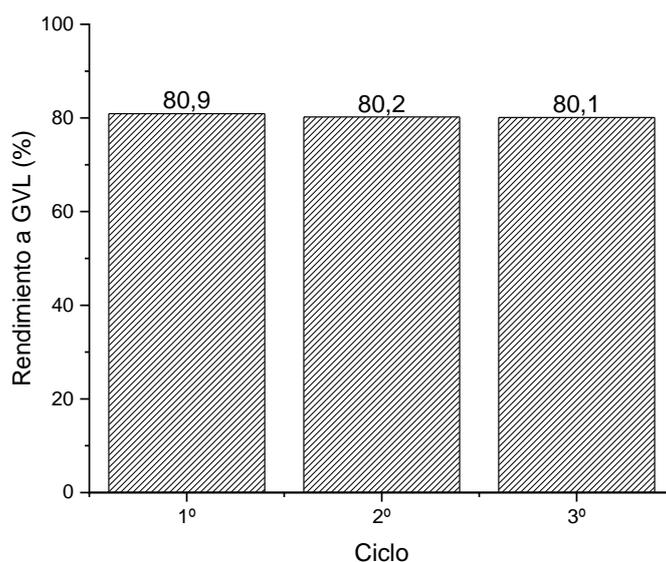


Figura 4.81. Rendimiento a GVL de FF tras pruebas de reutilización sobre Sn:Zr/HY-15-5-(1:1). Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 °C durante 3 horas.

Resultados y discusión

Como resumen, indicar que un catalizador bimetálico de Sn y Zr con una relación atómica Sn:Zr = 1 y soportado sobre una zeolita HY desaluminizada es altamente activo y selectivo a GVL a partir de furfural. Esta elevada actividad está relacionada con la buena dispersión de especies de Sn y Zr sobre el soporte y por tanto con un mayor número de centros activos disponibles (con una adecuada relación de centros Brønsted y Lewis). Además es altamente estable, ya que tras 3 ciclos mantiene el mismo rendimiento a GVL que en el primer ciclo. La elevada estabilidad debe estar relacionada con la alta interacción del metal con el soporte en el catalizador en el que las especies metálicas están altamente dispersas.

Resultados y discusión

Finalmente, como resumen a este subapartado del capítulo 4 cabe destacar que los catalizadores basados en Zr y/o Sn soportados sobre diferentes materiales resultaron ser eficientes en la conversión de furfural (FF) a γ -valerolactona (GVL) en procesos de una sola etapa, dando lugar a elevados rendimientos.

Se observó que los mejores catalizadores se conseguían añadiendo una cierta cantidad de metal sobre el soporte, de manera que se encontrasen suficientes nanopartículas metálicas bien distribuidas sobre el soporte. El contenido de metal no debe ser muy alto ni muy bajo. Si es bajo se tienen pocos centros metálicos activos, mientras que si se añade un contenido alto de metal al soporte se forman aglomerados de nanopartículas metálicas que hacían disminuir la actividad catalítica y la formación de GVL.

En algunos de los catalizadores sintetizados se generan centros ácidos de Brønsted, los cuales ayudan a llevar a cabo algunas de las etapas que ocurren durante la transformación de FF a GVL. Además, todos los catalizadores presentan una elevada acidez de Lewis lo cual es necesario para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación mediante la ruta MPV.

Una relación adecuada de BAS/LAS en los catalizadores ayuda a conseguir elevados rendimientos a GVL a partir de FF en procesos de una sola etapa. Además, en el caso de los catalizadores de Zr soportado sobre sepiolita se sugiere un posible papel positivo de los centros básicos en la conversión de FF a GVL, ya que en estos catalizadores apenas se detectaron BAS, y, sin embargo, se obtuvieron elevados rendimientos a GVL.

Por otra parte, se observó que los catalizadores bimetálicos basados en Sn y Zr (y soportados sobre zeolita Y desaluminizada) eran más activos que los catalizadores monometálicos de Zr o Sn. Al añadir ambos metales sobre este soporte se obtuvieron rendimientos muy elevados a GVL a tiempos de reacción muy cortos. El mejor catalizador resultó ser aquel con un ratio molar Sn:Zr de 1:1, el cual presentaba una buena dispersión de los metales sobre el soporte y presentaba la mayor relación BAS/LAS de todos los catalizadores sintetizados.

4.4. Producción de γ -valerolactona a partir de azúcares C5 y C6.

Hasta este punto se ha estudiado la obtención de γ -valerolactona a partir de compuestos derivados de azúcares. Si bien el paso de azúcares a estos compuestos (ácido levulínico y sus ésteres y furfural) no es extremadamente complejo, sería mucho más interesante la transformación directa de azúcares para producir γ -valerolactona y/o otros productos que tengan aplicaciones directas. Para el estudio de esta reacción global, se realizó una búsqueda para determinar cuáles eran las condiciones óptimas de operación de acuerdo con la bibliografía. Así, se ha propuesto como azúcares más utilizados en la producción de GVL en una sola etapa la xilosa, la fructosa y la glucosa.

En una primera parte, se determinaron las condiciones de reacción óptimas, considerando las empleadas en dos trabajos realizados por Melero et al. y Hernández et al. [Hernández et al., 2016; Melero et al., 2017]. En estos trabajos se emplearon catalizadores de Zr soportado sobre zeolita B desaluminizada, con xilosa como sustrato y 2-propanol como disolvente y fuente de hidrógeno. En ambos estudios, se obtuvieron rendimientos a GVL cercanos al 30 % tras 24 horas de reacción a 190 °C. Además se observó que había una fuerte influencia de la temperatura de reacción en la producción de GVL usando xilosa como sustrato, y que se necesitaban tiempos de reacción largos para disminuir los rendimientos a otros productos intermedios y aumentar el rendimientos a GVL. Así, tras un tiempo de reacción de 48 horas y 190 °C la selectividad a GVL era muy elevada.

En nuestro caso, se emplearon condiciones de reacción similares para llevar a cabo el proceso de conversión de azúcares, utilizando para ello el catalizador bimetálico óptimo de la conversión de furfural (Sn:Zr/HY-15-5-(1:1)). En la Tabla 4.39 aparecen los resultados catalíticos de la conversión de xilosa, fructosa y glucosa y el rendimiento producido a GVL. Como puede observarse con la xilosa, el rendimiento a GVL es muy bajo para todos los tiempos de reacción y aunque aumenta ligeramente tras 48 horas de reacción, no llega a superar el 9 %. Por otra parte, el rendimiento a GVL cuando se usa fructosa como sustrato va en aumento al aumentar el tiempo de reacción, ya que pasa de ser del 1.5 % tras 6 horas de reacción hasta un 7 % cuando se hace la reacción a 48 horas. Finalmente, cuando se usa glucosa se presentaron los rendimientos más bajos, no superando el 3 % de GVL tras 48 horas de reacción. La xilosa fue el azúcar que presentó los rendimientos más altos a GVL, mientras que la glucosa el que menores rendimientos a GVL produjo. Esto puede ser debido a que para llevar a cabo la transformación de glucosa a GVL tiene que producirse el paso adicional de

Resultados y discusión

transformación de glucosa a fructosa, y posteriormente toda la ruta catalítica. En todos los casos la conversión del sustrato fue elevada y la formación de GVL muy baja.

Tabla 4.39. Resultados del rendimiento a GVL en la conversión de diferentes azúcares en GVL en una sola etapa utilizando el catalizador Sn:Zr/HY-15-5-(1:1).

Sustrato	t (horas)	Conversión del	Selectividad a	Selectividad a
		sustrato (%)	GVL (%)	otros (%)
Xilosa	6	83.0	4.8	95.2
Xilosa	24	87.8	5.5	94.5
Xilosa	48	91.9	7.3	92.7
Fructosa	6	55.1	2.1	97.9
Fructosa	24	62.4	8.2	91.8
Fructosa	48	81.8	7.4	92.6
Glucosa	6	63.9	1.2	98.8
Glucosa	24	85.7	3.7	96.3
Glucosa	48	90.9	2.6	97.4

Condiciones de reacción: 5 mL de 2-propanol; 0.25 mM de sustrato; 0.2 g de catalizador y 180 °C.

Debido a las bajas conversiones de los carbohidratos y de los rendimientos a GVL, se decidió sintetizar el mismo catalizador que usaron en el trabajo de Hernández et al. [Hernández et al., 2016], un catalizador de Zr sintetizado mediante impregnación simple con zeolita beta desaluminizada con un 6.4 % de Zr (6.4Zr/Beta). Se probó en reacción con xilosa a 180 °C durante 48 horas, utilizando un ratio molar xilosa:2-propanol de 1:50, 10 g/L de catalizador y el catalizador 6.4Zr/Beta. Tras finalizar la reacción, se detectó la presencia de gran cantidad de huminas, las cuales no fueron cuantificadas y el resto de los productos de reacción fueron analizados. Se detectó solamente un 5 % de rendimiento a GVL, mientras que hubo una gran cantidad de formación de FE, IPL y LA. En la Figura 4.82 se muestra el cromatograma obtenido mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas de los compuestos identificados en esta reacción.

Resultados y discusión

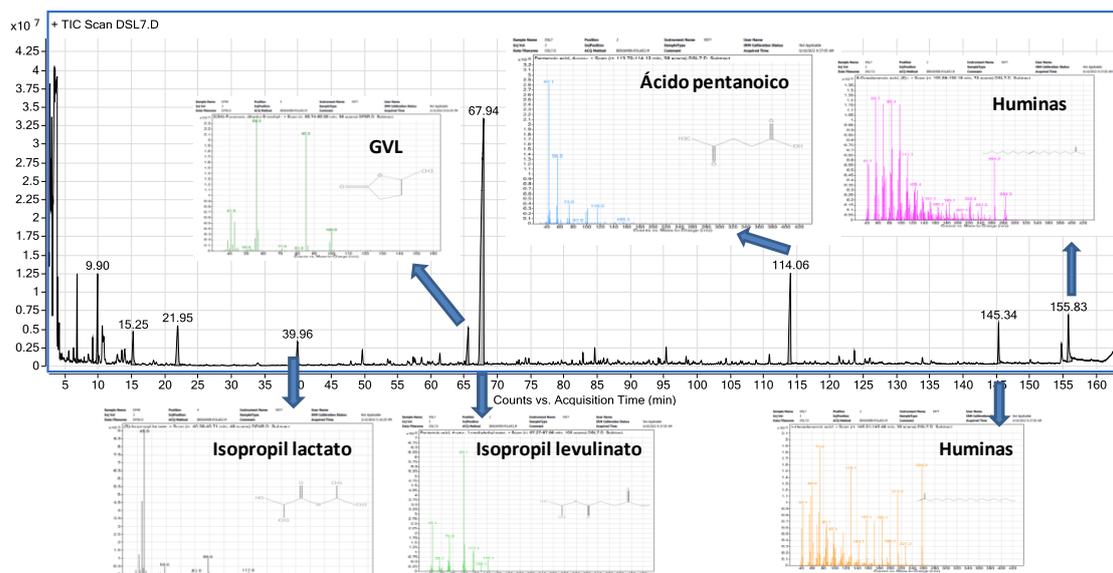


Figura 4.82. Análisis de GC-MS de un análisis de conversión de xilosa en 2-propanol tras 48 horas de reacción a 180 °C usando el catalizador 6.4Zr/Beta.

Se utilizó también el catalizador 9ZrO₂/Sep para llevar a cabo la conversión de xilosa, fructosa y glucosa a GVL en una sola etapa y se observó que en ningún caso se obtuvieron selectividades a GVL superiores al 2 % tras 24 horas de reacción a 180 °C.

Tabla 4.40. Resultados del rendimiento a GVL en la conversión de diferentes azúcares en GVL en una sola etapa utilizando el catalizador 9ZrO₂/Sep.

Sustrato	Conversión del sustrato (%)	Selectividad a GVL (%)	Selectividad a otros (%)
Fructosa	44.4	1.9	98.1
Xilosa	51.4	1.3	98.7
Glucosa	51.4	1.3	98.7

Condiciones de reacción: 5 mL de 2-propanol; 0.25 mM de sustrato; 0.2 g de catalizador y 180 °C durante 24 horas.

Por otra parte, se llevó a cabo un análisis mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) de los productos de reacción obtenidos tras la reacción a 180 °C durante 24 horas para identificar cuáles eran los productos mayoritarios en la conversión de fructosa y xilosa (Figura 4.83 y Figura 4.84). Algunos de los productos mayoritarios en la conversión de xilosa eran: isopropil lactato, 2-(1-metiletoxi) etanol; ácido butanoico, 3-metil-3-hexanol, 4-oxo,1-metiletil ester ácido butanoico, 2,3,4-trimetil-3-pentanol; 4-oxo-ácido pentanoico y 5hidroximetildihidrofuran-2-ona, entre otros. Para la conversión de la fructosa los productos

Resultados y discusión

mayoritarios fueron: 2-(1-meiletoxi)-etanol; isopropil lactato; isopropil 2,4-hexadienoato; 2,5-hexanodiona; 2-hidroxi-2-metil-ácido propanoico-metil ester; 4-oxo, 1-metiletil ester ácido pentanoico; ácido 2-acetil-heptanoico-etil ester y 3-deoxi-manoico lactona, entre otros. Además hubo muchos productos que no pudieron ser identificados

Con ambos sustratos se detectó la presencia de gran cantidad de huminas (compuestos de un alto número de carbonos).

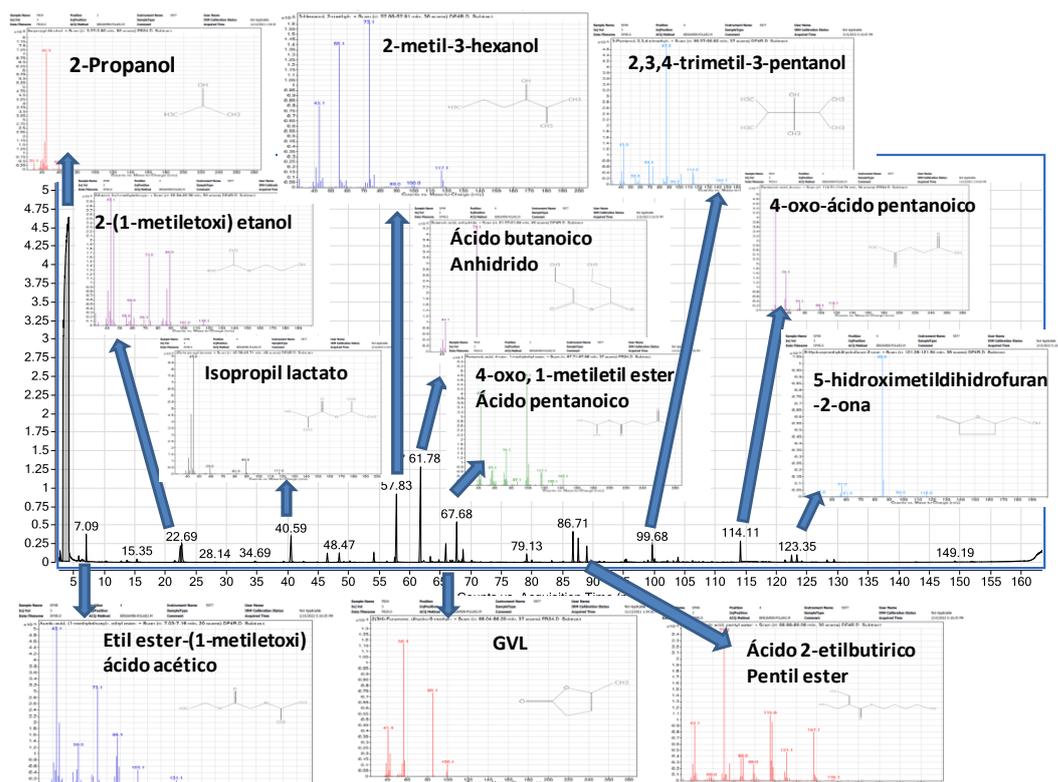


Figura 4.83. Análisis de GC-MS de un análisis de conversión de xilosa en 2-propanol tras 24 horas de reacción a 180 °C usando el catalizador bimetálico Sn:Zr/HY-15-5-(1:1).

Resultados y discusión

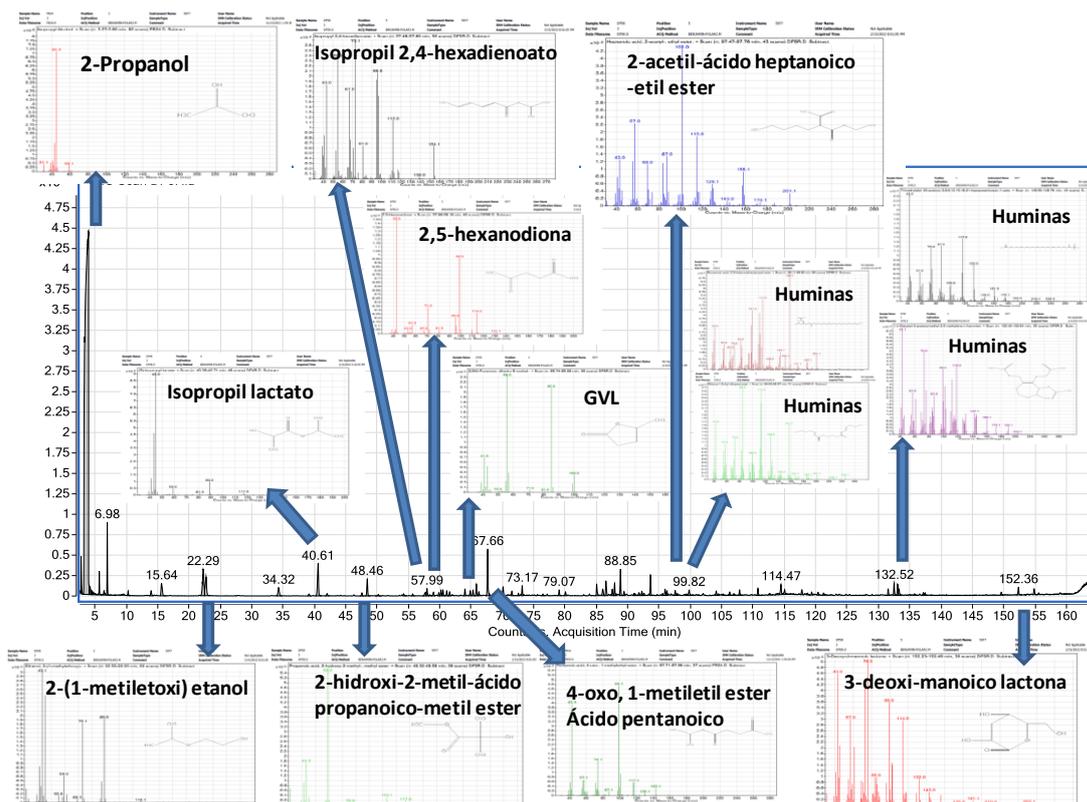


Figura 4.84. Análisis de GC-MS de un análisis de conversión de fructosa en 2-propanol tras 24 horas de reacción a 180 °C usando el catalizador bimetálico Sn:Zr/HY-15-5-(1:1).

Estos rendimientos a GVL obtenidos son muy inferiores a los resultados presentes en la bibliografía existente que utiliza catalizadores y condiciones similares. Esto puede ser debido al ligero cambio en las condiciones de reacción que pueden haber hecho que se obtengan rendimientos mucho menores, además de que el catalizador utilizado puede que tenga características diferentes a los sintetizados en otros trabajos. Es posible que en los otros trabajos se haya infraestimado la formación de humines o directamente no se hayan tenido en cuenta. Para una correcta estimación de GVL y de los productos de reacción se debe considerar el peso de líquido perdido durante la reacción (tras enfriarlo) que se ha transformado en sólido (humines). Es por ello por lo que pensamos que los rendimientos que hemos obtenido a GVL son tan bajos.

Otro tipo de ensayo catalítico fue llevado a cabo utilizando 2-propanol como disolvente para llevar a cabo la reacción de conversión de la xilosa y fructosa a GVL en una sola etapa a 180 °C durante 24 horas con el catalizador bimetálico Sn:Zr/HY-15-5-(1:1) y realizando el ensayo con hidrógeno molecular a 30 bares. En estas condiciones, se detectó una conversión de xilosa del 70 % tras 24 horas de reacción y un rendimiento a GVL del 4.3 %. En cambio, usando fructosa, se obtuvo una conversión del 42.7 % y un rendimiento a GVL del 2.8 % (Tabla 4.41).

Resultados y discusión

Tabla 4.41. Resultados del rendimiento a GVL en la conversión de diferentes azúcares en GVL en una sola etapa utilizando el catalizador Sn:Zr/HY-15-5-(1:1) con 2-propanol e hidrógeno presurizado.

Sustrato	Conversión del sustrato (%)	Rendimiento a to GVL (%)	Rendimiento a otros (%)
Xilosa	70.7	4.3	66.4
Fructosa	42.7	2.8	39.9

Condiciones de reacción: 5 mL de 2-propanol; 0.25 mM de sustrato; 0.2 g de catalizador; 30 bares H₂; 180 °C durante 24 horas.

Por otra parte, en otro de los trabajos realizados con fructosa [Son et al., 2014], se utilizaba agua como disolvente para llevar a cabo la reacción y se añadía ácido fórmico (FA) como compuesto para acidificar el medio y ayudar a la deshidratación de la fructosa a HMF y la rehidratación para formar el ácido levulínico (LA). Además, el FA servía como fuente de hidrógeno para llevar a cabo la reacción de hidrogenación del LA a GVL. En este trabajo la reacción se realizaba a dos temperaturas diferentes, primero a 120 °C durante 3 horas para llevar a cabo la deshidratación de fructosa a LA y posteriormente se elevaba a 150 °C durante 2 horas para descomponer el FA en CO₂ y H₂ para la hidrogenación del LA en GVL.

En esta tesis se emplearon estas condiciones de reacción con el catalizador bimetálico Sn:Zr/HY-15-5-(1:1) y el catalizador 9ZrO₂/Sep llevándose a cabo la reacción a partir de fructosa a 180 °C durante 24 horas. Estas condiciones fueron elegidas para realizar el estudio de manera similar a cuando se usaba 2-propanol como disolvente. Desafortunadamente, se observó de nuevo una muy baja conversión de xilosa y de fructosa con una selectividad a GVL también baja (Tabla 4.42 y Tabla 4.43).

Tabla 4.42. Resultados del rendimiento a GVL en la conversión de diferentes azúcares en GVL en una sola etapa utilizando el catalizador Sn:Zr/HY-15-5-(1:1).

Sustrato	Conversión del sustrato (%)	Selectividad a GVL (%)	Selectividad a otros (%)
Fructosa	9.0	20.4	79.6
Xilosa	7.6	26.7	73.3

Condiciones de reacción: 3 mL de agua; 0.4 mM de sustrato; 0.2 g de catalizador; 0.184 g FA y 180 °C durante 24 horas.

Resultados y discusión

Tabla 4.43. Resultados del rendimiento a GVL en la conversión de diferentes azúcares en GVL en una sola etapa utilizando el catalizador $9ZrO_2/sep$.

Sustrato	Conversión del sustrato (%)	Selectividad a GVL (%)	Selectividad a otros (%)
Fructosa	4.9	30.9	79.6
Xilosa	6.4	19.4	73.3

Condiciones de reacción: 3 mL de agua; 0.4 mM de sustrato; 0.2 g de catalizador; 0.184 g FA y 180 °C durante 24 horas.

Estos pobres resultados catalíticos cuando se usa agua como disolvente pueden ser debido a la baja reactividad de los centros ácidos de Brønsted del catalizador en agua, debido al incremento de la solvatación del protón ácido por las moléculas del agua [Mellmer et al., 2014].

Finalmente, un último ensayo se llevó a cabo utilizando una mezcla de 2-propanol:agua de 1:1 en volumen para llevar a cabo la reacción utilizando fructosa como sustrato y añadiendo 30 bares de hidrógeno molecular. Tras 24 horas de reacción a 180 °C el rendimiento a GVL fue del 5 %, siendo el principal producto el 5-hidroximetilfurfural (HMF), aunque también se detectaron otros productos como el ácido fórmico, furfural, Isopropil lactato, ácido 4-oxo-pentanoico y ácido 4-oxo-pentanoico 1-metiletil ester entre otros (Figura 4.85).

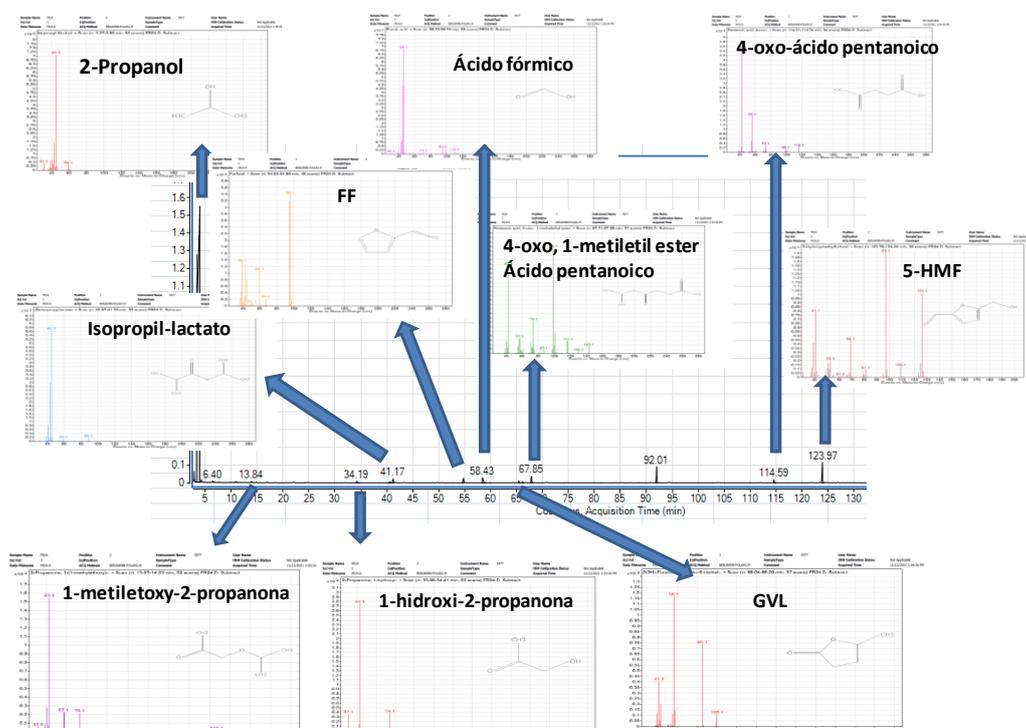


Figura 4.85. Análisis de GC-MS de un análisis de conversión de fructosa en una mezcla de 2-propanol y agua 1:1 (v:v) tras 24 horas de reacción a 180 °C usando el catalizador bimetalico Sn:Zr/HY-15-5-(1:1).

Resultados y discusión

Estos bajos rendimientos a GVL obtenidos en todos los casos puede ser debido al uso de un solo catalizador y el desarrollo del proceso catalítico en una sola etapa, ya que en otros trabajos se utilizan, además de un catalizador metálico soportado sobre un material ácido, un ácido orgánico como el H_2SO_4 o el $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ para aumentar el rendimiento a GVL [Wang et al., 2020; Li et al 2016d].

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que la transformación en 1 etapa de azúcares (fructosa, glucosa y xilosa) a γ -valerolactona requiere una optimización en las condiciones de reacción y/o en la naturaleza del catalizador.

4.5. Referencias resultados y discusión.

Al-Shaal, M. G., Wright, W. R., & Palkovits, R. (2012). Exploring the ruthenium catalysed synthesis of γ -valerolactone in alcohols and utilization of mild solvent-free reaction conditions. *Green Chemistry*, 5, 1260-1263.

Alonso-Domínguez, D., Pico, M. P., Álvarez-Serrano, I., & López, M. L. (2018). New Fe₂O₃-Clay@C nanocomposite anodes for Li-ion batteries obtained by facile hydrothermal processes. *Nanomaterials*, 8, 808.

Anderson, J. A., Daza, L., Damyanova, S., Fierro, J. L. G., & Rodrigo, M. T. (1994). Hydrogenation of styrene over nickel/sepiolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 113, 75-88.

Audemar, M., Ciotonea, C., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., Ungureanu, A., Dragoi, B., Dumitriu, E., & Jérôme, F. (2015). Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in the presence of a recyclable cobalt/SBA-15 catalyst. *ChemSusChem*, 8, 1885-1891.

Carniti P, Gervasini A, Bossola F, & Dal Santo V. (2016). Cooperative action of Brønsted and Lewis acid sites of niobium phosphate catalysts for cellobiose conversion in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 193, 93-102.

Colbea, C., Avram, D., Cojocar, B., Negrea, R., Ghica, C., Kessler, V. G., Seisenbaeva, G. A., Parvulescu, V., & Tiseanu, C. (2018). Full tetragonal phase stabilization in ZrO₂ nanoparticles using wet impregnation: Interplay of host structure, dopant concentration and sensitivity of characterization technique. *Nanomaterials*, 8, 988.

Coumans, A. E., & Hensen, E. J. M. (2017). A real support effect on the hydrodeoxygenation of methyl oleate by sulfided NiMo catalysts. *Catalysis Today*, 298, 181-189.

Delhomme, C., Schaper, L. A., Zhang-Preße, M., Raudaschl-Sieber, G., Weuster-Botz, D., & Kühn, F. E. (2013). Catalytic hydrogenation of levulinic acid in aqueous phase. *Journal of Organometallic Chemistry*, 724, 297-299.

Dutta, S., Iris, K. M., Tsang, D. C., Ng, Y. H., Ok, Y. S., Sherwood, J., & Clark, J. H. (2019). Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic

Resultados y discusión

acid using non-noble metal catalysts: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 372, 992-1006.

Dzwigaj, S., Janas, J., Gurgul, J., Socha, R. P., Shishido, T., & Che, M. (2009). Do Cu (II) ions need Al atoms in their environment to make CuSiBEA active in the SCR of NO by ethanol or propane? A spectroscopy and catalysis study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85, 131-138.

Elmadani, A. A., Radović, I., Tomić, N. Z., Petrović, M., Stojanović, D. B., Heinemann, R. J., & Radojević, V. (2019). Hybrid denture acrylic composites with nanozirconia and electrospun polystyrene fibers. *PLoS one*, 14, e0226528.

García-Sancho, C., Jiménez-Gómez, C. P., Viar-Antuñano, N., Cecilia, J. A., Moreno-Tost, R., Mérida-Robles, J. M., Requies, J., & Maireles-Torres, P. (2021). Evaluation of the ZrO₂/Al₂O₃ system as catalysts in the catalytic transfer hydrogenation of furfural to obtain furfuryl alcohol. *Applied Catalysis A: General*, 609, 117905.

Genuino, H. C., Van De Bovenkamp, H. H., Wilbers, E., Winkelman, J. G., Goryachev, A., Hofmann J. P., Hensen, E. J. M., Weckhuysen, B. M., Bruijninx P. C. A., & Heeres, H. J. (2020). Catalytic hydrogenation of renewable levulinic acid to γ -valerolactone: insights into the influence of feed impurities on catalyst performance in batch and flow reactors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 5903-5919.

Gong, W., Chen, C., Fan, R., Zhang, H., Wang, G., & Zhao, H. (2018). Transfer-hydrogenation of furfural and levulinic acid over supported copper catalyst. *Fuel*, 231, 165-171.

Gondal, M. A., Fasasi, T. A., Baig, U., & Mekki, A. (2018). Effects of oxidizing media on the composition, morphology and optical properties of colloidal zirconium oxide nanoparticles synthesized via pulsed laser ablation in liquid technique. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18, 4030-4039.

Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. S. C., & McIntyre, N. S. (2006). New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science*, 600, 1771-1779.

Resultados y discusión

Haueter, P., Moeller, S., Palumbo, R., & Steinfeld, A. (1999). The production of zinc by thermal dissociation of zinc oxide—solar chemical reactor design. *Solar Energy*, 67, 161-167.

He, J., Li, H., Liu, Y., Zhao, W., Yang, T., Xue, W., & Yang, S. (2016). Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate into γ -valerolactone over mesoporous Zr/B mixed oxides. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 43, 133-141.

Hengst, K., Schubert, M., Carvalho, H. W., Lu, C., Kleist, W., & Grunwaldt, J. D. (2015). Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of levulinic acid over supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 502, 18-26.

Hernández, B., Iglesias, J., Morales, G., Paniagua, M., López-Aguado, C., Fierro, J. L. G., Wolf, P., Hermans, I., Melero, J. A. (2016). One-pot cascade transformation of xylose into γ -valerolactone (GVL) over bifunctional Brønsted–Lewis Zr–Al-beta zeolite. *Green Chemistry*, 18, 5777-5781.

Horiuchi, T., Teshima, Y., Osaki, T., Sugiyama, T., Suzuki, K., & Mori, T. (1999). Improvement of thermal stability of alumina by addition of zirconia. *Catalysis Letters*, 62, 107-111.

Iglesias, J., Melero, J. A., Morales, G., Paniagua, M., Hernández, B., Osatiashtiani, A., Lee, A.F., & Wilson, K. (2018) ZrO₂-SBA-15 catalysts for the one-pot cascade synthesis of GVL from furfural. *Catalysis Science Technology*, 8, 4485-4493.

Jin, F., Zeng, X., Liu, J., Jin, Y., Wang, L., Zhong, H., Yao, G., & Huo, Z. (2014). Highly efficient and autocatalytic H₂O dissociation for CO₂ reduction into formic acid with zinc. *Scientific reports*, 4, 1-8.

Karakuş, Y., Aynacı, F., Kıpçak, E., & Akgün, M. (2013). Hydrogen production from 2-propanol over Pt/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 7298-7306.

Karataş, D., Senol Arslan, D., Kursun Unver, I., & Ozdemir, O. (2019). Coating mechanism of AuNPs onto sepiolite by experimental research and MD simulation. *Coatings*, 9, 785.

Resultados y discusión

Kepp, K. P. (2016). A quantitative scale of oxophilicity and thiophilicity. *Inorganic Chemistry*, 55, 9461-9470.

Kim, K. D., Kim, J., Teoh, W. Y., Kim, J. C., Huang, J., & Ryou, R. (2020). Cascade reaction engineering on zirconia-supported mesoporous MFI zeolites with tunable Lewis–Brønsted acid sites: A case of the one-pot conversion of furfural to γ -valerolactone. *RSC Advances*, 10, 35318-35328.

Koley, P., Rao, B. S., Shit, S. C., Sabri, Y., Mondal, J., Tardio, J., & Lingaiah, N. (2021a). One-pot conversion of levulinic acid into gamma-valerolactone over a stable Ru tungstosphosphoric acid catalyst. *Fuel*, 289, 119900.

Koley, P., Shit, S. C., Sabri, Y. M., Srinivasa Rao, B., Nakka, L., Tardio, J., & Mondal, J. (2021b). Looking into more eyes combining in situ spectroscopy in catalytic biofuel upgradation with composition-graded Ag–Co core–shell nanoalloys. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9, 3750-3767.

Kuwahara, Y., Kango, H., & Yamashita, H. (2017). Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over sulfonic acid-functionalized UiO-66. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 1141-1152.

Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Jovanović, D., Milonjić, S., Janačković, D., & Petrović, R. (2007). Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science*, 37, 47-57.

Lee, J., Xu, Y., & Huber, G. W. (2013). High-throughput screening of monometallic catalysts for aqueous-phase hydrogenation of biomass-derived oxygenates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140, 98-107.

Li, K. M., Jiang, J. G., Tian, S. C., Chen, X. J., & Yan, F. (2014). Influence of silica types on synthesis and performance of amine–silica hybrid materials used for CO_2 capture. *Journal of Physical Chemistry C*, 118, 2454-2462.

Resultados y discusión

Li, W., Fan, G., Yang, L., & Li, F. (2016a). Highly efficient vapor-phase hydrogenation of biomass-derived levulinic acid over structured nanowall-like nickel-based catalyst. *ChemCatChem*, 8, 2724-2733.

Li, H., Fang, Z., & Yang, S. (2016b). Direct conversion of sugars and ethyl levulinate into γ -valerolactone with superparamagnetic acid–base bifunctional ZrFeOx nanocatalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 236-246.

Li, F., Cao, B., Ma, R., Liang, J., Song, H., & Song, H. (2016c). Performance of Cu/TiO₂-SiO₂ catalysts in hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94, 1368-1374.

Li, H., Fang, Z., Smith Jr, R. L., & Yang, S. (2016d). Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials. *Progress in Energy and Combustion Science*, 55, 98-194.

Li, X., Yuan, X., Xia, G., Liang, J., Liu, C., Wang, Z., & Yang, W. (2020a). Catalytic production of γ -valerolactone from xylose over delaminated Zr-Al-SCM-1 zeolite via a cascade process. *Journal of Catalysis*, 392, 175-185.

Li, J., Chen, C., Li, J., Li, S., & Dong, C. (2020b). Synthesis of tin-glycerate and its conversion into SnO₂ spheres for highly sensitive low-ppm-level acetone detection. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 16539-16547.

Li, D., Zhang, J., Liu, Y., Yuan, H., & Chen, Y. (2021a). Boron doped magnetic catalysts for selective transfer hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol. *Chemical Engineering Science*, 229, 116075.

Li, W., Li, M., Liu, H., Jia, W., Yu, X., Wang, S., Zeng, X., Sun, Y., Wei, J., Tang, X., & Lin, L. (2021b). Domino transformation of furfural to γ -valerolactone over SAPO-34 zeolite supported zirconium phosphate catalysts with tunable Lewis and Brønsted acid sites. *Molecular Catalysis*, 506, 111538.

Maderuelo-Solera, R., Richter, S., Jiménez-Gómez, C. P., García-Sancho, C., García-Mateos, F. J., Rosas, J. M., Moreno-Tost, R., Cecilia, J. A. & Maireles-Torres, P. (2021). Porous SiO₂

Resultados y discusión

Nanospheres Modified with ZrO₂ and Their Use in One-Pot Catalytic Processes to Obtain Value-Added Chemicals from Furfural. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 18791-18805.

Mastuli, M. S., Kamarulzaman, N., Kasim, M. F., Sivasangar, S., Saiman, M. I., & Taufiq-Yap, Y. H. (2017). Catalytic gasification of oil palm frond biomass in supercritical water using MgO supported Ni, Cu and Zn oxides as catalysts for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 11215-11228.

Mayandi, J., Marikkannan, M., Ragavendran, V., & Jayabal, P. (2014). Hydrothermally synthesized Sb and Zn doped SnO₂ nanoparticles. *Journal of Nanoscience Nanotechnology*, 2, 707-710.

Melero, J. A., Morales, G., Iglesias, J., Paniagua, M., López-Aguado, C., Wilson, K., & Osatiashtiani, A. (2017). Efficient one-pot production of γ -valerolactone from xylose over Zr-Al-Beta zeolite: rational optimization of catalyst synthesis and reaction conditions. *Green Chemistry*, 19, 5114-5121.

Mellmer, M. A., Sener, C., Gallo, J. M. R., Luterbacher, J. S., Alonso, D. M., & Dumesic, J. A. (2014). Solvent effects in acid-catalyzed biomass conversion reactions. *Angewandte chemie international edition*, 53, 11872-11875.

Michel, C., & Gallezot, P. (2015). Why is ruthenium an efficient catalyst for the aqueous-phase hydrogenation of biosourced carbonyl compounds? *ACS Catalysis*, 5, 4130-4132.

Michel, C., Zaffran, J., Ruppert, A. M., Matras-Michalska, J., Jędrzejczyk, M., Grams, J., & Sautet, P. (2014). Role of water in metal catalyst performance for ketone hydrogenation: a joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into gamma-valerolactone. *Chemical Communications*, 50, 12450-12453.

Morgan, D. J. (2015). Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surface and Interface Analysis*, 47, 1072-1079.

Mostafa, M. S., El Naga, A. O. A., Galhoum, A. A., Guibal, E., & Morshedy, A. S. (2019). A new route for the synthesis of self-acidified and granulated mesoporous alumina catalyst with

Resultados y discusión

superior Lewis acidity and its application in cumene conversion. *Journal of Materials Science*, 54, 5424-5444.

Musyarofah, Soontaranon, S., Limphirat, W., & Pratapa, S. (2019). DRX, WAXS, FTIR, and XANES studies of silica-zirconia systems. *Ceramics International*, 45, 15660-15670.

Nadgeri, J. M., Hiyoshi, N., Yamaguchi, A., Sato, O., & Shirai, M. (2014). Liquid phase hydrogenation of methyl levulinate over the mixture of supported ruthenium catalyst and zeolite in water. *Applied Catalysis A: General*, 470, 215-220.

Nandi, S., Saha, A., Patel, P., Khan, N. U. H., Kureshy, R. I., & Panda, A. B. (2018). Hydrogenation of furfural with nickel nanoparticles stabilized on nitrogen-rich carbon core-shell and its transformations for the synthesis of γ -Valerolactone in aqueous conditions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 24480-24490.

Oliviero, L., Vimont, A., Lavalley, J. C., Sarria, F. R., Gaillard, M., & Maugé, F. (2005). 2,6-Dimethylpyridine as a probe of the strength of Brønsted acid sites: study on zeolites. Application to alumina. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 1861-1869.

Ongen, A., Ozcan, H. K., Ozbas, E. E., & Balkaya, N. (2012). Adsorption of Astrazon Blue FGRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 40, 129-136.

Osinga, T., Olalde, G., & Steinfeld, A. (2004). Solar carbothermal reduction of ZnO: shrinking packed-bed reactor modeling and experimental validation. *Industrial & engineering chemistry research*, 43, 7981-7988.

Paul, R., Shit, S. C., Fovanna, T., Ferri, D., Srinivasa Rao, B., Gunasooriya, G. K. K., Dao, D. Q., Le, Q. V., Shown, I., Sherburne, M. P., Trinh, Q. T. & Mondal, J. (2020). Realizing catalytic acetophenone hydrodeoxygenation with palladium-equipped porous organic polymers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 50550-50565.

Peng, Q., Wang, H., Xia, Y., & Liu, X. (2021). One-pot conversion of furfural to gamma-valerolactone in the presence of multifunctional zirconium alizarin red S hybrid. *Applied Catalysis A: General*, 621, 118203.

Resultados y discusión

Post, J. E., Bish, D. L., & Heaney, P. J. (2007). Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite. *American Mineralogist*, 92, 91–97.

Preisinger, A. A. (1961). Sepiolite and related compounds: its stability and application. *Clays and Clay Minerals*, 10, 365–371.

Ramanathan, A., Castro Villalobos, M. C., Kwakernaak, C., Telalovic, S., & Hanefeld, U. (2008). Zr-TUD-1: A lewis acidic, three-dimensional, mesoporous, zirconium-containing catalyst. *Chemical-A European Journal*, 14, 961-972.

Rao, B. S., Kumari, P. K., Koley, P., Tardio, J., & Lingaiah, N. (2019). One pot selective conversion of furfural to γ -valerolactone over zirconia containing heteropoly tungstate supported on β -zeolite catalyst. *Molecular Catalysis*, 466, 52-59.

Rauta, P. R., Manivasakan, P., Rajendran, V., Sahu, B. B., Panda, B. K., & Mohapatra, P. (2012). Phase transformation of ZrO₂ nanoparticles produced from zircon. *Phase Transitions*, 85, 13-26.

Ren, X., Zhang, Z., Wang, Y., Lu, J., An, J., Zhang, J., Wang, M., Wang, X., & Luo, Y. (2019). Capping experiments reveal multiple surface active sites in CeO₂ and their cooperative catalysis. *RSC Advances*, 9, 15229-15237.

Ruiz, R., Del Moral, J. C., Pesquera, C., Benito, I., & González, F. (1996). Reversible folding in sepiolite: study by thermal and textural analysis. *Thermochimica Acta*, 279, 103–110.

Saito, M., Aihara, T., Miura, H., & Shishido, T. (2021). Brønsted acid property of alumina-based mixed-oxides-supported tungsten oxide. *Catalysis Today*, 375, 64-69.

Seretis, A., Diamantopoulou, P., Thanou, I., Tzevelekidis, P., Fakas, C., Lilas, P., & Papadogianakis, G. (2020). Recent advances in ruthenium-catalyzed hydrogenation reactions of renewable biomass-derived levulinic acid in aqueous media. *Frontiers in Chemistry*, 8, 221.

Shao, Y., Wang, J., Sun, K., Gao, G., Li, C., Zhang, L., Zhang, S., Xu, L., Hu, G., Hu, X. (2021). Selective hydrogenation of furfural and its derivative over bimetallic NiFe-based catalysts:

Resultados y discusión

Understanding the synergy between Ni sites and Ni–Fe alloy. *Renewable Energy*, 170, 1114-1128.

Son, P. A., Nishimura, S., & Ebitani, K. (2014). Production of γ -valerolactone from biomass-derived compounds using formic acid as a hydrogen source over supported metal catalysts in water solvent. *RSC Advances*, 4, 10525-10530.

Song, S., Di, L., Wu, G., Dai, W., Guan, N., & Li, L. (2017). Meso-Zr-Al-beta zeolite as a robust catalyst for cascade reactions in biomass valorization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 393-403.

Steinfeld, A., Brack, M., Meier, A., Weidenkaff, A., & Wuillemin, D. (1998). A solar chemical reactor for co-production of zinc and synthesis gas. *Energy*, 23, 803-814.

Sun, M., Xia, J., Wang, H., Liu, X., Xia, Q., & Wang, Y. (2018). An efficient NixZryO catalyst for hydrogenation of bio-derived methyl levulinate to γ -valerolactone in water under low hydrogen pressure. *Applied Catalysis B: Environmental*, 227, 488-498.

Tamura, M., Kon, K., Satsuma, A., & Shimizu, K. I. (2012). Volcano-curves for dehydrogenation of 2-propanol and hydrogenation of nitrobenzene by SiO₂-supported metal nanoparticles catalysts as described in terms of a d-band model. *ACS Catalysis*, 2, 1904-1909.

Tan, J., Cui, J., Deng, T., Cui, X., Ding, G., Zhu, Y., & Li, Y. (2015). Water-promoted hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone on supported ruthenium catalyst. *ChemCatChem*, 7, 508-512.

Tang, Q., Wang, F., Tang, M., Liang, J., & Ren, C. (2012). Study on pore distribution and formation rule of sepiolite mineral nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1-6.

Tang, X., Chen, H., Hu, L., Hao, W., Sun, Y., Zeng, X., Lin, L., Liu, S. (2014). Conversion of biomass to γ -valerolactone by catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate over metal hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 827-834.

Resultados y discusión

Tang, X., Zeng, X., Li, Z., Li, W., Jiang, Y., Hu, L., Liu, S., Sun, Y., Lin, L. (2015). In situ generated catalyst system to convert biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone. *ChemCatChem*, 7, 1372-1379.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87, 1051-1069.

Van Nguyen, C., Matsagar, B. M., Yeh, J. Y., Chiang, W. H., & Wu, K. C. W. (2019). MIL-53-NH₂-derived carbon-Al₂O₃ composites supported Ru catalyst for effective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone under ambient conditions. *Molecular Catalysis*, 475, 110478.

Walczyk, A., Michalik, A., Napruszewska, B. D., Kryściak-Czerwenka, J., Karcz, R., Duraczyńska, D., Socha, R. P., Olejniczak, Z., Gawet, A., Klimek, A., Wójcik-Bania, M., Bahranowski, K., & Serwicka, E. M. (2020). New insight into the phase transformation of sepiolite upon alkali activation: Impact on composition, structure, texture, and catalytic/sorptive properties. *Applied Clay Science*, 195, 105740.

Wang, M., Au, C. T., & Lai, S. Y. (2015a). H₂ production from catalytic steam reforming of n-propanol over ruthenium and ruthenium-nickel bimetallic catalysts supported on ceria-alumina oxides with different ceria loadings. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 13926-13935.

Wang, J., Okumura, K., Jaenicke, S., & Chuah, G. K. (2015b). Post-synthesized zirconium-containing beta zeolite in Meerwein-Ponndorf-Verley reduction: Pros and cons. *Applied Catalysis A: General*, 493, 112-120.

Wang, M., Peng, L., Gao, X., He, L., & Zhang, J. (2020). Efficient one-pot synthesis of alkyl levulinate from xylose with an integrated dehydration/transfer-hydrogenation/alcoholysis process. *Sustainable Energy & Fuels*, 4, 1383-1395.

Wardhani, G. A. P. K., Nurlela, N., & Azizah, M. (2017). Silica content and structure from corncob ash with various acid treatment (HCl, HBr, and Citric Acid). *Molekul*, 12, 174-181.

Resultados y discusión

Winoto, H. P., Ahn, B. S., & Jae, J. (2016). Production of γ -valerolactone from furfural by a single-step process using Sn-Al-Beta zeolites: Optimizing the catalyst acid properties and process conditions. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 40, 62-71.

Yadav, D., & Banerjee, R. (2018). A comparative life cycle energy and carbon emission analysis of the solar carbothermal and hydrometallurgy routes for zinc production. *Applied Energy*, 229, 577-602.

Yan, K., Liu, Y., Lu, Y., Chai, J., & Sun, L. (2017). Catalytic application of layered double hydroxide-derived catalysts for the conversion of biomass-derived molecules. *Catalysis Science & Technology*, 7, 1622-1645.

Yu, G., Ma, H., Wang, J., Qin, S., Yang, Z., & Li, Y. (2020). Highly flexible and active potassium-supported sepiolite paper catalysts for soot oxidation. *Catalysis Science & Technology*, 10, 1875-1880.

Zhan, S., Li, D., Liang, S., Chen, X., & Li, X. (2013). A novel flexible room temperature ethanol gas sensor based on SnO₂ doped poly-diallyldimethylammonium chloride. *Sensors*, 13, 4378-4389.

Zhang, H., Yang, W., Roslan, I. I., Jaenicke, S., & Chuah GK. (2019). A combo Zr-HY and Al-HY zeolite catalysts for the one-pot cascade transformation of biomass-derived furfural to γ -valerolactone. *Journal of Catalysis*, 375, 56-67.

Zhong, H., Li, Q., Liu, J., Yao, G., Wang, J., Zeng, X., Hou, Z., & Jin, F. (2017). New method for highly efficient conversion of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone in water without precious metal catalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 6517-6523.

5. CONCLUSIONS

5.1. Conclusions of the production of γ -valerolactone from levulinic acid and its esters.

Firstly, Ni-catalysts supported on inexpensive and readily available supports (sepiolites with different crystallinity and attapulgite) have been tested in the transformation of levulinic acid into γ -valerolactone in an aqueous medium at high temperatures using three different alternatives without added pressurized H_2 : (i) no hydrogen source, (ii) adding Zn to the reaction mixture and (iii) adding formic acid.

1. The reactions carried out without any hydrogen source or using formic acid led to low γ -valerolactone yields.
2. The reactions undertaken in aqueous media and metallic Zn led to the formation of high amounts of γ -valerolactone. Zn has been used in the aqueous media in order to provide H_2 through the reaction $Zn + H_2O \rightarrow ZnO + H_2$. Therefore, Zn acts as a reactant rather than as a catalyst.
3. The use of Ni supported on attapulgite or on a high surface area sepiolite led to yields to γ -valerolactone higher than 98 % using Zn in the reaction media at 180 °C.
4. It was observed that the structure folding of the clays after thermal treatment seems to provide the best yield to GVL.
5. The best performance of nickel on attapulgite or on high surface area sepiolite is likely related to the lower size of nickel particles on these two supports compared to low surface area sepiolite.
6. During these experiments, Zn transforms into ZnO and also reacts with the silicon of the supports to form Zn_2SiO_4 , this limiting their reusability.
7. Interestingly, the catalytic performance of the mixture of the Ni-catalyst + Zn can be restored to a large extent.

Additionally, a novel green process was envisaged for the hydrogenation of levulinic acid (LA) into γ -valerolactone (GVL) at very mild condition (30 °C, atmospheric pressure and LA in a water solution) using Ni based catalysts supported on sepiolite without the external addition of hydrogen.

1. Metallic Zn was used to produce a redox reaction involving the oxidation of metallic Zn to ZnO for in situ hydrogen production throughout the water splitting reaction, instead of using high pressure molecular hydrogen to carry out the hydrogenation of LA. In this case, it was observed that Zn reacts with water at only 30 °C, yielding H_2 .

Conclusions

2. High yields to valerolactone were obtained using Ni/sepiolite catalysts synthesized by different preparation procedures. Catalysts containing 1-5 wt.% Ni led to the highest valerolactone production and those with 1 and 2 wt.% Ni are those which exhibit the higher productivity per Ni site.
3. The optimal performance of catalysts depends on the Ni-loading and on the preparation method and is related to the interaction with the sepiolite support which leads to small Ni nanoparticles.
4. The most active catalyst was that prepared by precipitation, achieving high nickel dispersion so that more than 80 % of the nickel particles detected are smaller than 4 nm and were homogeneously distributed on the external surface of the support. With this catalyst (2Ni/Sep-p) a yield to GVL of 30.9 % was achieved. Moreover, the catalysts prepared by impregnation with acid oxalic and supported on treated sepiolite (2Ni/SepB-ox) also exhibited a high yield to GVL (33.3 %) probably due to the same properties than before (its low nanoparticles size and their good dispersion on the support).
5. The presence of very small Ni nanoparticles finely dispersed on the sepiolite support seems to be the key parameter leading to remarkable productivities per Ni site.
6. The role of production of hydrogen in situ is very important to produce GVL with high yields, because marginal GVL yield is achieved when gas phase hydrogen at atmospheric pressure is used in the reaction media.

Apart from levulinic acid (LA), methyl levulinate (ML) and ethyl levulinate (EL) were used as substrates to produce GVL using the Ni-based catalysts synthesized by different preparation procedures.

1. The most efficient catalyst was that prepared by a simple precipitation method. This catalyst delivered the highest yields to γ -valerolactone regardless of the substrate used. The optimal performance achieved by the catalyst prepared by precipitation was related to the formation of nickel particles with small size.
2. Interestingly, the reaction conditions highly influence the reactivity of the substrates: using water and Zn as hydrogen donor, the highest γ -valerolactone yield was obtained from levulinic acid (levulinic acid > methyl levulinate > ethyl levulinate) whilst using 2-propanol as hydrogen donor, the highest yield was obtained with levulinates (ethyl levulinate > methyl levulinate > levulinic acid). The different reaction mechanism

Conclusions

explains this distinct catalytic behaviour. When water is used as solvent, LA is transformed directly into GVL, but ML and EL have to be firstly transformed into LA and later into GVL, which makes the production of GVL slower and requires long reaction times. If 2-propanol is used as solvent, ML and EL are hydrogenated into methyl or ethyl 4-hydroxypentanoate, respectively, and later into GVL. But when LA is used with 2-propanol, firstly is transformed into isopropyl levulinate (IPL), which is stable into 2-propanol and its transformation into GVL is really difficult. Finally, the use of pressurized hydrogen (30 bar) demonstrated to be a poor alternative (yields lower than 5%).

3. Ni/sepiolite catalyst synthesized by precipitation was used to compare its catalytic performance with two benchmark catalysts of ruthenium (supported on γ -alumina or sepiolite). For this comparative study, different hydrogen sources with levulinic acid and its esters, methyl levulinate and ethyl levulinate were employed. It was observed that none of these catalysts can be considered as optimal for production of γ -valerolactone since the catalytic performance depends on both the substrate employed and the reaction media.
4. Using pressurized hydrogen ruthenium supported on sepiolite led to the highest lactone yield from levulinic acid. However, ruthenium on alumina presented the highest GVL formation from both methyl and ethyl levulinate. The hydrolysis step seems to be favoured in supports like alumina which is more acid than the sepiolite support. With pressurized hydrogen, the γ -valerolactone formation using the Ni-catalyst was very low for all the substrates. Then, the capacity of Ni-sites for the hydrogenation using molecular hydrogen is very low.
5. Significantly, the lack of stability of the Ni-catalyst during the reaction with Zn, with the subsequent formation of a Zn-silicate phase, promotes the formation of γ -valerolactone. In fact, this Zn-silicate phase has been shown as reasonably active for γ -valerolactone production using pressurized hydrogen in the transformation of levulinic acid.
6. The use of 2-propanol led to negligible formations of GVL from levulinic acid regardless of the catalyst employed. However, using the esters the production of the lactone was remarkable, the Ni-catalyst achieving the highest yields to GVL, higher than with ruthenium. The different mechanism of the reaction and the distinct characteristics of nickel and ruthenium sites could explain this behaviour. This is due to the higher oxophilicity of the Ru than Ni. Moreover, the electronic structure of the Ni makes it more selective in the decomposition of 2-propanol than Ru nanoparticles.

Conclusions

7. Overall, the preferred reaction media using Ni-catalyst is 2-propanol whereas pressurized hydrogen is the best alternative for Ru-catalysts. In both cases, a reasonable stability after 3 cycles has been observed. Finally, we want to note that the use of Zn in an aqueous medium is not an appropriate option due to the lack of a stable behaviour since metallic Zn either oxidizes into ZnO or reacts with the sepiolite.

5.2. Conclusions of production of γ -valerolactone from furfural.

The production of valerolactone (GVL) from furfural (FF) was studied using Zr and Sn based catalysts and using different materials as supports.

Firstly, Zr supported on silica spheres were synthesized using different Zr-loading. Silica spheres were studied since it had not been previously used as a support for Zr for the furfural transformation and present a high surface area that can facilitate a good dispersion of Zr on its surface. Moreover, the synthesis of this silica is not highly complex.

1. All these Zr supported on silica spheres catalysts showed high efficiency in the transformation of furfural into γ -valerolactone, in spite of the fact that pure ZrO_2 or Zr-free silica spheres do not yield γ -valerolactone in the conditions tested. 2-propanol was a very efficient hydrogen source and solvent to produce high yields to GVL
2. The optimal catalyst presents a Zr loading of ca. 7 wt.%, showing slightly higher γ -valerolactone formation than a similar catalyst using dealuminated Y zeolite as a support and remarkably higher than using a conventional amorphous silica support.
3. The furfural transformation into γ -valerolactone involves reactions in cascade that require both Brønsted and Lewis acid sites, being Brønsted acid sites essential to transform furfuryl alcohol and furfuryl ether into isopropyl levulinate whereas Lewis acid sites are essential to obtain a good hydrogenation process to γ -valerolactone. The formation of Brønsted acid sites in these catalysts on pure silica has been related to the simultaneous presence of Lewis acid sites from zirconia and surface –OH groups of the support.
4. Interestingly, the Zr-loading has to be controlled to maximize the γ -valerolactone formation. Then, the amount of Zr does not have to be very low, since it results in low concentrations of Brønsted acid sites, but neither too high, since unselective bulk ZrO_2

Conclusions

is formed. Therefore, an optimal value of 0.04-0.08 was found to be the most promising to maximize the GVL formation.

On the other hand, sepiolite was used as a support for Zr. Sepiolite was selected as it is a cheap material directly obtained from a quarry.

1. All the Zr/Sep catalysts showed high yields to GVL, in spite of the fact that pure bulk ZrO_2 or pure sepiolite were unable to produce γ -valerolactone. Thus, sepiolite can be used as an effective support for the development of catalysts, which produce high yields to γ -valerolactone without the necessity of using more complex materials such as zeolites.
2. The optimal catalysts are those in which the Zr-support interaction is maximized, whereas the formation of bulk ZrO_2 must be avoided. The best results are achieved by catalysts with an intermediate Zr-content (between 9 and 17 wt.% ZrO_2). Catalysts with ZrO_2 loadings higher than the theoretical monolayer are not suitable as they tend to form ZrO_2 aggregates.
3. The presence of Lewis acid sites is paramount for this reaction to take place selectively whereas low concentrations of Brønsted as well as basic sites can play a positive role. Interestingly, the optimal catalyst has been shown as highly stable keeping the same results after at least three catalytic runs. The high dispersion of Zr on the support in the optimal Zr/Sepiolite catalyst mitigates the Zr loading, this resulting in a highly stable catalytic behavior.

Finally, other metals apart from Zr were investigated to synthesized catalysts, which could produce high yields to GVL. Among the various metals tested, Zr and Sn showed the best performance. For this study the support selected was a dealuminated Y zeolite. Monometallic Sn or Zr catalysts as well as bimetallic Sn:Zr catalysts were tested for the FF to GVL transformation.

1. The bimetallic Sn:Zr catalysts showed higher yields to GVL from FF than any of the monometallic Sn or Zr catalysts. The bimetallic catalysts which achieved the highest yield to GVL was synthesized with a Sn:Zr atomic relation of 1. This catalyst presented the metallic nanoparticles well distributed on the support with no apparent agglomerations. Moreover, it presented the highest proportion of Brønsted acid sites

Conclusions

- (BAS) respected to Lewis acid sites (LAS) of all the catalysts tested (relation BAS/LAS of 0.187).
2. Experiments at different reaction times were taken to observe the improvement of the catalytic activity when the bimetallic catalyst was used instead of monometallic catalysts. After one hour of reaction at 180 °C the bimetallic catalyst achieved a yield to GVL close to 80 %. In contrast, using monometallic catalysts the yield to GVL did not exceed 40 %.
 3. The evolution of the yields to the different reaction products, when different reaction times were used, confirmed the proposed reaction mechanism which involves reactions in cascade to produce GVL from FF.
 4. The influence of the reaction temperature was determined by different experiments at 120, 150 and 180 °C. It was detected a strong influence of the reaction time and reaction temperature in the production of GVL. Long reaction times and high temperatures are necessary to produce the reactions involved in the formation of GVL (such as ring opening of FE, hydrogenation and cyclation reactions).
 5. Experiments with pyridine and 2,6-dimethyl-pyridine confirmed that BAS and LAS are necessary to produce GVL from FF. This BAS/LAS ratio can be modified depending on the metals and their amount added to the support.
 6. The recyclability tests showed that the production of GVL can be maintained after at least 3 cycles of reaction. The low extent of Sn:Zr leaching after reaction can explain this stable behaviour.

5.3. Conclusions of production of γ -valerolactone from sugars.

1. Finally, experiments using sugars as reactants were undertaken in order to form GVL. Regardless of the catalyst tested, the molecule used as a substrate (glucose, fructose or xylose) or the reaction conditions low yields to GVL were obtained. Overall, the selectivity to GVL reached was very low due to the formation of many by-products, especially that of humines (dark solid). Therefore, the one-pot conversion of sugar molecules into GVL does not seem to be a promising alternative.

6. APÉNDICES

6.1. Apéndice 1:Tablas

Capítulo 1. Introducción

Tabla 1.1. Consumo de energía primaria en España. [Fuente: CORES, 2007; CORES, 2015; CORES, 2021].....	21
Tabla 1.2. Rendimientos a GVL a partir de LA.....	44
Tabla 1.3. Información sobre procesos catalíticos para la síntesis de GVL a partir de AL.	50
Tabla 1.4. Conversión de FF a GVL en una sola etapa.....	59
Tabla 1.5. Conversión de xilosa en GVL en una sola etapa.....	62
Tabla 1.6. Conversión de azúcares en GVL en un solo paso.	66

Capítulo 3. Experimental

Tabla 3.1. Técnicas de caracterizaciones utilizadas para los catalizadores sintetizados.	105
---	-----

Capítulo 4. Resultados y discusión

Tabla 4.1. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.....	134
Tabla 4.2. Propiedades texturales de los catalizadores de Ni soportados en diferentes materiales.....	137
Tabla 4.3. Rendimiento a GVL (%) a partir de LA y productividad (mmol GVL/g catalizador/h y mmol GVL/g Ni/h) usando los catalizadores de Ni usando diferentes soportes y fuentes de hidrógeno.....	142
Tabla 4.4. Intensidad relativa de los picos más intensos del DRX de Zn, ZnO y Zn ₂ SiO ₄ en muestras usadas en reacción.....	146
Tabla 4.5. Resumen de los catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita y sintetizados.	150
Tabla 4.6. Características físico-químicas de los catalizadores de Ni/Sepiolita sintetizados mediante diferentes métodos de preparación.....	151
Tabla 4.7. Resultados catalíticos conversión de LA a GVL a bajas temperaturas.....	161
Tabla 4.8. Resultados catalíticos de catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita y sintetizados mediante diferentes métodos de preparación ^a	162
Tabla 4.9. Resumen de las medidas d(hkl) de catalizador 2Ni/Sep-ox y Zn usados en reacción en comparación con datos citados en la base de datos JCPDS: filas corresponden al Zn hexagonal y al ZnO hexagonal, respectivamente.....	166
Tabla 4.10. Influencia del tiempo de reacción en el rendimiento de 2Ni/sep-ox.....	169
Tabla 4.11. Catalizadores utilizados en la conversión de alquil levulinatos en GVL.....	170
Tabla 4.12. Conversión de ácido levulínico (LA), metil levulinato (ML) o etil levulinato (EL) en γ -valerolactone (GVL) usando 2-propanol como medio de reacción y como donador de hidrógeno con catalizadores de Ni/Sepiolita a 180 °C. ^a	172

Tabla 4.13. Conversión de ácido levulínico (LA), metil levulinato (ML) o etil levulinato (EL) en γ -valerolactone (GVL) usando el catalizador 2Ni/Sep-p a 180 °C en un medio acuoso con hidrógeno presurizado. ^a	174
Tabla 4.14. Resultados catalíticos en la transformación de ácido levulínico (LA), metil levulinato (ML) y etil levulinato (EL) en γ -valerolactone (GVL) usando el catalizador 2Ni/Sep-p a 180 °C en medio acuoso con la adición de Zn. ^a	175
Tabla 4.15. Influencia de la cantidad de catalizador 2Ni/Sep-p y Zn en el rendimiento a GVL usando ML como sustrato.....	178
Tabla 4.16. Características físico-químicas de los catalizadores de Ru sintetizados.....	179
Tabla 4.17. Energías de ligadura de los análisis de XPS experimentales (eV) para las diferentes muestras de Ru.....	181
Tabla 4.18. Influencia de la fuente de hidrógeno y del catalizador utilizados en el rendimiento a γ -valerolactone (GVL) a partir de ácido levulínico (LA), metil levulinato (ML) y etil levulinato (EL). ^a	183
Tabla 4.19. Mejores catalizadores dependiendo del sustrato y de las condiciones de reacción para la producción de GVL.	189
Tabla 4.20. Catalizadores utilizados en la conversión de FF a GVL.....	191
Tabla 4.21. Catalizadores sintetizados y sus áreas superficiales.	192
Tabla 4.22. Acidez obtenida del TPD- NH ₃ de los catalizadores y el ratio BAS/LAS calculado con el análisis FTIR-piridina.....	200
Tabla 4.23. Resultados catalíticos de la conversión de furfural en GVL en una sola etapa utilizando catalizadores de ZrO ₂ soportados sobre SiSPH. ^a	201
Tabla 4.24. Resultados catalíticos de la conversión de furfural en GVL usando 8ZrO ₂ /SiSPH a diferentes tiempos de reacción.	203
Tabla 4.25. Resultados catalíticos de la conversión de FF usando 8ZrO ₂ /SiSPH a diferentes tiempos de reacción con y sin la adición de agua.....	206
Tabla 4.26. Resultados catalíticos para la conversión de FF a GVL en una sola etapa usando 8ZrO ₂ /SiSPH y variando el disolvente utilizado. ^a	207
Tabla 4.27. Rendimiento a GVL a partir de FF usando tres soportes diferentes: SiSPH, sílice comercial y zeolita Y desaluminizada (HY-15).....	208
Tabla 4.28. Catalizadores utilizados en la conversión de FF a GVL.....	209
Tabla 4.29. Propiedades físicoquímicas de los catalizadores, la sepiolita y el ZrO ₂ puro.	210
Tabla 4.30. Energías de ligadura (EL) del análisis de XPS para los catalizadores de xZrO ₂ /Sep analizados.....	220
Tabla 4.31. Conversión de furfural y rendimiento a productos usando catalizadores basados en Zr, sepiolita y ZrO ₂ puro. GVL: valerolactona; IPL: isopropil levulinato; FAL: furfuril alcohol; FE: furfuril éter.....	221
Tabla 4.32. Conversión de diferentes compuestos derivados de biomasa en GVL utilizando 9ZrO ₂ /Sep como catalizador y 2-propanol como donante de hidrógeno y disolvente.....	228
Tabla 4.33. Nomenclatura de los catalizadores de Sn y Zr sintetizados	232
Tabla 4.34. Características físico-químicas de los catalizadores basados en Zr y Sn sintetizados.	232
Tabla 4.35. Tamaños de cristal de las nanopartículas de ZrO ₂ en los diferentes catalizadores sintetizados.	237

Tabla 4.36. Tamaños de cristal de las nanopartículas de SnO ₂ en los diferentes catalizadores sintetizados	238
Tabla 4.37. Acidez obtenida mediante adsorción de piridina y relación BAS/LAS.....	244
Tabla 4.38. Producción de GVL a partir de ácido levulínico (LA), metil levulinato (ML) y etil levulinato (EL).....	251
Tabla 4.39. Resultados del rendimiento a GVL en la conversión de diferentes azúcares en GVL en una sola etapa utilizando el catalizador Sn:Zr/HY-15-5-(1:1).	255
Tabla 4.40. Resultados del rendimiento a GVL en la conversión de diferentes azúcares en GVL en una sola etapa utilizando el catalizador 9ZrO ₂ /Sep.	256
Tabla 4.41. Resultados del rendimiento a GVL en la conversión de diferentes azúcares en GVL en una sola etapa utilizando el catalizador Sn:Zr/HY-15-5-(1:1) con 2-propanol e hidrógeno presurizado.....	259
Tabla 4.42. Resultados del rendimiento a GVL en la conversión de diferentes azúcares en GVL en una sola etapa utilizando el catalizador Sn:Zr/HY-15-5-(1:1).	259
Tabla 4.43. Resultados del rendimiento a GVL en la conversión de diferentes azúcares en GVL en una sola etapa utilizando el catalizador 9ZrO ₂ /Sep.	260

6.2. Apéndice 2: Figuras

Capítulo 1. Introducción

Figura 1.1. Procedencia de la electricidad producida en España en los años 2015 y 2021.	22
Figura 1.2. Tipos de biomasa.....	24
Figura 1.3. Ciclo de la producción de energía a partir de biomasa lignocelulósica.	25
Figura 1.4. Composición de la biomasa lignocelulósica	27
Figura 1.5. Esquema de los procesos de tratamiento de biomasa lignocelulósica para la obtención de productos de interés [Chavez-Sifontes, 2019; Alonso et al., 2010].....	30
Figura 1.6. Esquema del procesamiento de biomasa realizado en una biorefinería [Chavez-Sifontes, 2019; Xing et al 2010].....	32
Figura 1.7. Esquema conversión de glucosa y xilosa en valerolactona.....	35
Figura 1.8. Productos de interés producidos a partir de GVL.	38
Figura 1.9. Esquema de transformación de ácido levulínico en valerolactona	41
Figura 1.10. Formación de alquil levulinato por esterificación del ácido levulínico con un alcohol.....	46
Figura 1.11. Esquema de transformación de alquil levulinato a γ -valerolactona.....	47
Figura 1.12. Esquema de transformación de furfural a γ -valerolactona.	53
Figura 1.13. Esquema de un ácido y base de Brønsted (A) y ácido y base de Lewis (B).	55
Figura 1.14. Centros ácidos de Brønsted (BAS) y centros ácidos de Lewis (LAS) en las zeolitas	56
Figura 1.15. Esquema de la conversión de xilosa en GVL a través de reacciones en cascada.	60
Figura 1.16. Conversión de glucosa en γ -valerolactona.....	63
Figura 1.17. Conversión de glucosa a furfural.....	63

Capítulo 2: Objetivos

Figura 2.1. Esquema de la presente tesis.....	90
Figura 2.2. Esquema del capítulo 4 de resultados de la presente tesis.	91
Figura 2.3. Representación más ajustada de las etapas que tienen lugar para la obtención de valerolactona a partir de diferentes sustratos.....	92

Capítulo 3. Experimental

Figura 3.1. Clasificación IUPAC de isothermas de adsorción para el equilibrio gas-sólido [Donohue & Aranovich, 1998].....	107
Figura 3.2. Representación esquemática del fenómeno de difracción.....	110
Figura 3.3. Representación esquemática del efecto fotoeléctrico en el electrón 1s.....	111
Figura 3.4. Esquema del reactor donde se llevó a cabo la reacción de conversión de LA en GVL.	119
Figura 3.5. Esquema del matraz donde se llevó a cabo la reacción de conversión de LA en GVL.	120
Figura 3.6. Programa de temperaturas para el ciclo cromatográfico en reacciones con LA como sustrato.	124
Figura 3.7. Programa de temperaturas para el ciclo cromatográfico en reacciones con ML, EL y FF como sustrato.....	125

Capítulo 4. Resultados y discusión

Figura 4.1. Esquema del presente capítulo de resultados.	131
Figura 4.2. Esquema del presente capítulo de resultados de forma realista según los mecanismos de reacción para la producción de γ -valerolactona.....	131
Figura 4.3. Representación esquemática de la estructura de la sepiolite (A) antes y (B) después de un tratamiento termal.....	134
Figura 4.4. Patrones de difracción de rayos X de los precursores de NiO (A) y de los catalizadores finales (B) y los soportes (Sep, SepB y Atap). Símbolos: (●) sepiolita, (o) sepiolita-deshidratada, (□) atapulguita, (▪) atapulguita- deshidratada, (▲) cuarzo. – NiO, -- Ni.	136
Figura 4.5. Gráficas de las isothermas de N ₂ para los catalizadores de Ni al 2 % en masa soportados sobre diferentes materiales (A) y la distribución de tamaño de poro (B).	138
Figura 4.6. Imágenes representativas de HRTEM de los catalizadores (A) 2Ni/Sep, (B) 2Ni/SepB y (C) 2Ni/Atap, y (D) distribución del tamaño de partícula de Ni en esos catalizadores.	138
Figura 4.7. Influencia de la carga de Ni en catalizadores de Ni/Atapulguita-ox (A) en la conversión de LA a GVL y (B) en la productividad de GVL por masa de catalizador (●) y por masa de Ni (■). Condiciones de reacción: T= 180 °C, 3,5 mL agua, 1,24 mmol de LA y 175 mg de catalizador.....	140

Figura 4.8. Compuestos detectados como subproductos de reacción en la hidrogenación de LA a GVL a 180 y 120 °C.	141
Figura 4.9. Producción de GVL a partir de LA cuando se usa (A) Zn para producir hidrógeno a partir del agua o (B) ácido fórmico como fuente de hidrógeno.	143
Figura 4.10. Patrones de DRX de 2Ni/SepB-ox (A) y 2Ni/Atap-ox (B): frescos, después de ser usados en reacción a 120 °C con Zn y después de ser usados a 180 °C con Zn. Por comparación el patrón DRX de Zn usado a 180 °C ha sido incluido. Símbolos: (■) Zn ⁰ , (●) ZnO, (▲) Zn ₂ SiO ₄	145
Figura 4.11. Imágenes de TEM (a, b) y HRTEM (c) de 2Ni/SepB-ox con Zn usado en reacción a 120 °C.	147
Figura 4.12. Efecto del tiempo de reacción en el rendimiento a GVL (■) usando 2Ni/Atap-ox + Zn a 120 °C (A) con sus correspondientes patrones de DRX tras ser usados en reacción (B). Símbolos: (■) Zn ⁰ , (●) ZnO, (▲) Zn ₂ SiO ₄	147
Figura 4.13. Reacción de hidrogenación del LA para formar GVL usando la reacción de Zn con agua para producir H ₂ y usando un catalizador de Ni soportado sobre sepiolita.....	149
Figura 4.14. Patrones de las isothermas para sepiolita y catalizadores de Ni/Sepiolita (A), catalizadores con un 2 % en masa de Ni preparados mediante diferentes métodos de síntesis (B), distribuciones de tamaño de poro (C, D).....	152
Figura 4.15. Patrones de DRX de los precursores NiO/Sepiolita (A) y de los catalizadores finales reducidos de Ni/Sepiolita (B) preparados por el método de impregnación usando etanol y ácido oxálico y de los catalizadores de 2NiO/Sepiolita (C) y de los catalizadores finales reducidos de 2Ni/Sepiolita (D) preparados mediante diferentes métodos de síntesis.	154
Figura 4.16. Imágenes realizadas por TEM de catalizadores de Ni/Sepiolita preparados bajo el método de impregnación con etanol y ácido oxálico.	156
Figura 4.17. Imágenes representativas HRTEM a) 2Ni/sep-ox, b) 2Ni/sep-p, c) 2Ni/sep-u y d) 2Ni/sep-a.	157
Figura 4.18. Histograma que muestra la distribución del tamaño de partícula de Ni de los catalizadores Ni/Sepiolita preparados mediante el método de impregnación con etanol y ácido oxálico (A), precipitación y deposición de urea (B) y por el método de APTES (C). Símbolos en A: (■) 2Ni/sep-ox, (●) 5Ni/sep-ox, (▲) 10Ni/sep-ox. Símbolos en B: (■) 2Ni/sep-ox, (●) 2Ni/sep-p, (▲) 2Ni/sep-u. Símbolos en C: (■) fibras de sepiolita en método APTES y (■) agregados.....	158
Figura 4.19. Matraz usado como reactor para llevar a cabo la reacción a 30 °C.....	159
Figura 4.20. GC-MS de un análisis representativo mostrando el sustrato (LA) y el principal producto de reacción (GVL).	163
Figura 4.21. GC-MS del análisis representativo entre los minutos 8,5 y 16 minutos para identificar los principales subproductos de reacción.....	163
Figura 4.22. Ensayos de estabilidad del 2Ni/Sep-ox y Zn a 30 °C. Símbolos: Productividad a GVL en molGVL/kg _{cat} /h (■), rendimiento a GVL (●), peso del sólido usado en la reacción (2Ni/Sep-ox + Zn) en g (▲). Condiciones de reacción: 30 °C; 2 h; 3.5 mL de agua y 1.24 mmol de LA.....	164
Figura 4.23. Efecto de la cantidad de Zn añadida en el rendimiento a GVL. Condiciones de reacción: 30 °C; 2 h; 3.5 mL de agua y 1.24 mmol de LA y cantidades de Zn entre 0 y 285 mg.	165
Figura 4.24. Imágenes de TEM DE 2Ni/Sep-ox + Zn después de ser usados a diferentes magnificaciones. Vista general (a) imagen enfocada en una partícula rica en Zn (b) y una imagen enfocada en las fibras de sepiolita (c). El patrón SAED de (b) incluido.....	166

Figura 4.25. Esquema de los diferentes experimentos realizados con el catalizador de 2Ni/Sep-ox para comprobar el efecto de la producción de hidrógeno in situ para la hidrogenación del LA.....	168
Figura 4.26. Esquema de la transformación de LA y ML en GVL usando 2-propanol como disolvente y como donador de hidrógeno. *En el caso del esquema de la transformación de EL en GVL, es análogo al del caso del ML pero liberando etanol en lugar de metanol y produciendo etil 4-hidroxipentanoato como compuesto intermedio.....	171
Figura 4.27. Influencia del tamaño de particular en la actividad catalítica normalizada por carga de Ni: (A) Ácido levulínico, (B) metil levulinato, (C) etil levulinato. Nota: condiciones de reacción iguales a la tabla anterior. Actividad por carga de Ni como $\text{mmol}_{\text{sustrato}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$	173
Figura 4.28. Rendimiento a GVL usando los catalizadores de Ni sintetizados mediante diferentes métodos de síntesis. Condiciones de reacción: 180 °C, 2 h, 3.5 mL de agua y 1.24 mmol de LA.	175
Figura 4.29. Influencia del tiempo de reacción en la conversión de sustrato (símbolos abiertos) y en el rendimiento a γ -valerolactona (símbolos rellenos) usando el catalizador 2Ni/Sep-p en 2-propanol (A) o empleando Zn y agua (B). Símbolos: desde ácido levulínico (■,□), desde metil levulinato (●,○), y desde etil levulinato(▲,Δ). Figura 29C compara los rendimientos a GVL tras 2 horas de reacción usando 2-propanol (barras grises), H ₂ presurizado (30 bar) (barras blancas) o Zn y agua (barras rojas). Condiciones de reacción: en A 2-propanol (3.5 mL), LA, ML o EL (1.24 mmol), temperatura de reacción (180 °C) y tiempo de reacción (2 h). En B agua (3.5 mL), LA o ML o EL (1.24 mmol), catalizador (175 mg), Zn (171.6 mg) y temperatura de reacción (180 °C).	176
Figura 4.30. Transformación catalítica de LA, ML o EL en GVL usando agua como un disolvente y Zn como productor de hidrógeno a partir de agua.	177
Figura 4.31. Imágenes TEM y patrones de DRX del Catalizador 2Ru/Sep. Nota: (▪) Reflexiones del Ru metálico.....	179
Figura 4.32. Patrones de DRX de los catalizadores de Ru frescos y usados en la conversión de LA (tiempo de reacción de 2 horas).	180
Figura 4.33. Estudio de XPS de los catalizadores de Ni y Ru. (A) Espectros XPS a nivel de núcleo de Ni 2p _{3/2} para 2Ni/Sep-ox y 2Ni/Sep-p. (B) Espectros XPS a nivel de núcleo de Ru 3d para 2Ru/al y 2Ru/Sep.....	181
Figura 4.34. Influencia del sustrato y de las condiciones de reacción en la transformación de GVL a partir de ácido levulínico (LA), metil levulinato (ML) y etil levulinato (EL). (A) 2-propanol, (B) H ₂ presurizado (30 bares). EN ambos casos tras 2 horas de reacción. Catalizadores 2Ni/Sep-p (■), 2Ru/sep (●) y 2Ru/Al (○). Condiciones de reacción: en A 2-propanol (3.5 mL), LA, ML o EL (1.24 mmol), temperatura de reacción (180 °C) y tiempo de reacción (2 h). En B agua (3.5 mL), LA o ML o EL (1.24 mmol), catalizador (175 mg), H ₂ (30 bares) y temperatura de reacción (180 °C).	184
Figura 4.35. Perfiles NH ₃ -TPD para los soportes de alúmina (verde) y sepiolita (negro) y para los catalizadores 2Ru/Al (azul) y 2Ru/Sep (rojo).	186
Figura 4.36. Imágenes de TEM de 2Ni/Sep-p tras ser usados a 180 °C con Zn y agua (a), tras ser usados en 2-isopropanol durante 2 horas (b) y patrones de DRX de 2Ni/Sep-p tras ser usados en diferentes condiciones de reacción en la transformación de LA (c). Fases cristalinas: (▪) Zn, (●) ZnO, (▲) Zn ₂ SiO ₄	187

Figura 4.37. Rendimiento a GVL tras varios ciclos. A) Transformación de ácido levulínico con el catalizador 2Ru/Sep usando hidrógeno presurizado (30 bares) en agua, B) transformación de etil levulinato con el catalizador 2Ni/Sep-p en 2-propanol. Condiciones de reacción: temperatura de reacción: 3.5 mL de disolvente, 1.24 mmol de sustrato, 180 °C, 4 horas de reacción, 175 mg de catalizador. 189

Figura 4.38. Patrones de DRX de los catalizadores de Zr/SiSPH con diferentes cantidades de Zr. 193

Figura 4.39. Espectros de absorbancia UV-vis de los catalizadores ZrO₂/SiSPH con diferentes cantidades de Zr. 194

Figura 4.40. Imágenes de TEM de SiSPH (a), 4ZrO₂/SiSPH (b), 8ZrO₂/SiSPH (c), 20ZrO₂/SiSPH (d). 195

Figura 4.41. análisis FTIR de SPH, los catalizadores de Zr y ZrO₂ puro. 196

Figura 4.42. Perfiles de NH₃-TPD del soporte SiSPH, 4ZrO₂/SiSPH, 8ZrO₂/SiSPH, 12ZrO₂/SiSPH, 20ZrO₂/SiSPH y ZrO₂ puro. 197

Figura 4.43. Espectro FTIR de piridina adsorbida a diferentes temperaturas sobre (A) 8ZrO₂/SiSPH (B) 12ZrO₂/SiSPH (C) 20ZrO₂/SiSPH y (D) ZrO₂. 199

Figura 4.44. Rendimientos a GVL (A) y a productos (B) en la transformación de FF a GVL usando catalizadores de Zr soportado sobre esferas silíceas (xZrO₂/SiSPH). También se incluyen los resultados correspondientes al ZrO₂ puro y el soporte SiSPH. Condiciones de reacción: 5 mL de 2-propanol, 0.25 mmol de FF, 0.2 g de catalizador, 180 °C, 5 h. 201

Figura 4.45. Rendimiento a productos (%) a diferentes tiempos con el catalizador 8ZrO₂/SiSPH. Condiciones de reacción: 5 mL de 2-propanol; 0,25 mM de FF; 0,2 g de catalizador, temperatura de reacción: 180 °C. 202

Figura 4.46. Cinética de reacción para la conversión de FF a GVL, con los diferentes intermedios de reacción (FF: furfural, FAL: furfural alcohol, IPL: isopropil levulinato, IHP: isopropil 4-hidroxi-pentanoato, GVL: γ-valerolactona). 204

Figura 4.47. Mecanismo de reacción propuesto para la conversión de FF en GVL en una sola etapa usando catalizadores de ZrO₂/SiSPH. (FF: furfural, FAL: furfural alcohol, IPL: isopropil levulinato, IHP: isopropil 4-hidroxi-pentanoato, GVL: γ-valerolactona). 205

Figura 4.48. Estudio de la reproducibilidad de los ensayos (A) y de la estabilidad (B) del catalizador 8ZrO₂/SiSPH. Condiciones de reacción: 5 mL de 2-propanol, 0.25 mmol de FF, 0.2 g de catalizador, 180 °C y 5 horas. 208

Figura 4.49. Perfiles NH₃-TPD de los catalizadores xZrO₂/Sep, ZrO₂ puro y sepiolita. 211

Figura 4.50. Perfiles CO₂-TPD de catalizadores y el ZrO₂ puro (A) y de la sepiolita y la sepiolita calcinada (B). 212

Figura 4.51. Espectros FTIR de piridina adsorbida a diferentes temperaturas sobre (A) 2.5ZrO₂/Sep, (B) 9ZrO₂/Sep, (C) 29ZrO₂/Sep y (D) ZrO₂. L: centros ácidos de Lewis y B: centros ácidos de Brønsted. 213

Figura 4.52. patrones DRX de la sepiolita, la sepiolita calcinada, los catalizadores y ZrO₂. 214

Figura 4.53. Espectros FTIR de los catalizadores, la sepiolita y el ZrO₂ puro. 215

Figura 4.54. Espectro UV-vis de los catalizadores Zr/Sep comparados con la sepiolita y el ZrO₂ puro. 216

Figura 4.55. Imágenes de TEM del ZrO₂ (a, b), de los catalizadores 2.5ZrO₂/Sep (c), 9ZrO₂/Sep (d) y 29ZrO₂/Sep (e, f). 218

Figura 4.56. Estudio de XPS de los catalizadores de xZrO₂/Sep. 219

Figura 4.57. Energías de ligadura (EL) del análisis de XPS para los catalizadores de xZrO ₂ /Sep analizados.....	220
Figura 4.58. Rendimiento a GVL (A) y selectividad a productos (B) a partir de FF con sepiolita, ZrO ₂ puro y diferentes catalizadores. Condiciones de reacción: 0.25 mmol de FF en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, durante 5 horas a 180 °C. γ -valerolactona (GVL); isopropil levulinato (IPL); furfural alcohol (FAL); furfural éter (FE); ácido levulínico (LA).	222
Figura 4.59. Conversión de furfural y porcentaje molar de los diferentes productos de reacción usando 9ZrO ₂ /Sep. Condiciones de reacción: 0,25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0,2 g de catalizador, a 180 °C. γ -valerolactona (GVL, ■); isopropil levulinato (IPL, ●); furfural alcohol (FAL, ▲); furfural eter (FE, ▼) y otros productos (◆).	224
Figura 4.60. GC-MS de un análisis representativo para identificar los productos de reacción usando 9ZrO ₂ /Sep tras 5 horas de reacción a 180 °C.	225
Figura 4.61. GC-MS de un análisis representativo para identificar los productos de reacción usando 9ZrO ₂ /Sep tras 1 hora de reacción a 180 °C.	225
Figura 4.62. Transformación de FF en GVL por hidrogenación. GVL: γ -valerolactona; IPL: isopropil levulinato; FE: furfural éter; FAL: furfural alcohol; LA: ácido levulínico; BAS: centros ácidos de Brønsted; LAS: centros ácidos de Lewis; BS: centros básicos.	226
Figura 4.63. Ensayo de reciclaje de 9ZrO ₂ /Sep en la producción de GVL a partir de FF con 2-propanol como fuente de hidrógeno. Condiciones de reacción: 0.25 mmol de FF en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, durante 5 horas a 180 °C.....	227
Figura 4.64. Rendimientos a GVL a partir de FF usando catalizadores con diferentes cantidades de Zr soportados sobre zeolita Y desaluminizada, así como el ZrO ₂ puro y el soporte desaluminizado (HY-15). Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 ° durante 5 horas.....	230
Figura 4.65. Rendimientos a GVL a partir de FF usando catalizadores basados en diferentes metales soportados sobre zeolita Y desaluminizada (HY-15) sintetizados por impregnación simple y con un ratio molar Si/Metal=5. *Catalizador de Sn sintetizado mediante impregnación con ácido oxálico en un ratio molar Sn:oxálico (1:3). Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 ° durante 5 horas.....	231
Figura 4.66. Patrones de isotermas de N ₂ para catalizadores basados en Sn y Zr, zeolita Y (HY-15) (A) y SnO ₂ y ZrO ₂ puros (B) y sus correspondientes distribuciones de poros (C, D).	233
Figura 4.67. Absorbance UV-vis spectra of Zr and Sn based catalysts.....	234
Figura 4.68. Espectros IR de los diferentes catalizadores bimetálicos sintetizados juntos con el soporte desaluminizado (HY-15) y los óxidos metálicos puros (SnO ₂ y ZrO ₂).....	235
Figura 4.69. Patrones de DRX de SnO ₂ , ZrO ₂ el soporte antes (Al-HY-15) y después del tratamiento (HY-15) y los catalizadores sintetizados.) Símbolos: (●) SnO ₂ , (■) ZrO ₂	237
Figura 4.70. Imágenes realizadas mediante TEM del soporte Al-HY-15 (A, B), HY-15 (C,D), SnO ₂ (E, F) y ZrO ₂ (G, H).....	239
Figura 4.71. Imágenes realizadas mediante TEM de los catalizadores Sn/HY-15-5 (A, B), Zr/HY-15-5 (C,D) y Sn:Zr/HY-15-5-(1:1) (E, F, G, H).....	240
Figura 4.72. Imágenes realizadas mediante TEM de los catalizadores Sn:Zr/HY-15-5-(1:9) (A, B) y Sn:Zr/HY-15-5-(9:1) (C,D).....	241
Figura 4.73. Acidez total obtenido por adsorción de piridina y tipos de centros (débiles, medios y fuertes) de los diferentes catalizadores soportados y de la zeolita antes (Al-HY-15) y después de ser tratada (HY-15).	243

Figura 4.74. Espectros de FTIR de adsorción de piridina a diferentes temperaturas sobre los diferentes catalizadores soportados y de la zeolita antes (Al-HY-15) y después de ser tratada (HY-15). L=centros ácidos de Lewis y B=centros ácidos de Brønsted. 243

Figura 4.75. Rendimiento a productos utilizando la zeolita Y antes (Al-HY-15) y después del tratamiento de desaluminización (HY-15), los óxidos metálicos ZrO₂ y SnO₂ además de un blanco de reacción (sin la adición de catalizador). Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 ° durante 3 horas..... 245

Figura 4.76. Rendimiento a GVL (a) y selectividad a productos (b) utilizando catalizadores a base de Sn, Zr y bimetalicos con diferentes relaciones molares Sn:Zr (9:1; 1:1; 1:9) soportados sobre zeolita Y desaluminada (HY-15) y un ratio Si/Metal=5. Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 ° durante 3 horas..... 245

Figura 4.77. Rendimiento a GVL de FF a diferentes tiempos utilizando catalizadores Sn/HY-15-5, Zr/HY-15-5 y Sn:Zr/HY-15-5-(1:1). Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador a 180 °. 246

Figura 4.78. Perfiles de reacción para la conversión en un recipiente de FF a GVL con (A) Sn/HY-15-5, (B) Zr/HY-15-5, (D) Sn:Zr/HY-15-5- (1:1). Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 °. b γ -valerolactona (GVL); isopropil levulinato (IPL); furfural alcohol (FAL); furfural éter (FE). 247

Figura 4.79. Conversión de furfural sobre Sn:Zr/HY-15-5-(1:1). Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 °C durante 1 hora. γ -valerolactona (GVL); isopropil levulinato (IPL); furfural alcohol (FAL); furfural éter (FE). 249

Figura 4.80. Conversión de furfural sobre Sn:Zr/HY-15-5-(1:1), añadiendo piridina (PYR) y 2,6-dimetil-piridina (DMPYR) para bloquear LAS y BAS, respectivamente. Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 °C durante 1 hora. γ -valerolactona (GVL); isopropil levulinato (IPL); furfural alcohol (FAL); furfural éter (FE). 250

Figura 4.81. Rendimiento a GVL de FF tras pruebas de reutilización sobre Sn:Zr/HY-15-5-(1:1). Condiciones de reacción: 0.25 mmol de furfural en 5 mL de 2-propanol, 0.2 g de catalizador, a 180 °C durante 3 horas. 251

Figura 4.82. Análisis de GC-MS de un análisis de conversión de xilosa en 2-propanol tras 48 horas de reacción a 180 °C usando el catalizador 6.4Zr/Beta. 256

Figura 4.83. Análisis de GC-MS de un análisis de conversión de xilosa en 2-propanol tras 24 horas de reacción a 180 °C usando el catalizador bimetalico Sn:Zr/HY-15-5-(1:1). 257

Figura 4.84. Análisis de GC-MS de un análisis de conversión de fructosa en 2-propanol tras 24 horas de reacción a 180 °C usando el catalizador bimetalico Sn:Zr/HY-15-5-(1:1). 258

Figura 4.85. Análisis de GC-MS de un análisis de conversión de fructosa en una mezcla de 2-propanol y agua 1:1 (v:v) tras 24 horas de reacción a 180 °C usando el catalizador bimetalico Sn:Zr/HY-15-5-(1:1). 260